

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** $Q = 0 \Rightarrow S_{ech} = 0 \Rightarrow \Delta S = S_{crée} \geq 0 \Rightarrow S \nearrow$

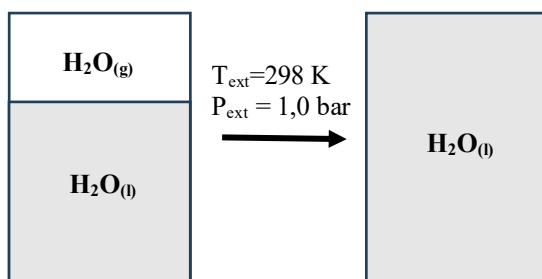
Tout système isolé évolue spontanément de manière à maximiser son entropie

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

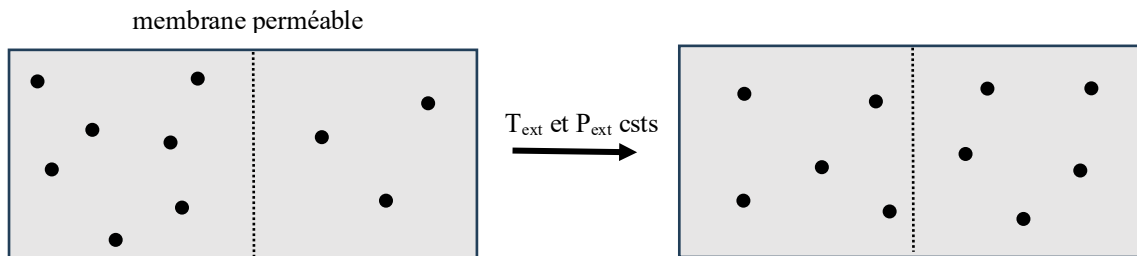
Il s'avère souvent difficile en pratique d'utiliser l'entropie seule pour prédire l'évolution d'un système, car il faut aussi prendre en compte le milieu extérieur. Il devient alors nécessaire d'utiliser une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre G , définie uniquement à partir des grandeurs du système, permettant de prédire son évolution notamment à température et pression extérieures constantes.

Evolution spontanée de différents systèmes d'étude :

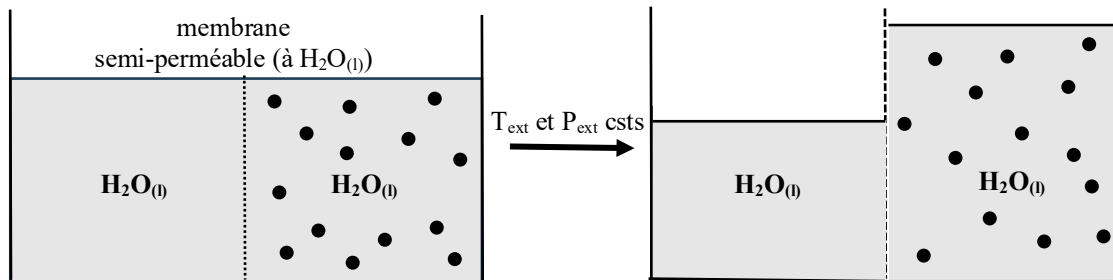
- **Corps pur sous deux phases**



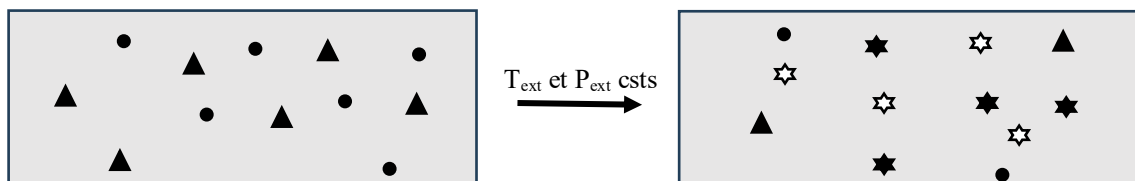
- **Transport de matière**



- **Phénomène d'osmose**



- **Transformation chimique**



Pour toutes ces transformations monotherme ($T_{ext} = cste$) et monobare ($P_{ext} = cste$) :

- le système évolue spontanément tel que : $G \searrow$
- à l'équilibre : $G_{eq} = G_{min}$

I. Fonction d'état enthalpie libre G

1. Expression générale

2. Cas de la transformation spontanée, monotherme ($T_{ext} = cste$) et monobare ($P_{ext} = cste$) avec $W_{autre} = 0$ d'un système macroscopiquement au repos

