

Chapitre 3 : Description des systèmes fermés de composition variable

Rappels :

- **2nd principe** $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{crée}$ avec $\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ $\Delta S = S_{ech} + S_{crée}$ avec $S_{ech} = \frac{Q}{T_{ext}}$ et $S_{crée} \geq 0$
- **Evolution spontanée d'un système isolé** $Q = 0 \Rightarrow S_{ech} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_{crée} \geq 0 \Rightarrow S \nearrow$

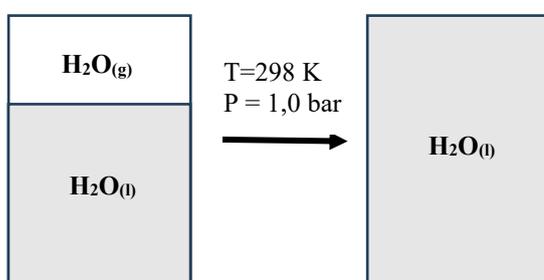
Tout système isolé évolue spontanément de manière à maximiser son entropie

- **Mais le seul système rigoureusement isolé est l'univers :** $\Delta S_{univers} = \Delta S_{système} + \Delta S_{environnement} > 0$

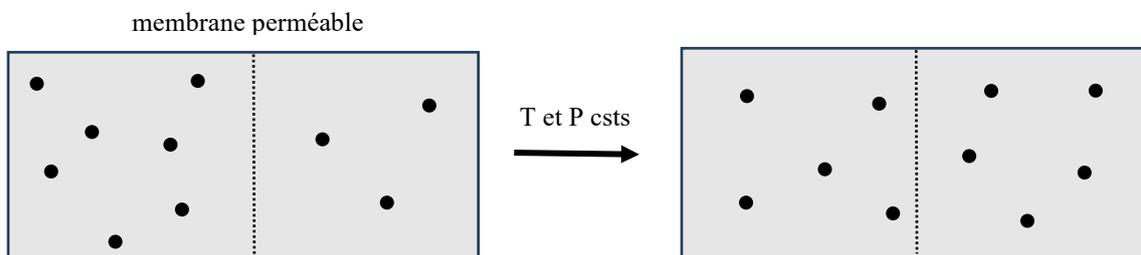
→ il s'avère infaisable en pratique d'utiliser l'entropie pour prédire l'évolution d'un système

Evolution spontanée de différents systèmes d'étude :

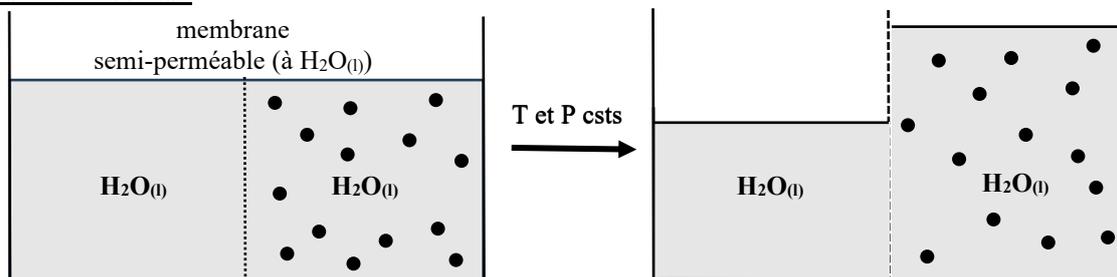
- **Corps pur polyphasé**



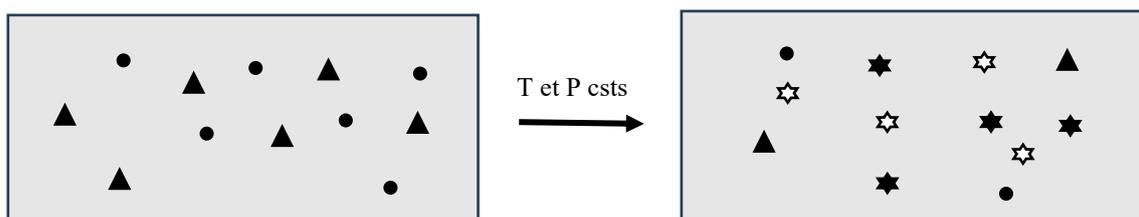
- **Transport de matière**



- **Phénomène d'osmose**



- **Transformation chimique**



Il existe une fonction d'état G telle que pour toutes ces transformations $\Delta G < 0 \Leftrightarrow G \searrow$

