

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.B ; 3.D ; 4.A ; 5.B ; 6.B ; 7.A ; 8.B ; 9.C ; 10.C.

1.1 Pression de vapeur saturante

1. La condition d'équilibre entre les phases liquide et vapeur de l'eau à 298 K s'écrit en terme de potentiels chimiques :

$$\mu_{\text{eau},\ell}^* = \mu_{\text{eau},g}^*$$

ou encore :

$$\mu_{\text{eau},\ell}^{\circ}(T) = \mu_{\text{eau},g}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{eau}}^*}{p^{\circ}} \right)$$

avec p_{eau}^* la pression de l'eau en équilibre avec l'eau liquide.

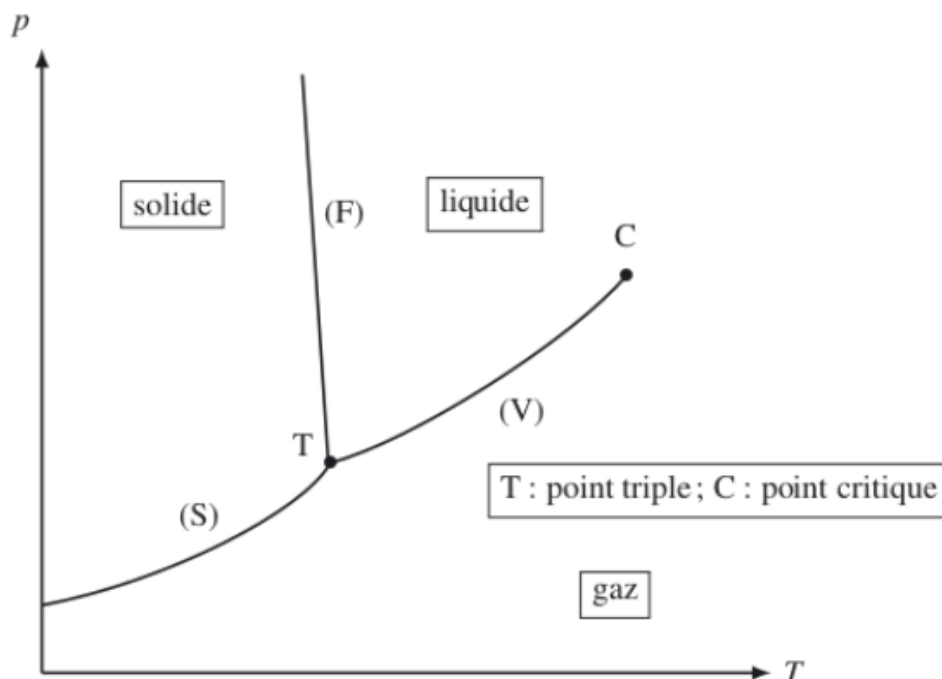
2. La pression de vapeur saturante de l'eau correspond à la grandeur p_{eau}^* de la question précédente :

$$p_{\text{eau}}^* = p^{\circ} \exp \left(\frac{\mu_{\text{eau},\ell}^{\circ}(T) - \mu_{\text{eau},g}^{\circ}(T)}{RT} \right).$$

Application numérique : à 298 K, nous calculons $p_{\text{eau}}^* = 3,10 \cdot 10^3 \text{ Pa}$.

1.2 Changement d'état de l'eau

1. Le diagramme d'état est fourni à la figure suivante.



La courbe (S) est la courbe de sublimation, la courbe (F) est la courbe de fusion et la courbe (V) est la courbe de vaporisation.

2. La pression de vapeur saturante est la pression de la vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide à une température T . Cette pression dépend de la température T . Sur le graphe de la question 1, elle correspond à la courbe de vaporisation (courbe qui sépare le domaine liquide du domaine vapeur).

3. Appliquons la relation de CLAPEYRON pour l'équilibre :



Nous avons :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{T(V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{liq}})}$$

avec $V_{\text{m}}^{\text{gaz}}$ et $V_{\text{m}}^{\text{liq}}$ volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase liquide. En faisant l'hypothèse :

$$V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{liq}} \approx V_{\text{m}}^{\text{gaz}} = \frac{RT}{p} \quad (\text{l'eau gazeuse est considérée comme un gaz parfait})$$

il vient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} \times p}{RT^2}$$

et par intégration entre une pression p° (associée à une température T_0) et une pression p (associée à une température T) :

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right).$$

La fonction $\ln(p) = f(1/T)$ se présente comme une fonction affine dont le coefficient directeur est égal à : $-\frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{R}$. Nous réalisons une régression linéaire qui fournit le résultat : $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = 42,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (la régression linéaire a bénéficié d'un coefficient de corrélation $r = -0,99993$).