Cadre d'étude : Equilibres thermique et mécanique avec l'extérieur à l'état initial et à l'état final ($P_i = P_f = P_{ext} = cste$ et $T_i = T_f = T_{ext} = cste$)

$$\Delta G = G_f - G_i = (H_f - T_f S_f) - (H_i - T_i S_i) = (H_f - H_i) - T_{ext} (S_f - S_i)$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_{ext} \Delta S$$

$$\sim \Delta H = Q + W_{autre} = Q \quad \text{(H) mono B} \quad \text{et } \Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_{ext}} + S_c$$

$$\Rightarrow \Delta G = Q - T_{ext} \left(\frac{Q}{T_{ext}} + S_c \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta G = -T_{ext} \times S_c}$$

Remarque :

Cas d'une transformation isotherme ($T = T_{ext} = cste$) et isobare ($P = P_{ext} = cste$)

$\Delta G = -TS_c$ (transformation macroscopique)

$dG = -T\delta S_c$ (transformation élémentaire)

3. Critères d'évolution spontanée et condition d'équilibre pour la transformation spontanée monotherme ($T_{ext} = cste$) et monobare ($P_{ext} = cste$) avec $W_{autre} = 0$ d'un système macroscopiquement au repos

• Critère d'évolution spontanée :

$$\Delta G = -T_{ext} S_c \stackrel{>0}{\Rightarrow} \Delta G < 0 \Rightarrow \boxed{G \downarrow}$$

• Condition d'équilibre :

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \boxed{G = cste = G_{mini}}$$

Remarque :

Cas d'une transformation isotherme ($T = T_{ext} = cste$) et isobare ($P = P_{ext} = cste$)

Critère d'évolution : $\Delta G < 0$

$dG < 0$

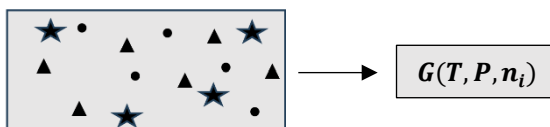
Condition d'équilibre : $\Delta G = 0$

$dG = 0$

II. Description thermodynamique d'un mélange de composition variable

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

Mélange à une température T et une pression P contenant N constituants physico-chimiques A_i de quantités de matière n_i



1. Potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i : \text{identité thermodynamique pour la fonction d'état } G}$$

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i$$

On introduit le potentiel chimique du constituant physico-chimique A_i : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = G_{mi}$

= « contribution » d'une mole de l'espèce i à l'enthalpie libre totale du système

2. Identité d'Euler

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

3. Cas particulier du corps pur

Identité thermodynamique

$$dG^* = V^* dP - S^* dT + \mu^* dn \Rightarrow dG^*_{T,P} = \mu^* dn$$

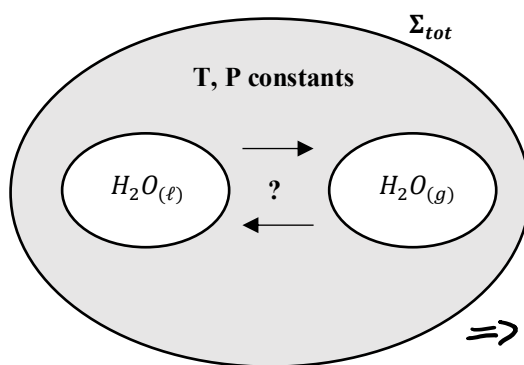
Potentiel chimique du corps pur

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial n} \right)_{T,P} = \frac{G^*}{n} = G_m^*$$

III. 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 : H₂O) existe sous deux phases 1 et 2 (exemple : ℓ et g):



m_1	$H_2O_{(\ell)} = H_2O_{(g)}$	m_2
n_1		n_2
$n_1 - d\xi$		$n_2 + d\xi$

$$\Rightarrow \begin{cases} dn_{\ell} = (n_1 - d\xi) - n_1 = -d\xi \\ dn_g = (n_2 + d\xi) - n_2 = +d\xi \end{cases}$$