I. Fonction d'état enthalpie libre G

1. Expression générale

2. Cas d'une transformation spontanée à T et P constantes ($W_{\text{autre}} = 0$, système macroscopiquement au repos)

Cas d'étude :

Transformation monobare ($P_{\text{ext}} = \text{cste}$) et monotherme ($T_{\text{ext}} = \text{cste}$) avec équilibres thermique et mécanique avec l'extérieur à l'état initial et à l'état final ($P_i = P_f = P_{\text{ext}} = \text{cste}$ et $T_i = T_f = T_{\text{ext}} = \text{cste}$)

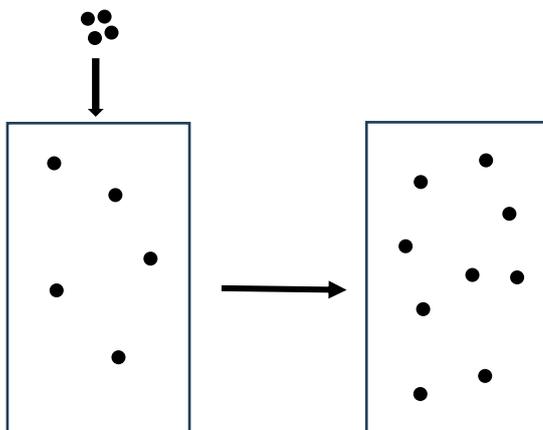
3. Critères d'évolution spontanée et d'équilibre pour une transformation spontanée à T et P constantes ($W_{\text{autre}} = 0$, système macroscopiquement au repos)

- Critère d'évolution spontanée à T, P constantes :
- Critère d'équilibre à T, P constantes :

De quel(s) paramètre(s) dépend G ?

4. Notion de potentiel chimique

Corps pur monophasé : exemple $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$



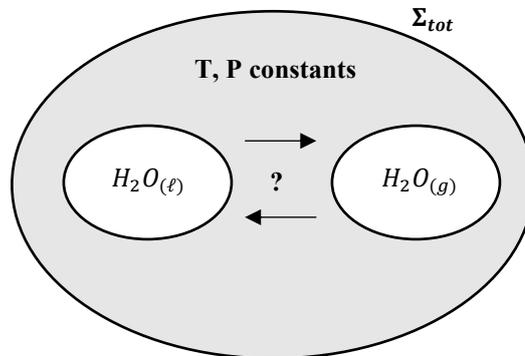
5. Identité thermodynamique dG^*

$$dG^* = V^* dP - S^* dT + \mu^* dn$$

II. Application à l'étude de l'évolution et de l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

1. Critère d'évolution lors d'un changement d'état

- Soit un système fermé, à T et P fixés, dans lequel n moles d'un constituant A (exemple : H_2O) existe sous deux phases 1 et 2 (exemple : l et g):



- G est une fonction d'état extensive : $\Rightarrow dG =$

Pour un corps pur sous une phase donnée : $\Rightarrow dG_\ell^* =$

$$\Rightarrow dG_g^* =$$

Bilan intermédiaire : $\Rightarrow dG =$

- Relation entre dn_ℓ , dn_g et $d\xi$: $\Rightarrow dn_\ell =$

Bilan : $\Rightarrow dG =$

- Le critère d'évolution spontanée du système s'écrit donc (à T et P constantes, en absence de travail utile) :

$$dG_{T,P} < 0 \Rightarrow$$

- si $\mu_g^* > \mu_\ell^* \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens

- si $\mu_g^* < \mu_\ell^* \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens

- **Conclusion générale :**

2. Critère d'équilibre lors d'un changement d'état

- Pour que le corps pur soit en équilibre sous deux phases, à T et P fixées, il faut que : $\forall d\xi, dG_{T,P} = 0 \Rightarrow$
- **Conclusion :**

- **Remarques :**

- $dG_{T,P} = 0 \Rightarrow \Delta G_{T,P} = 0$
- L'équilibre d'un corps pur sous 3 phases (exemple : S, L et G) impose qu'à T et P fixées :

III. Description thermodynamique d'un mélange de composition variable (cas d'un système siège d'une transformation chimique)

1. Potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i

Constituant physico-chimique : espèce chimique dans une phase donnée. Exemple : $H_2O_{(l)}$.