4. Au sommet du Mont-Blanc la pression est égale à 550 mbar, en reportant sur la droite déterminée à la question 3, il vient $\theta_{\text{éb}} = 84^\circ\text{C}$.

5. a. Pour un corps pur, la dépendance du potentiel chimique μ^* avec la température et la pression est donnée par les deux dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_{\text{m}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_{\text{m}}$$

avec V_{m} volume molaire du corps pur et S_{m} entropie molaire du corps pur.

b. Considérons un volume molaire indépendant de la pression, dans ces conditions :

$$\Delta \mu^* = \mu^*(T, p) - \mu^*(T, p^\circ) = V_{\text{m}}(p - p^\circ).$$

Application numérique : $\Delta \mu^* = 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau liquide.

c. Sous la pression standard, $\mu^* = \mu^\circ$ et $\Delta \mu^* = \mu^\circ(T) - \mu^\circ(T_0) = -S_{\text{m}}^\circ(T - T_0)$.

Application numérique : $\Delta \mu^* = -1750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nous pouvons constater d'évidence une plus faible influence de la variation de pression sur le potentiel chimique du corps pur condensé (liquide ici) en notant qu'il est beaucoup plus facile expérimentalement de passer de 0°C à 25°C que de faire passer la pression de 1 bar à 50 bar.

1.3 Point triple de l'ammoniac

1. Au point triple, les courbes de sublimation, fusion et vaporisation (ébullition) se rejoignent. La température T_T vérifie nécessairement les deux équations fournies, soit :

$$23,03 - \frac{3754}{T_T} = 19,49 - \frac{3063}{T_T}$$

et donc $T_T = 195$ K. Notons qu'il est alors possible de calculer p_T (pression au point triple) en appliquant l'une ou l'autre des deux équations fournies.

2. Nous nous intéressons ici à l'équilibre :



La relation de CLAPEYRON fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{T(V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{liq}})}$$

avec $V_{\text{m}}^{\text{gaz}}$ et $V_{\text{m}}^{\text{liq}}$ volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase liquide. En faisant l'hypothèse :

$$V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{liq}} \approx V_{\text{m}}^{\text{gaz}} = \frac{RT}{p} \quad (\text{l'ammoniac est considéré comme un gaz parfait})$$

il vient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{RT^2} dT = d \ln p.$$

Ainsi :

$$L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = R \times 3063.$$

Application numérique : $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = 25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le même raisonnement est mené sur l'équilibre :



La relation de CLAPEYRON fournit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}}}{T(V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{sol}})}$$

avec $V_{\text{m}}^{\text{gaz}}$ et $V_{\text{m}}^{\text{sol}}$, volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase solide. En faisant l'hypothèse :

$$V_{\text{m}}^{\text{gaz}} - V_{\text{m}}^{\text{sol}} \approx V_{\text{m}}^{\text{gaz}} = \frac{RT}{p} \quad (\text{l'ammoniac est considéré comme un gaz parfait})$$

il vient :

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}}}{RT^2} dT = d \ln p.$$

Ainsi :

$$L_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = R \times 3754.$$

Application numérique : $L_{\text{sol} \rightarrow \text{vap}} = 31,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.4 Grandeurs de mélange

1. L'enthalpie libre s'exprime par :

$$G_{\text{mél}} = \sum_i \mu_i n_i = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2.$$

Exprimons chacun des potentiels chimiques :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad \text{et} \quad \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right).$$

Il vient :

$$\begin{aligned} G_{\text{mél}} &= n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + RT \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right] \\ &= n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + G_{1,2} \end{aligned}$$

avec :

$$G_{1,2} = RT \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right].$$

Le terme $G_{1,2}$ est un terme d'enthalpie libre dû à l'opération de mélange (les termes $n_1 \mu_1^\circ$ et $n_2 \mu_2^\circ$ correspondent aux enthalpies libres des corps purs A_1 et A_2 avant l'opération de mélange).