- G est une fonction d'état extensive : $\Rightarrow dG = dG_{\ell} + dG_g = \mu_{\ell}^* dn_{\ell} + \mu_g^* dn_g$
- Relation entre dn_{ℓ} , dn_g et $d\xi$: $\Rightarrow dn_{\ell} = -dn_g = -d\xi$
- Bilan : $\Rightarrow dG = \mu_{\ell}^* dn_{\ell} + \mu_g^* dn_g = (\mu_g^* - \mu_{\ell}^*) d\xi$
- Le critère d'évolution spontanée du système s'écrit donc (à T et P constantes, en absence de travail utile) : $dG_{T,P} < 0 \Rightarrow (\mu_g^* - \mu_{\ell}^*) \times d\xi < 0$
 - si $\mu_g^* > \mu_{\ell}^* \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens *indirect* $\Rightarrow$ formation de $H_2O_{(\ell)}$
 - si $\mu_g^* < \mu_{\ell}^* \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens *direct* $\Rightarrow$ formation de $H_2O_{(g)}$
- Conclusion générale :

- le transfert de matière entre deux phases se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants.
- un corps pur diphasé, initialement hors équilibre, évolue jusqu'à disparition totale de sa phase de potentiel chimique le plus élevé.

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 : $\forall d\xi, dG_{T,P} = 0 \Rightarrow \underline{\mu_l^* = \mu_g^*}$
- Conclusion :

L'équilibre physique d'un corps pur sous deux phases n'est possible que si son potentiel chimique, à T et P fixées, est identique dans les deux phases.

- 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 : $\mu_G^* = \mu_L^* = \mu_S^*$

IV. Expressions du potentiel chimique d'un constituant physico-chimique A_i – Applications aux phénomènes de diffusion et d'osmose

1. Expressions du potentiel chimique

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(a_i)$$

a_i = activité du constituant A_i

$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$ = potentiel chimique de référence du constituant A_i à la température T et sous la pression P

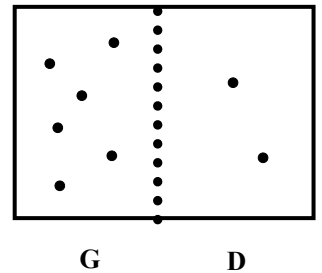
		$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	a_i	$\mu_i(T, P, \text{composition})$
Gaz parfait	pur	$\mu^0(T)$	$\frac{P}{P^0}$	$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$
	dans un mélange de gaz parfait	$\mu_i^0(T)$	$\frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P_{\text{tot}}}{P^0} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \frac{P_{\text{tot}}}{P^0}$	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$
Constituant en phase condensée	pur	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	1	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$
	dans un mélange idéal	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_i)$
Solutions infiniment diluées	solvant	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	1	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$
	soluté	$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$	$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$

$\mu_i^0(T)$: 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

2. Application à l'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 :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$$

$$C_G > C_D \Rightarrow \mu_G > \mu_D \Rightarrow \text{diffusion dans le sens } G \rightarrow D$$

3. 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.

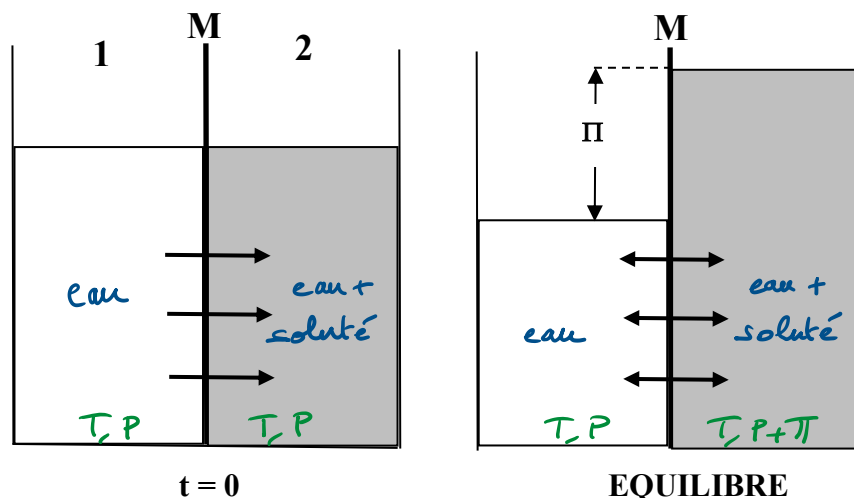


Figure 1 : Principe de l'osmose.

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

Compartiment (1) : eau ; Compartiment (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 considérera le caractère non-pur du solvant dans le compartiment 2.

$$\begin{aligned} \mu_1(t=0) &= \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) \\ \mu_2(t=0) &= \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(x_{\text{eau},2}) \end{aligned}$$

2. Expliquer alors le sens de diffusion du solvant du compartiment 1 vers le compartiment 2.

$$x_{\text{eau},2} < 1 \Rightarrow \underline{\mu_2(t=0) < \mu_1(t=0)} \Rightarrow \underline{\text{H}_2\text{O}(1) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(2)}$$

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.

A l'équilibre: $\mu_{1,\text{eq}} = \mu_{2,\text{eq}}$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) = \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P + \Pi) + RT \ln(x_{\text{eau},2})}$$

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 $x \ll 1$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P + \Pi) - \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) &= -RT \ln(x_{\text{eau},2}) \\ \Rightarrow V_{\text{m}, \text{eau}}^* \Pi &= -RT \ln(x_{\text{solvant}}) = -RT \ln(1 - x_{\text{soluté}}) \\ \Rightarrow V_{\text{m}, \text{eau}}^* \Pi &= RT x_{\text{soluté}} \Rightarrow \frac{V}{n_{\text{eau},2}} \times \Pi = RT \times \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{soluté}} + n_{\text{eau},2}} \\ &\approx RT \times \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{eau},2}} \\ \Rightarrow V \times \Pi &= RT \times n_{\text{soluté}} \\ \Rightarrow \Pi &= RT \times \frac{n_{\text{soluté}}}{V} \Rightarrow \boxed{\Pi = C_{\text{soluté}} \times RT} \end{aligned}$$

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.

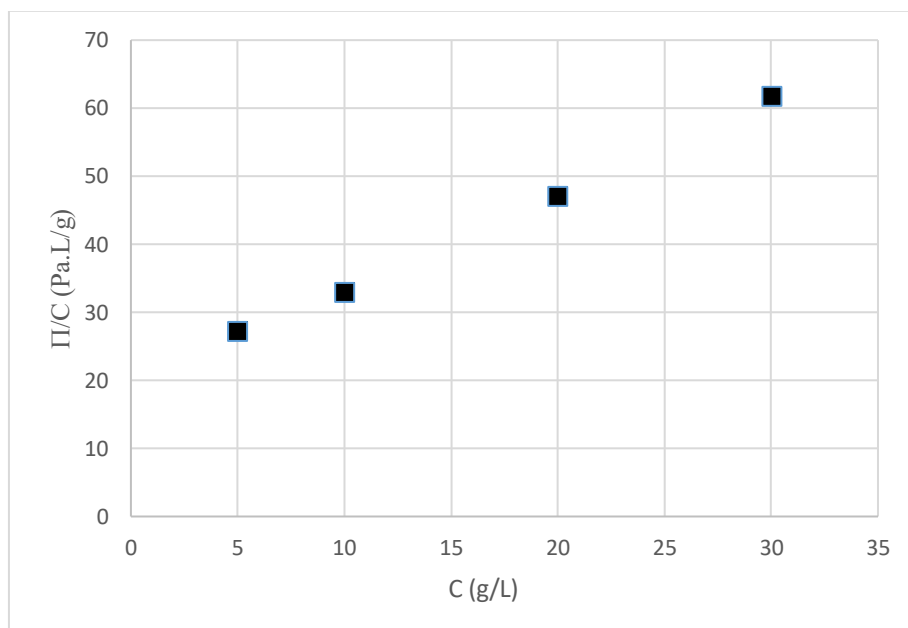


Figure 2 : Osmométrie du PMMA à 25°C.

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

$$\text{Si } C_{\text{soluté}} \rightarrow 0 \Rightarrow \Pi = RT \times C_{\text{soluté}}$$

$$\text{or } C_{\text{(soluté)}} = \frac{C_m(\text{soluté})}{M(\text{soluté})} \Rightarrow \Pi = RT \times \frac{C_m(\text{soluté})}{M(\text{soluté})} \Rightarrow \frac{\Pi}{C_m(\text{soluté})} = \frac{RT}{M(\text{soluté})}$$

- b. Déterminer alors la masse molaire du PMMA.

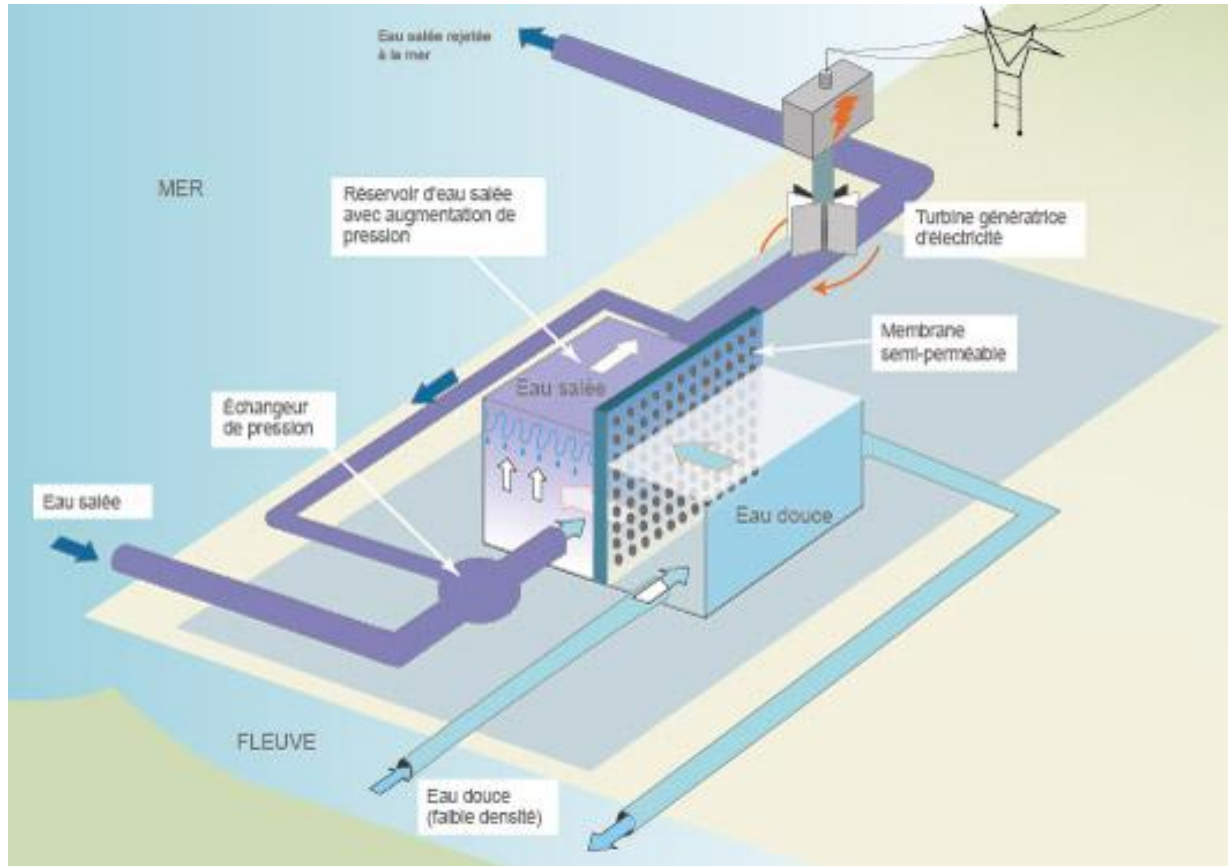
$$C_m(\text{soluté}) \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{RT}{M(\text{soluté})} \approx 20 \text{ Pa.L.g}^{-1} = 20 \times 10^{-3} \text{ Pa.m}^3.\text{g}^{-1}$$

$$\Rightarrow M_{\text{soluté}} = \frac{8,31 \times 298}{20 \times 10^{-3}} \sim \frac{10 \times 300}{20 \times 10^{-3}} \sim \frac{3}{2} \times 10^5$$

$$\Pi_{\text{soluté}} \sim 1,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$$

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. L'augmentation de pression dans le réservoir d'eau salée est causée par le transfert d'eau douce vers le réservoir d'eau salée à travers la membrane semi-perméable (pression osmotique).

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 :

$$\Pi = \sum_i C_i RT$$

$$\begin{aligned} \Pi &= C_{\text{Na}^+} RT + C_{\text{Cl}^-} RT = (C_{\text{Na}^+} + C_{\text{Cl}^-}) \times RT = 2 \times C_{\text{NaCl}} \times RT \\ &= 2 \times \frac{C_m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} \times 10^3 \times RT \end{aligned}$$

$$\pi = 2 \times \frac{30}{50,5} \times 10^3 \times 8,31 \times 288$$

$$\pi \simeq 2 \times 0,6 \times 10^3 \times 10 \times 300$$

$$\pi \simeq 3 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$\pi \simeq \underline{30 \text{ bar}}$$

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 dérivées 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 ?