Cas typique d'un système siège d'une réaction chimique, contenant N constituants physico-chimiques A_i de quantités de matière $n_i \rightarrow G(T, P, n_i)$

On introduit le **potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i** :

Identité thermodynamique dG :
$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

2. Identité d'Euler

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i$$

3. Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique A_i

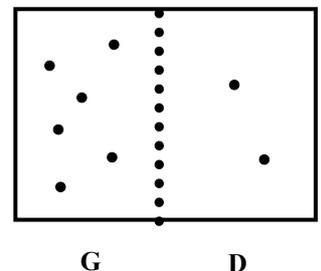
$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(a_i)$				
$a_i = \text{activité du constituant } A_i$				
$\mu_i^{ref}(T, P) = \text{potentiel chimique de référence du constituant } A_i \text{ à la température } T \text{ et sous la pression } P$				
		$\mu_i^{ref}(T, P)$	a_i	$\mu_i(T, P, \text{composition})$
Gaz parfait	pur	$\mu^0(T)$	$\frac{P}{P^0}$	$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
	dans un mélange de gaz parfait	$\mu_i^0(T)$	$\frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P_{tot}}{P^0} = \frac{n_i}{n_{tot}} \frac{P_{tot}}{P^0}$	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$
Constituant en phase condensée	pur	$\mu_i^{ref}(T, P)$	1	$\mu_i^{ref}(T, P)$
	dans un mélange idéal	$\mu_i^{ref}(T, P)$	$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(x_i)$
Solutions infiniment diluées	solvant	$\mu_i^{ref}(T, P)$	1	$\mu_i^{ref}(T, P)$
	soluté	$\mu_i^{ref}(T, P)$	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$	$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$

$\mu_i^0(T)$: potentiel chimique standard = potentiel chimique du gaz parfait pur sous la pression standard $P^0 = 1,0 \text{ bar}$

$c^0 = 1,0 \text{ mol/L}$ = concentration en quantité de matière de référence

Application : interprétation du phénomène de diffusion

- Considérons un récipient constitué de deux compartiments séparés par une paroi perméable. Soit C_G , la concentration en soluté à gauche et C_D , à droite. Supposons $C_G > C_D$.
- On observe un **flux de particules** de la gauche vers la droite, des régions de plus fortes concentrations vers les régions de plus faibles concentrations : c'est le **phénomène de diffusion**, irréversible et sans déplacement global de matière.
- A l'équilibre, le flux s'annule et la diffusion cesse.
- La diffusion dépend de la nature des particules et du milieu dans lequel elle diffuse.



Expression du potentiel chimique d'un soluté : $\mu_i =$

$$C_G \quad C_D \Rightarrow \mu_G \quad \mu_D$$

4. Influence de la pression pour des constituants en phase condensée – Application au phénomène d'osmose

L'*osmose* est le transfert de solvant (eau dans la plupart des cas), à travers une membrane semi-perméable, sous l'action d'un gradient de concentration.