2. L'entropie du mélange s'exprime par :

$$S_{\text{mél}} = - \left(\frac{\partial G_{\text{mél}}}{\partial T} \right)_{p, n_i} = n_1 S_1^\circ + n_2 S_2^\circ + S_{1,2}$$

avec :

$$S_{1,2} = -R \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right].$$

3. L'enthalpie du mélange s'exprime par :

$$\begin{aligned} H_{\text{mél}} &= TS_{\text{mél}} + G_{\text{mél}} \\ &= n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + G_{1,2} + n_1 TS_1^\circ + n_2 TS_2^\circ + TS_{1,2} \\ &= n_1 H_1^\circ + n_2 H_2^\circ \end{aligned}$$

car

$$G_{1,2} + TS_{1,2} = 0 \quad \text{et} \quad \mu_i^\circ + TS_i^\circ = H_i^\circ.$$

Ainsi il n'existe pas de terme $H_{1,2}$, l'opération de mélange n'est pas à l'origine d'un terme enthalpique.

1.5 Réaction d'isomérisation

1. L'enthalpie libre s'exprime par :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_R \mu_R + n_S \mu_S = \mu_R (n_0 - \xi) + \mu_S \xi.$$

Exprimons chacun des potentiels chimiques en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée :

$$\mu_R = \mu_R^\circ + RT \ln(n_0 - \xi) \quad \text{et} \quad \mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln(\xi).$$

Comme $\mu_R = \mu_S$:

$$G(\xi) = RT [(n_0 - \xi) \ln(n_0 - \xi) + \xi \ln(\xi)] + n_0 \mu_R^\circ.$$

2. Le tracé de la courbe $G(\xi)$ pour ξ variant entre $\xi = 0$ et $\xi = n_0$ présente un minimum en $\xi = n_0/2$ (après une étude sommaire de la fonction $G(\xi)$). Le système évolue naturellement sous pression et température constantes dans le sens de diminution de la fonction G . Un état d'équilibre est atteint pour le minimum de G (en $\xi = n_0/2 = 0,5$ mol : mélange racémique). Ainsi :

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} = -n_0 RT \ln 2.$$

1.6 Étude de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau

1. La différentielle dG s'écrit :

$$dG = V dp - S dT + \mu_{\text{eau},\ell}^* dn.$$

En conséquence :

$$\mu_{\text{eau},\ell}^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p,T}$$

ou plus simplement $G = \mu_{\text{eau},\ell}^* \cdot n$ en remarquant que le potentiel chimique se confond avec l'enthalpie libre molaire pour le corps pur.

2. De la même relation exprimant dG , nous déduisons :

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{eau},\ell}^*}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = -S_m^* \quad (\text{entropie molaire de l'eau liquide pure}).$$

La dépendance du rapport $\frac{\mu_{\text{eau},\ell}^*}{T}$ avec la température est estimée en utilisant la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_{\text{eau},\ell}^*}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H_m^*}{T^2}$$

avec H_m^* enthalpie molaire de l'eau liquide pure.

3. De l'expression différentielle de G nous avons :

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{eau},\ell}^*}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{p,T} = -S_m^* < 0$$

car l'entropie molaire est une grandeur positive. En conséquence, le potentiel chimique $\mu_{\text{eau},\ell}^*$ est une fonction décroissante de la température.

4. De la relation exprimant dG , nous déduisons :

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{eau},\ell}^*}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} = V_m^* \quad (\text{volume molaire de l'eau liquide pure}).$$

5. Le potentiel chimique du gaz est exprimé par :

$$\mu_{\text{eau},g}^* = \mu_{\text{eau},g}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{eau},g}^*}{p^\circ} \right).$$

6. L'équilibre :



est établi : il y a égalité des potentiels chimiques en phase liquide et en phase gaz. Ainsi :

$$\mu_{\text{eau},\ell}^{\circ}(T) = \mu_{\text{eau},\text{g}}^{\circ}(T) + RT \ln \left(\frac{p_{\text{eau},\text{g}}^*}{p^{\circ}} \right)$$

et donc :

$$R \ln \left(\frac{p_{\text{eau},\text{g}}^*}{p^{\circ}} \right) = \frac{\mu_{\text{eau},\ell}^{\circ}(T)}{T} - \frac{\mu_{\text{eau},\text{g}}^{\circ}(T)}{T}.$$

En dérivant par rapport à la température, il vient :

$$-\frac{H_{\text{m},\text{eau},\ell}^*}{T^2} + \frac{H_{\text{m},\text{eau},\text{g}}^*}{T^2} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{T^2} = \frac{R}{p_{\text{eau},\text{g}}^*} \frac{dp_{\text{eau},\text{g}}^*}{dT}$$

et donc :

$$\frac{dp_{\text{eau},\text{g}}^*}{p_{\text{eau},\text{g}}^*} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{RT^2} dT.$$

7. La pression $p_{\text{eau},\text{g}}^*$ est une fonction croissante de la température.

8. L'intégration de la relation démontrée à la question 6. entre une température de référence et une température T quelconque montre que la fonction $\ln(p_{\text{eau},\text{g}}^*) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de coefficient directeur égal à : $-\frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{R}$.

Application numérique : une régression linéaire est menée à partir des données (représentation de $\ln(p_{\text{eau},\text{g}}^*)$ en fonction de $1/T$). Le coefficient directeur observé permet de déterminer pour l'eau : $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = 43,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.7 Résolution de problème : diamant et graphite

La transformation :



se fait spontanément de gauche à droite à condition d'avoir $\mu_{\text{C},\text{graphite}} > \mu_{\text{C},\text{diamant}}$. Or le corps pur vérifie la relation $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m$ et par conséquent : $\mu^*(T, p) - \mu^*(T, p^{\circ}) = V_m(p - p^{\circ})$ en supposant que la pression n'influe pas sur le volume molaire du corps pur solide considéré. À la pression p , l'inégalité $\mu_{\text{C},\text{graphite}}^* > \mu_{\text{C},\text{diamant}}^*$ est traduite par :

$$\mu_{\text{C},\text{graphite}}^{\circ} + V_{m,\text{graphite}}(p - p^{\circ}) > \mu_{\text{C},\text{diamant}}^{\circ} + V_{m,\text{diamant}}(p - p^{\circ})$$

qui conduit à l'inégalité :

$$p > p^{\circ} + \frac{\mu_{\text{C},\text{diamant}}^{\circ} - \mu_{\text{C},\text{graphite}}^{\circ}}{V_{m,\text{graphite}} - V_{m,\text{diamant}}}.$$

Les volumes molaires sont calculés par :

$$V_{m,i} = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times \frac{m}{n} = \frac{M}{\rho}$$

avec ρ , la masse volumique. Les masses volumiques du diamant et du graphite sont calculées à partir des structures cristallographiques fournies.

- Cas du diamant :

$$\rho = \frac{(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4)M}{\mathcal{N}_A a^3}.$$

- Cas du graphite :

$$\rho = \frac{(8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 1)M}{\mathcal{N}_A a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} c}.$$

Application numérique : $\rho(\text{diamant}) = 3534 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; $\rho(\text{graphite}) = 2271 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $p > 15,2 \cdot 10^8 \text{ Pa}$.

1.8 Potentiel chimique d'un soluté non chargé

Pression osmotique

1. L'expression de la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

2. Le potentiel chimique peut ainsi être défini par la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport au nombre de particules à pression et température fixées :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}.$$

3. L'enthalpie libre étant une fonction d'état, sa différentielle est totale et le théorème de SCHWARZ s'applique : il y a égalité des dérivées croisées, ce qui s'écrit pour les dérivées partielles du potentiel chimique par rapport à la variable pression :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P} = v(T,P).$$

4. L'expression proposée pour le potentiel chimique est valable lorsque la dilution est très grande.
5. Le caractère extensif de la fonction enthalpie libre s'écrit :

$$G_0(T,P,N_S) = N_S \mu^*(T,P).$$

6. Le volume est aussi une grandeur extensive :

$$V_S = N_S v_S(T,P).$$

7. En suivant les indications de l'énoncé, appliquons la relation proposée à la fonction enthalpie libre et à la variable N , nombre de particules de soluté, les autres variables étant bloquées :

$$G(T,P,N_S,N) = G_0(T,P,N_S) + \int_0^N \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N_S} dN = G_0(T,P,N_S) + \int_0^N \mu(T,P,N) dN.$$

Utilisons l'expression indiquée du potentiel chimique :

$$G(T,P,N_S,N) = G_0(T,P,N_S) + \int_0^N \left(\mu^*(T,P) + k_B T \ln \left(\frac{c}{c^\circ} \right) \right) dN$$

en supposant le volume constant, la concentration s'exprime en fonction du nombre de particules et du volume V (supposé constant) :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + \int_0^N \left(\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{NV}{c^\circ} \right) \right) dN.$$

En sachant qu'une primitive de la fonction $\ln x$ est $x \ln x - x$, nous avons :

$$\begin{aligned} G(T, P, N_S, N) &= G_0(T, P, N_S) + N \left[\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{1}{V c^\circ} \right) \right] - k_B T (N \ln N - N) \\ &= G_0(T, P, N_S) + N \left[\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{N}{V c^\circ} \right) \right] - N k_B T \end{aligned}$$

qui est la relation demandée.

8. L'expression de l'enthalpie libre permet de calculer le potentiel chimique du solvant en calculant la dérivée partielle :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_S} \right)_{T, P, N}.$$

On fait apparaître le nombre de molécules de solvant dans le terme $V = N_S v_S(T, P)$:

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N \left[\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{N}{N_S v_S c^\circ} \right) \right] - N k_B T$$

où le volume $v_S(T, P)$ est fixé à température et pression fixées. Ainsi :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \left(\frac{\partial G_0}{\partial N_S} \right)_{T, P} - k_B T \frac{N}{N_S} = \mu_S^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_S}$$

qui est la formule indiquée par l'énoncé. On remarquera que la grandeur G_0 ne dépend pas de N , ce qui explique la disparition de la grandeur N dans les variables bloquées lors de la dérivation partielle.

9. La dépendance du potentiel chimique du solvant avec la pression est donnée par la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu_S}{\partial P} \right)_{T, N, N_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_S} \right)_{T, P, N}.$$

On suppose la solution suffisamment diluée pour que la dérivée partielle précédente soit assimilée au volume particulaire du solvant $v_S(T, P)$ dont la valeur est fixée à température et pression fixée. Avec cette hypothèse, il est possible d'intégrer la relation :

$$\mu_S^*(T, P + \Delta P) - \mu_S^*(T, P) = v_S(T, P) \Delta P.$$

Il est donc possible d'associer à la variation du potentiel chimique du solvant une variation de pression selon :

$$k_B T \frac{N}{N_S} = v_S(T, P) \Delta P.$$

Cette variation de pression sera notée Π avec :

$$\Pi = k_B T \frac{N}{v_S(T, P) N_S} = k_B T \frac{N}{V_S} = k_B T c.$$

10. Application numérique : $\Pi = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}{(120 \cdot 10^{-9})^3} = 2,4 \text{ Pa}.$

Interaction de déplétion

1. On utilise la relation établie à la question 7. de la partie précédente en remplaçant le volume accessible par le volume total diminué du volume exclu :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \left[\ln \left(\frac{N}{c^\circ [V - V_{\text{exc}}(h)]} \right) - 1 \right].$$

2. Travaillons sur le terme logarithmique en utilisant l'hypothèse que le volume exclu est très petit devant le volume total, soit :

$$\ln \left(\frac{N}{c^\circ [V - V_{\text{exc}}(h)]} \right) = \ln \left(\frac{N}{c^\circ V} \right) - \ln \left(1 - \frac{V_{\text{exc}}(h)}{V} \right) \approx \ln \left(\frac{N}{c^\circ V} \right) + \frac{V_{\text{exc}}(h)}{V}$$

ce qui, en tenant compte de $c = N/V$, donne bien la relation indiquée par l'énoncé.

3. L'objectif est ici le calcul du volume exclu dû à la présence des plaques, selon que celles-ci sont proches ou assez éloignées. Lorsque les plaques sont écartées d'une distance $h > 2a$, les molécules ne peuvent approcher des plaques à une distance inférieure à a , ce qui exclut, pour les deux plaques, un volume égal à $4a\Sigma$ (deux fois deux faces). Lorsque les plaques sont à une distance inférieure à $2a$, le volume exclu est d'une part le volume « extérieur » aux plaques ($2a\Sigma$) et d'autre part, le volume compris entre les plaques, soit $h\Sigma$.

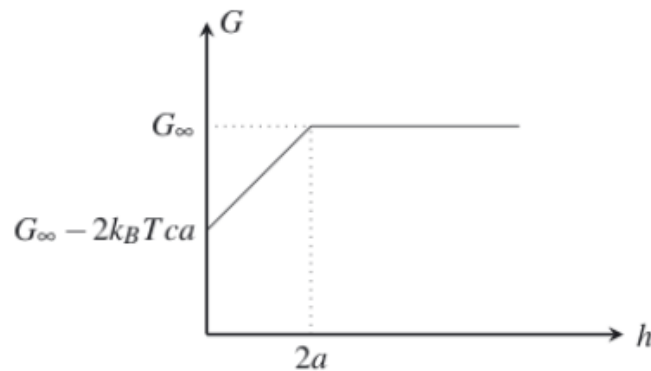
4. Nous avons donc pour expression de G_∞ :

$$G_\infty = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \ln \left(\frac{c}{c^\circ} - 1 \right) + k_B T c (4a\Sigma).$$

Pour $h < 2a$, l'enthalpie libre s'écrit :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \left(\ln \frac{c}{c^\circ} - 1 \right) + k_B T c (2a + h)\Sigma = G_\infty k_B T c (h - 2a)\Sigma.$$

5. Le tracé de l'enthalpie libre du système en fonction de la distance h entre les deux plaques est représenté ci-dessous :



6. Un système qui évolue à température et pression fixées avec un (ou plusieurs) paramètre(s) d'évolution interne (ici, la distance entre les plaques) évolue vers son état d'enthalpie libre minimale, donc ici vers la distance nulle entre les plaques. L'interaction de déplétion est donc attractive : les plaques s'attirent.

7. Nous avons, pour h_1 et h_2 inférieurs à $2a$:

$$W_{\text{foumi}} = G(T, P, N_S, N, h_1) - G(T, P, N_S, N, h_2) = k_B T c \Sigma (h_1 - h_2).$$

Cette énergie peut être interprétée comme le travail d'une force constante qui s'applique par exemple à la plaque de gauche qui se déplace de la longueur $h_1 - h_2$, tandis que la plaque de droite reste fixe. Cette force est donc égale à $k_B T c \Sigma$, ce qui correspond à la pression $\Pi = k_B T c$ qui a été mise en évidence à la partie 1.

8. Le travail à fournir au système pour écarter les deux plaques est positif et nous avons :

$$E_{\text{déplétion}} = 2k_B T c a \Sigma.$$

9. Application numérique : $E_{\text{déplétion}} = \frac{2 \times 1,38.10^{-23} \times 300}{(120.10^{-9})^3} \times 60.10^{-9} \times 1,20.10^{-12} = 3,45.10^{-19} \text{ J}.$

10. La relation qui lie enthalpie libre et entropie est :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N, N_S}$$

opération que l'on applique à la relation :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \left(\ln \frac{N}{V c^\circ} - 1 \right) + k_B T c V_{\text{exc}}(h)$$

où la grandeur V est supposée constante. Nous avons :

$$S(T, P, N_S, N) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N, N_S} = -N \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_P - Nk_B \left(\ln \frac{N}{V c^\circ} - 1 \right) + k_B c V_{\text{exc}}(h)$$

où $V_{\text{exc}}(h)$ a été exprimé à la question **3.** L'énoncé suggère d'écrire l'entropie sous la forme :

$$S(T, P, N_S, N, h) = \begin{cases} S_\infty & \text{si } h > 2a; \\ S_\infty - k_B c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a. \end{cases}$$

11. Lorsque la distance entre les deux plaques est inférieure à $2a$, l'expression de l'enthalpie libre met en évidence une contribution qui se met sous la forme :

$$G = G_\infty + G_{\text{déplétion}} = G_\infty - T S_{\text{déplétion}}$$

où $S_{\text{déplétion}}$ est la contribution à l'entropie du système due à l'absence de molécule de soluté entre les plaques lorsque la distance entre celles-ci est inférieure à $2a$. Cela montre que le terme de déplétion dans l'enthalpie libre n'a qu'une origine entropique.