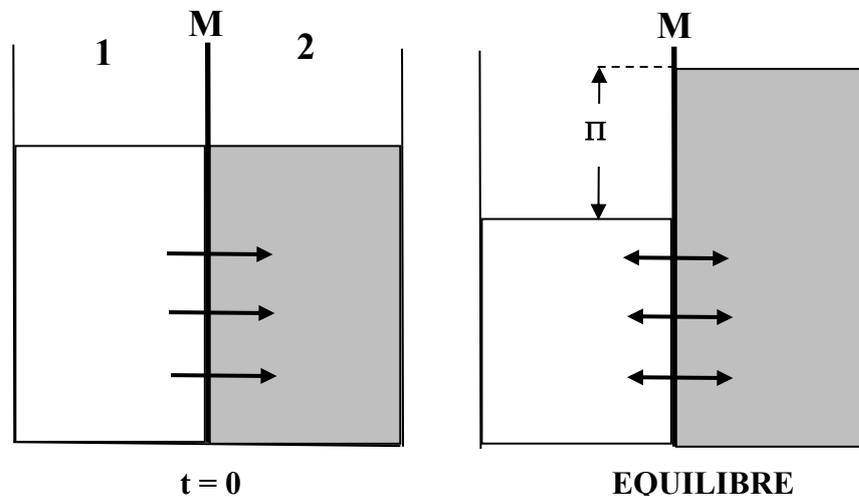


Figure 1 : Principe de l'osmose.

M : membrane semi-perméable ; Π : pression osmotique.

Compartment (1) : eau ; Compartment (2) : solution aqueuse de soluté(s) ionique(s) ou moléculaire(s).

- Soit au temps $t=0$ une cellule à deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable *M*, qui ne laisse passer uniquement les molécules de solvant.

La différence de potentiel chimique de part et d'autre de cette membrane va induire un flux de solvant vers la solution de soluté qui a pour effet de diluer ce dernier.

Au bout d'un temps t , l'équilibre thermodynamique entre les compartiments va se traduire par une différence de pression Π entre les deux compartiments **appelée pression osmotique**. Le compartiment 1 est soumis à une pression P et le compartiment 2 à une pression $P + \Pi$.

1. Exprimer le potentiel chimique du solvant dans le compartiment 1 et dans le compartiment 2. On considèrera le caractère non-pur du solvant dans le compartiment 2.
2. Expliquer alors le sens de diffusion du solvant du compartiment 1 vers le compartiment 2.
3. Ecrire l'égalité entre les potentiels chimiques du solvant à l'équilibre. En déduire l'expression de $\mu_{\text{solvant}}^{\text{ref}}(T, P + \Pi) - \mu_{\text{solvant}}^{\text{ref}}(T, P)$ en fonction de la fraction molaire x_{solvant} du solvant dans le compartiment 2.
4. On montre que $\mu_{\text{solvant}}^{\text{ref}}(T, P + \Pi) - \mu_{\text{solvant}}^{\text{ref}}(T, P) = V_{\text{solvant}}^* \Pi$, où V_{solvant}^* est le volume molaire du solvant pur. En utilisant votre résultat à la question précédente, montrer alors la **loi de Van't Hoff**, que le soluté est suffisamment dilué on a :

$$\Pi = (P_2 - P_1) = C_{\text{soluté}} RT$$

où $C_{\text{soluté}}$ est la concentration molaire du soluté dans le compartiment 2

Indication : $\ln(1 + x) \approx x$ si $x \ll 1$

5. Application à la détermination de la masse molaire d'un polymère (osmométrie)

- Dans le dispositif décrit dans le document précédent, on place de part et d'autre de la membrane semi-perméable, une solution de polymère (le PMMA ou polyméthacrylate de méthyle) dans l'acétone, et le solvant pur.
- La pression osmotique Π est mesurée et Π/c est tracé pour des solutions de concentrations massiques c variables en polymère ; l'ordonnée à l'origine du graphe Π/c en fonction de c , obtenue par extrapolation quand $c \rightarrow 0$, permet d'accéder à la masse molaire M du polymère.

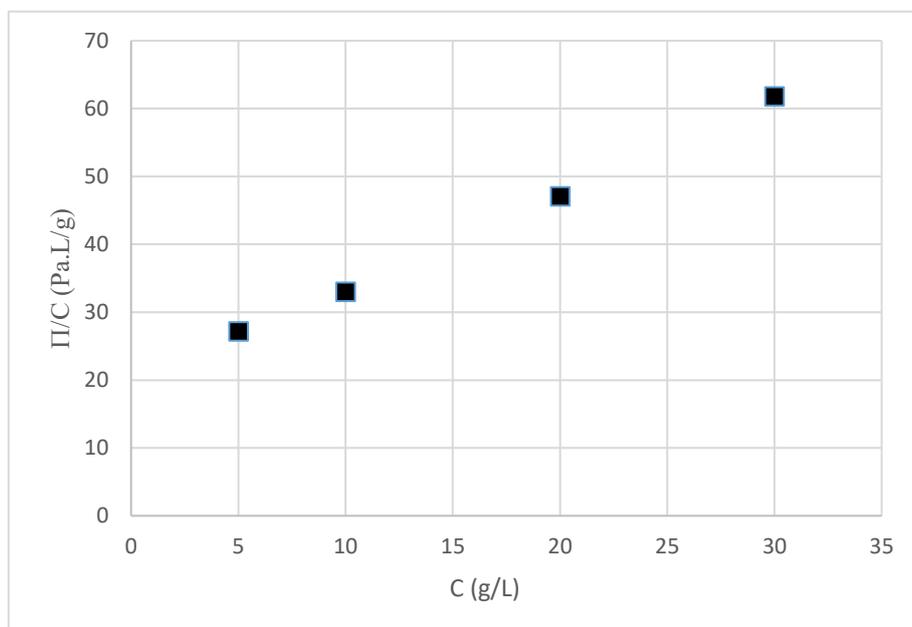
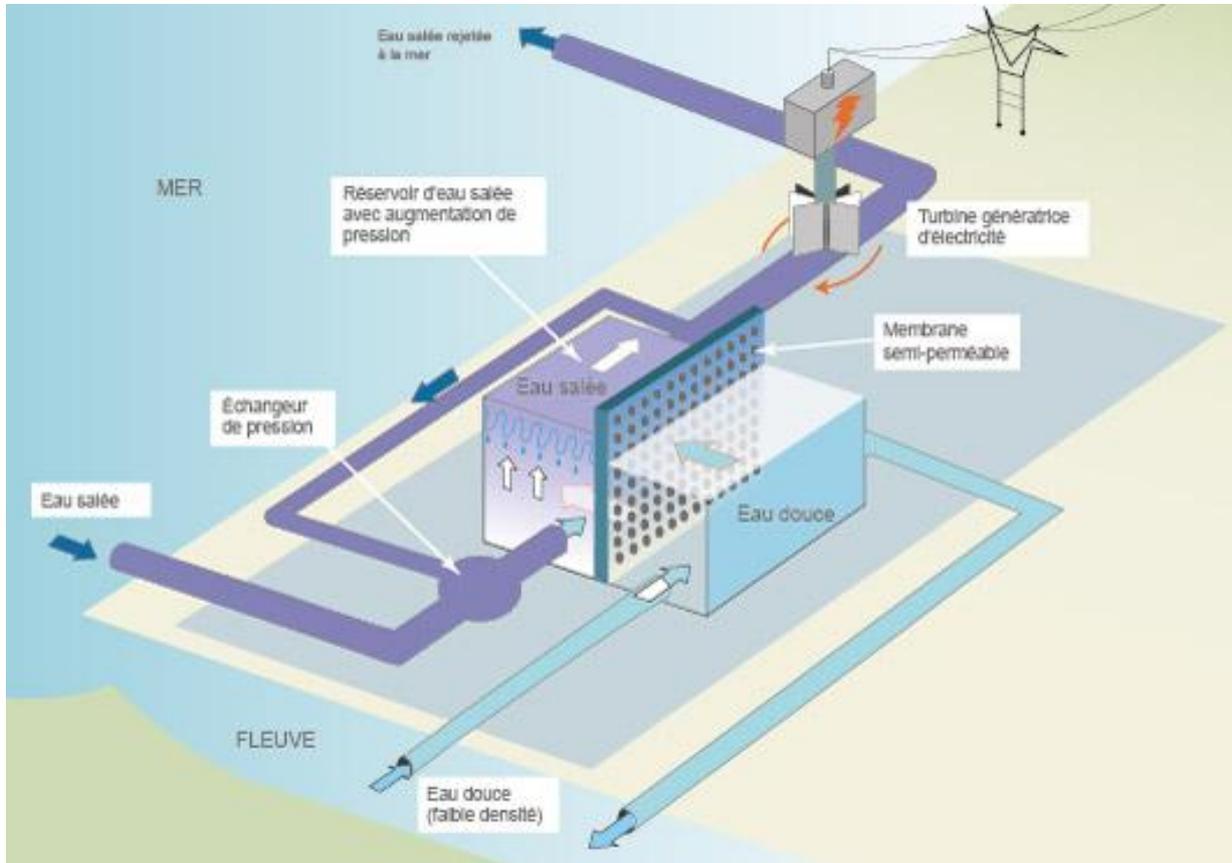


Figure 2 : Osmométrie du PMMA à 25°C.

- Expliquer pourquoi en traçant $\frac{\Pi}{c}$ en fonction de c , il est possible de déterminer la masse molaire d'un polymère lorsque $c \rightarrow 0$.
- Déterminer alors la masse molaire du PMMA.

6. Application à la production d'électricité

L'énergie osmotique désigne l'énergie récupérable produite par la diffusion de l'eau douce dans l'eau de mer à partir de la différence de salinité entre l'eau de mer et l'eau douce, les deux natures d'eau étant séparées par une membrane semi-perméable. Elle consiste à utiliser une hauteur d'eau ou une pression créée par la migration de molécules d'eau à travers ladite membrane. La pression d'eau en résultant assure un débit qui peut alors être turbiné pour produire de l'électricité. La société norvégienne Statkraft a déjà mis en service un premier prototype de centrale osmotique d'une puissance de 4 kW en novembre 2009.



Modèle de fonctionnement du prototype de centrale osmotique de Tofte

Deux volumes d'eau arrivent dans la centrale : de l'eau douce pompée dans le fleuve et de l'eau salée prélevée dans la mer et filtrée, puis pressurisée dans un échangeur de pression. Dans la centrale, près de 80% à 90% de l'eau douce puisée traverse la membrane de la centrale osmotique, ce débit provoquant une surpression dans le réservoir d'eau salée de volume constant. Près d'un tiers de l'eau saumâtre (mélange d'eau douce et d'eau salée) pressurisée est acheminée alors vers la turbine pour produire de l'électricité tandis que les deux tiers restants sont réacheminées vers l'échangeur de pression pour pressuriser l'eau de mer entrante, réduisant ainsi l'apport d'énergie extérieure nécessaire à cette pressurisation.

1. Comment est utilisée la totalité de l'énergie produite par le phénomène d'osmose dans la centrale installée en Norvège ?
2. Expliquer l'origine de l'augmentation de pression dans le réservoir d'eau salée de la centrale ?
3. Calculer la pression osmotique d'une eau de mer à 15 °C en supposant qu'elle ne contient que du chlorure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$) à la concentration 30 g.L⁻¹.

On indique qu'en présence de **plusieurs solutés** de concentrations molaires C_i , la **loi de Van't Hoff** devient :

$$\Pi = \sum_i C_i RT$$

4. Quelle hauteur de volume d'eau, chutant d'un barrage hydroélectrique, faudrait-il pour acheminée la même énergie vers la turbine ? Conclure.

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

Enthalpie libre et potentiels chimiques

- Est-ce que je sais pourquoi on a eu besoin d'introduire l'enthalpie libre ?
- Est-ce que je connais l'expression de l'enthalpie libre en fonction des autres fonctions d'état ?
- Est-ce que je connais l'identité thermodynamique pour la fonction d'état G ?
- Est-ce que je sais relier V , S et μ , aux dérivés partielles de G ?
- Est-ce que je connais l'identité d'Euler ?
- Est-ce que je connais l'expression du potentiel chimique dans le cas des gaz parfaits ? des constituants d'un mélange idéal ? des constituants d'une solution diluée ?

Evolution spontanée et équilibre dans le cas d'une transformation à T et P constantes

- Est-ce que je sais relier la variation d'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes ?
- Est-ce que je connais les critères d'évolution et d'équilibre en termes d'enthalpie libre pour une transformation spontanée à T et P constantes ?

Application à un système comportant un corps pur sous deux phases

- Est-ce que je connais les critères d'évolution et d'équilibre, en termes de potentiel chimique, d'un système comportant un corps pur sous deux phases ?

Application au transport de matière

- Est-ce que je sais interpréter un transport de matière en termes de potentiel chimique ?

Application au phénomène d'osmose

- Est-ce que je sais expliquer le phénomène d'osmose qualitativement ? L'interpréter si on me donne la relation liant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression ?