

---

TM\_2 : APPLICATION DU SECOND PRINCIPE  
DE LA THERMODYNAMIQUE

**VERSION ÉTUDIANTS**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>I. Second principe de la thermodynamique</b>	<b>3</b>
A. Énoncé du seconde principe	3
B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique	4
1. $S = k_B \ln(\Omega)$	4
2. L'entropie de ne peut qu'augmenter dans un système isolé	4
3. Le système ne revient jamais à son état initial	4
4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées	5
C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$	5
D. Identités thermodynamiques	5
1. $dU = -PdV + TdS$	5
2. $dH = TdS + VdP$	6
<b>II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste</b>	<b>7</b>
A- Notion de potentiel thermodynamique	7
B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées	7
1. Introduction à l'enthalpie libre $G = H-TS$	7
2. G potentiel thermodynamique à T,P fixés : $dG \leq 0$	7
3. Identité thermodynamique : $dG = VdP - SdT$	8
4. Le théorème de Schwartz pour démontrer certaines relations	8
C- Le potentiel chimique $\mu_i$	9
1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique $\mu_i$	9
2. Identité thermodynamique $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$	10
3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$	10
D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où $\mu$ est le plus bas	10
<b>III- Étude du Potentiel chimique</b>	<b>12</b>
A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique	12
1. Variation de $\mu$ avec la pression	12
2. Variation de $\mu$ avec la température	13
B- Expression de $\mu$ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$	13
1. Potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$	13
2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$ , potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i^\circ(T)$ pour un gaz parfait	14
C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T,P,x_i)$ en fonction du modèle d'étude	14
<b>IV- Phénomène d'osmose</b>	<b>16</b>
A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre	16
B. Définitions	16
1. Le phénomène d'osmose	16
2. La pression osmotique $\Pi$	17
C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée	17
D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT C_{\text{soluté}}$	17
E. Intérêt de l'osmose	19
1. Fonctionnement des cellules du monde vivant	19
2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse	19

## INTRODUCTION

Étudions un exemple : un mélange stœchiométrique d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH) forme une solution d'eau salée (sel : NaCl). En revanche, lorsque l'on sale sa soupe, on ne forme pas de la soude et de l'acide chlorhydrique. La transformation se déroule dans un sens et non dans l'autre.

Le premier principe de la thermodynamique étudié jusqu'à présent est un principe de conservation de l'énergie. Il **ne permet pas d'expliquer pourquoi les transformations chimiques se déroulent dans un sens** et non dans l'autre.

Ainsi, il est nécessaire d'introduire un **second principe de la thermodynamique** : un **principe d'évolution**.

### Objectifs :

- Comprendre la notion de potentiel thermodynamique et savoir justifier que l'enthalpie libre est adaptée à l'étude des transformations chimiques monothermes monobares
- Exprimer l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques
- Prévoir le sens d'évolution d'un système chimique contenant une espèce chimique dans plusieurs phases

## I. Second principe de la thermodynamique

### A. Énoncé du second principe

#### • Énoncé du second principe :

Pour tout système, il existe une **fonction d'état extensive**, notée  $S$ , appelée **entropie** (unité :  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ), qui ne peut que croître pour un système isolé.

Au cours d'une transformation d'un système fermé, la **variation d'entropie** se décompose en deux termes :

- Un terme d'échange avec l'extérieur, appelée **entropie d'échange** et notée  $S_e$ . Dans le cas d'un système fermé, en contact avec un unique thermostat de température  $T_{ext}$  constante, l'entropie d'échange se calcule ainsi :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

- Un terme de **création d'entropie**, notée  $S_c$ , dû à l'existence de phénomènes irréversibles. L'entropie créée est positive pour une transformation irréversible, nulle pour une transformation réversible.

$$\delta S_c \geq 0$$

Le second principe de la thermodynamique peut donc s'écrire ainsi :

- **Pour une transformation infinitésimale** :  $dS = \delta S_c + \delta S_e$
- **Pour une transformation macroscopique** :  $\Delta S = S_e + S_c$



L'entropie  $S$  est une fonction d'état, qui ne dépend donc que de l'EI et de l'EF du système.

En revanche, l'entropie échangée  $S_e$  et l'entropie créée  $S_c$  ne sont pas des fonctions d'état (dépendent du chemin suivi).

**Remarque :** On retrouve bien le fait que l'entropie ne peut que croître pour un système isolé (pour lequel il n'y a pas de transfert thermique).

## B. L'entropie exprimée par la thermodynamique statistique

### 1. $S = k_B \ln(\Omega)$

La thermodynamique statistique a permis d'apporter une interprétation à cette grandeur qui est très abstraite !

L'entropie peut être vue comme une **mesure du désordre des particules constituant le système à l'échelle microscopique**. Un système isolé **évolue spontanément vers le plus grand désordre** au cours du temps.

Considérons un état macroscopique pour un système. Plusieurs configurations microscopiques permettent de réaliser cet état macroscopique : on les nomme les **micro-états** associés et on en dénombre  $\Omega$ . Chaque micro-état peut être défini par la donnée de la position, de la vitesse et du niveau d'énergie pour chaque particule.

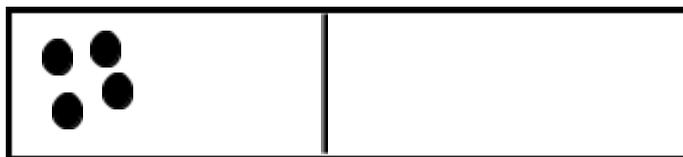
En physique statistique, l'entropie est définie pour un état macroscopique comme :

$$S = k_B \ln \Omega$$

avec  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , la **constante de Boltzmann**.

### 2. L'entropie ne peut qu'augmenter dans un système isolé

Prenons un exemple de situation en thermodynamique : on imagine une boîte séparée en deux compartiments de même taille et on introduit dans un premier temps 4 particules identiques A, B, C et D dans le compartiment de gauche.



L'état initial est décrit par une seule configuration microscopique,  $\Omega = 1$ . L'entropie du système vaut 0.

On enlève ensuite la paroi séparant les deux compartiments. Intuitivement, on sait bien que si on laisse le système évoluer jusqu'à l'état d'équilibre, **les particules vont s'homogénéiser dans la boîte** : il y aura a priori **deux particules à droite et deux particules à gauche**.

Dénombrons les **configurations microscopiques**  $\Omega$  qui vérifie cet état macroscopique : à gauche, on peut trouver les particules A, B ou A,C ou A,D ou B,C ou B,D ou C,D ce qui correspond à **6 états possibles**.

L'entropie du système à l'équilibre vaut donc :  $S = k_B \ln 6 = 2,47 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**L'entropie a bien augmenté au cours de cette transformation spontanée.**

Le système évolue vers plus de désordre

### 3. Le système ne revient jamais à son état initial

Avec ce type de raisonnement on peut également comprendre que **le système ne reviendra jamais à son état initial**. Considérons désormais un système à 52 particules. Initialement, toutes les particules sont dans le compartiment de gauche, on enlève la paroi entre les deux compartiments et on laisse le système évoluer spontanément.

Comment y-a-t-il **d'arrangements possibles des particules** dans cette boîte ?

Chaque particule se trouve soit à gauche, soit à droite soit  $2^{52}$  **possibilités**.

Les particules pourraient éventuellement revenir toutes dans le compartiment de gauche après un certain temps d'évolution. Une seule configuration microscopique rend cette observation macroscopique possible.

La probabilité que cela arrive vaut donc :  $P(\text{toutes les particules à gauche}) = \frac{1}{2^{52}}$

Supposons désormais que le système évolue d'une configuration à une autre chaque seconde. Il faudrait attendre en moyenne  $2^{52}$  secondes pour que le système retrouve sa configuration initiale. Pour être plus parlant, cela correspond à 140 milliards d'années soit 10 fois l'âge de l'Univers... Aucune chance que cela se produise !

Et encore, on a considéré 52 particules et non  $N_A = 6,02 \times 10^{23}$  particules, comme c'est véritablement le cas...

#### 4. L'entropie de la phase gaz est plus élevée que celles des phases condensées

En thermodynamique statistique, l'état final le plus probable est celui qui est observé expérimentalement, non pas parce que les autres états sont « interdits », mais parce que leur probabilité de réalisation est faible.

**L'entropie d'une mole de gaz est plus élevée que celle d'une mole de liquide ou de solide.**

En effet, les molécules de gaz occupent tout l'espace disponible, rendant le nombre de micro-états accessibles particulièrement important. Le désordre moléculaire dans un gaz est grand.

#### C. Troisième principe de la thermodynamique : $S(T=0K) = 0$

**Troisième principe de la thermodynamique :** A  $T = 0$  K (zéro absolu), l'entropie du système est nulle.

#### D. Identités thermodynamiques

Objectif : Relier la fonction d'état  $S$  aux fonctions d'état  $U$  et  $H$  précédemment étudiées.

##### 1. $dU = -P dV + T dS$

###### Démonstration de l'identité thermodynamique :

On considère une transformation élémentaire pour un *système fermé de composition fixée*, où seules les forces de pression travaillent :

- Premier principe :  $dU = -P_{ext} dV + \delta Q$
- Second principe :  $dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T_{ext}} \Rightarrow \delta Q = T_{ext} dS - T_{ext} \delta S_c$

Ainsi :

$$dU = -P_{ext} dV + T_{ext} dS - T_{ext} \delta S_c$$

Sur un *chemin réversible*, on en déduit :

$$T_{ext} = T ; P_{ext} = P ; \delta S_c = 0$$

**Première identité thermodynamique :**  $dU = -PdV + TdS$



La première identité thermodynamique et le premier principe sont **valables pour toute transformation**.

**Identification terme à terme avec la première identité thermodynamique :**

Mais l'identification terme à terme n'est vraie que si la transformation est réversible, avec uniquement les forces de pression qui travaillent.

Une variation d'entropie ou une variation de volume entraîne donc une variation d'énergie interne. Cela signifie que l'entropie et le volume sont les variables naturelles de l'énergie interne  $U(S, V)$ . L'énergie interne est une fonction adaptée pour étudier des transformations à entropie ou volume constant.

Ainsi,

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} dS$$

Par identification, il est possible de déduire une définition de la température et de la pression.

- $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n}$ , la **température thermodynamique** du système
- $P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n}$ , la **pression** régnant dans le système

Il est bien sûr possible de montrer que ces définitions se recoupent avec celles vues notamment en mécanique.

**2. dH = T dS + V dP**

La fonction étudiée dans le cadre du premier chapitre de thermochimie est l'**enthalpie** ( $H = U + PV$ ), qui se révèle pratique dans le cas de l'étude d'une **transformation monobare** (car  $\Delta H = Q$ )

$$\text{Seconde identité thermodynamique : } dH = TdS + VdP$$

**C'est à vous !** Démontrer la seconde identité thermodynamique

Une **variation d'entropie ou une variation de pression** entraîne donc une **variation d'enthalpie**.

Cela signifie que l'entropie et la pression sont les variables naturelles de l'enthalpie  $H(S, P)$ . L'enthalpie est une fonction adaptée pour étudier des transformations à entropie ou à pression constante.

• Remarque :

Les **variables en thermodynamique fonctionnent par paires** d'une variable intensive avec une variable extensive :

- T est une variable intensive qui fonctionne avec S une variable extensive
- P est une variable intensive qui fonctionne avec V une variable extensive

Ces deux variables sont dites variables conjuguées.

**Bilan :**

- Second principe de la thermodynamique est  $dS = \delta S_c + \delta S_e$  pour une transformation infinitésimale et  $\Delta S = S_e + S_c$  pour une transformation macroscopique.
- L'entropie créée  $S_c = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \delta S_c$  est toujours positive ou nulle car  $\delta S_c \geq 0$
- $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$  donc l'entropie échangée  $S_e = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \delta S_e = \int_{\text{état initial}}^{\text{état final}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$
- Si le système est isolé,  $Q = 0$  donc  $S_e = 0$ . Donc  $\Delta S \geq 0$ . On peut aussi le montrer en utilisant l'entropie de Boltzmann pour un système isolé.
- Troisième principe de la thermodynamique :  $S(T=0K) = 0$
- Première identité thermodynamique  $dU = -P dV + T dS$  (à savoir démontrer avec le premier principe pour une transformation réversible)
- Second identité thermodynamique :  $dH = T dS + V dP$  (à savoir démontrer à partir de la première identité thermodynamique)

**QCM (10 questions)**

1. Lors d'une transformation **macroscopique**, la variation d'entropie du système est donnée par :

- A.  $\Delta S = \int \delta S_c$
- B.  $\Delta S = \int \delta Q / T_{\text{int}}$
- C.  $\Delta S = S_e + S_c$
- D.  $\Delta S = S_e - S_c$

2. L'entropie **créée** lors d'un processus irréversible entre deux états est :

- A. Toujours négative
- B. Toujours nulle
- C. Toujours positive ou nulle
- D. Négative pour une détente

3. L'entropie **échangée**  $S_e$  d'un système en contact avec un thermostat à température  $T_{\text{ext}}$  s'écrit :

- A.  $S_e = Q / T$
- B.  $S_e = \int \delta Q / T$
- C.  $S_e = \int \delta Q / T_{\text{int}}$
- D.  $S_e = \int \delta Q / T_{\text{ext}}$

4. Pour un système **isolé**, la variation d'entropie  $\Delta S$  vérifie :

- A.  $\Delta S = 0$
- B.  $\Delta S < 0$
- C.  $\Delta S \geq 0$
- D.  $\Delta S = S_e$

5. Le second principe de la thermodynamique, sous forme différentielle pour une transformation infinitésimale, s'écrit :

- A.  $dS = \delta Q / T$
- B.  $dS = \delta S_c + \delta S_e$
- C.  $dS = \delta S_e - \delta S_c$
- D.  $dS = dU/T + P dV/T$

6. L'entropie de Boltzmann permet de justifier que pour un système isolé :

- A.  $S = 0$
- B.  $\Delta S < 0$
- C.  $\Delta S = \delta Q / T$
- D.  $\Delta S \geq 0$

7. Le troisième principe de la thermodynamique stipule que :

- A. À  $T = 0$  K, l'énergie interne est nulle
- B. À  $T = 0$  K, l'entropie est arbitraire
- C. À  $T = 0$  K, l'entropie est nulle
- D. À  $T = 0$  K, la chaleur échangée est maximale

8. La première identité thermodynamique est :

- A.  $dU = -P dV + T dS$
- B.  $dU = T dV - P dS$
- C.  $dU = C_v dT$
- D.  $dU = P dV + T dS$

9. La première identité thermodynamique peut être déduite :

- A. De l'équation de Boltzmann
- B. De la conservation de l'énergie + transformation réversible
- C. De la définition de l'entropie
- D. Du second principe seulement

10. La deuxième identité thermodynamique est :

- A.  $dH = T dS - V dP$
- B.  $dH = T dS + V dP$
- C.  $dH = S dT + P dV$
- D.  $dH = dU + P dV$

## II- L'enthalpie libre : la fonction du chimiste

### A- Notion de potentiel thermodynamique

L'objectif de ce chapitre (et de l'ensemble de la thermochimie) est de comprendre la **notion d'équilibre chimique** ainsi que le **sens d'évolution d'un système en transformation chimique**.

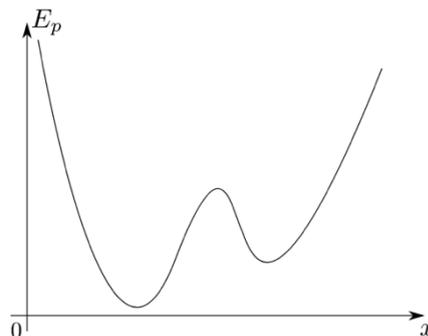
Cette notion a été abordée dans le cadre du cours de mécanique pour étudier **l'équilibre mécanique d'un système d'un point de vue énergétique**.

Considérons une particule  $m$  se déplaçant sur un axe  $x$  et soumise à une force conservative :  $\vec{f} = - \frac{dE_p}{dx} \vec{u}_x$ .

Les positions d'équilibres sont donc souvent repérées sur un graphique  $E_p = f(x)$ .

- Les positions d'équilibres mécaniques correspondent alors aux **extrema d'énergie potentielle**.
- Les **positions d'équilibres stables** correspondent aux **minima d'énergie potentielle**.

Cette notion se généralise en thermodynamique.



**Potentiel thermodynamique** : une fonction d'état qui décroît lors de l'évolution spontanée d'un système. Il tend vers une valeur minimale, lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique.

### B- Enthalpie libre G comme potentiel thermodynamique à température et pression fixées

#### 1. Introduction à l'enthalpie libre G = H-TS

On introduit la **fonction d'état extensive**, notée  $G$  et nommée **enthalpie libre** (ou parfois **énergie de Gibbs**, d'où la lettre  $G$ ), en Joule (J), telle que :

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

#### 2. G potentiel thermodynamique à T,P fixés : $dG \leq 0$

**Montrons que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique pour une transformation à T et P fixées.**

Considérons un système *fermé* de *composition fixée* subissant une *transformation monotherme et monobare*. On supposera que les seuls travaux s'exerçant sur le système sont les *travaux des forces de pression*.

La différentielle de G s'exprime ainsi :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Or la transformation étant isotherme, isobare, T et P ne varient pas donc  $dT=0$  et  $dP=0$ .

$$dG = dU + PdV - TdS$$

Appliquons les principes de la thermodynamique :

- Premier principe :  $dU = -P dV + \delta Q$
- Second principe :  $dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = TdS - T\delta S_c$

On en déduit  $dU = -P dV + T dS - T \delta S_c$

$$dG = -P dV + TdS - T\delta S_c + PdV - TdS$$

$$dG = -T \delta S_c \leq 0 \text{ car } S_c \geq 0$$

Lors d'une évolution spontanée,  $dG \leq 0$  et l'équilibre thermodynamique est atteint si  $dG = 0$ . Cette fonction d'état est le **potentiel thermodynamique pour une transformation à T et P fixées**.

**C'est à vous !** Refaire la démonstration

*Remarque :* Et pour une transformation monotherme/monobare ?

G est une **fonction d'état** donc **son évolution ne dépend pas du chemin suivi**. Pour une transformation monotherme, monobare :  $p_i = p_f = p_{ext}$  et  $T_i = T_f = T_{ext}$ .

On peut choisir d'étudier G sur un chemin isotherme et isobare et on arrive au même résultat.

### 3. Identité thermodynamique : $dG = VdP - SdT$

Pour un système thermodynamique fermé à composition fixée :

$$dG = d(U + pV - TS)$$

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS - SdT$$

En utilisant l'**identité thermodynamique pour U** :  $dU = TdS - pdV$

$$dG = TdS - pdV + pdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration

Une **variation de pression** ou une **variation de température** entraîne donc une **variation d'enthalpie libre**.

Cette identité thermodynamique fait apparaître que les **variables naturelles de l'enthalpie libre** sont bien la **pression** et la **température**, pour un système de composition fixée :  $G(P, T)$ .

*Remarque :* Par identification, il est possible de déduire une définition de la température et de la pression :

- $P = \left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_{T,n}$ , la pression du système
- $S = - \left. \frac{\partial G}{\partial S} \right|_{p,n}$ , l'entropie du système

## 4. Le théorème de Schwartz pour démontrer certaines relations

Un point de maths :

Ce chapitre fait intervenir de nombreuses dérivées partielles, comme vous avez déjà pu le constater ! En thermochimie, il est possible d'utiliser le **théorème de Schwarz**.

**Théorème de Schwarz :** La dérivée partielle est commutative.

**C'est à vous ! Exemple 1 :** Montrer la relation de Maxwell :  $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p,n} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,n}$

**Exemple 2 :** Montrer la relation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$-\frac{H}{T^2} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right|_{p,n}$$

Nous avons défini l'enthalpie libre ainsi :  $G = H - TS$  soit  $H = G + TS$

$$\text{Or } S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n}$$

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n}$$

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n}$$

De plus :

$$-\frac{H}{T^2} = G \times \left( -\frac{1}{T^2} \right) + \left( \frac{1}{T} \right) \times \left( \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n} \right)$$

$$-\frac{H}{T^2} = G \times \left( \left. \frac{\partial \left( \frac{1}{T} \right)}{\partial T} \right|_{p,n} \right) + \left( \frac{1}{T} \right) \times \left( \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n} \right)$$

On reconnaît l'expression :  $(uv)' = u'v + uv'$

On en déduit bien la relation de **Gibbs-Helmholtz** :  $-\frac{H}{T^2} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right|_{p,n}$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration précédente sur une feuille de brouillon

## C- Le potentiel chimique $\mu_i$

### 1. Enthalpie libre molaire partielle ou potentiel chimique $\mu_i$

En chimie, les quantités de matière ne sont pas fixées !

G est une **grandeur extensive** qui **dépend de ces quantités de matière**. A priori, dans l'identité thermodynamique, il faut donc introduire le fait que la quantité de matière évolue au cours de la transformation chimique.

Considérons un système composé de  $k$  constituants dont la quantité de matière sera notée  $n_k$  (variable cette fois).

La différentielle de G s'écrit ainsi en fonction de ses variables naturelles :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, n_k} dP + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_k} dT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

En utilisant les résultats précédents, l'**identité thermodynamique** s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i$$

### **Définition du potentiel chimique :**

$\left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$  est l'**enthalpie libre molaire partielle associée au constituant physico-chimique  $i$** . Cette grandeur est appelée **potentiel chimique** du constituant  $i$ , notée  $\mu_i$ .

## **2. Identité thermodynamique $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$**

Identité thermodynamique pour un système dont la composition varie :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

De même :  $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$

## **3. Théorème d'Euler : $G = \sum n_i \mu_i$**

• D'après le **théorème d'Euler** (*chapitre TM\_1*), la grandeur extensive  $G$  peut être exprimée en fonction des grandeurs molaires associées à chacun des constituants physico-chimiques du système.

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

$$\Delta G = G_f - G_i = \sum_i \mu_{i,f} n_{i,f} - \sum_i \mu_{i,0} n_{i,0}$$

Nous venons de voir l'expression la plus complète de la variation d'enthalpie libre pour un système en transformation chimique. Comment l'utiliser pour prédire le sens d'évolution d'un système en transformation chimique ?

Nous allons étudier un exemple simple : une transition de phase.

## **D- Pour un système polyphasé, le transfert de matière se fait vers la phase où $\mu$ est le plus bas**

### **Critère d'évolution dans un système polyphasé :**

Dans un **système polyphasé**, le transfert de matière se fait systématiquement vers la phase où le potentiel chimique est le plus bas (**dans le sens des potentiels chimiques décroissants**).

**Démonstration sur** un système *fermé* contenant de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur. Cette transformation sera supposée *isotherme* et *isobare*.

On notera la quantité de matière du constituant  $H_2O$  :  $n_{H_2O}^l$  dans la phase liquide et  $n_{H_2O}^g$  dans la phase gaz

**G est potentiel thermodynamique à T,P constant** pour une évolution spontanée:

$$dG \leq 0 \quad (1)$$

**L'identité thermodynamique sur G** :  $dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$ , la transformation est isotherme, isobare :

$$dG = \mu_{H_2O}^l dn_{H_2O}^l + \mu_{H_2O}^g dn_{H_2O}^g \quad (2)$$

**La conservation de la matière** impose, le système étant fermé :  $n_{H_2O}^l = n_{H_2O}^l + n_{H_2O}^g = \text{constante}$

donc  $dn_{H_2O}^l = 0$  soit  $dn_{H_2O}^l + dn_{H_2O}^g = 0$ , on a ainsi :

$$dn_{H_2O}^l = - dn_{H_2O}^g \quad (3)$$

Dis de manière plus simple : toute l'eau qui part de la phase liquide va dans la phase gaz et inversement, puisque le système est fermé.

En associant (1), (2) et (3), on a :

$$(\mu_{H_2O}^l - \mu_{H_2O}^g) dn_{H_2O}^l \leq 0$$

- Si  $\mu_{H_2O}^l > \mu_{H_2O}^g$ , alors  $dn_{H_2O}^l < 0$ , la phase liquide perd de la matière et se vaporise

$$\mu_{H_2O}^l > \mu_{H_2O}^g \text{ l'eau passe en phase gaz}$$

- Si  $\mu_{H_2O}^l < \mu_{H_2O}^g$ , alors  $dn_{H_2O}^l > 0$ , la phase vapeur perd de la matière et se liquéfie

$$\mu_{H_2O}^l < \mu_{H_2O}^g \text{ l'eau passe en phase liquide}$$

**C'est à vous !** Refaire la démonstration

**Remarque :** Le potentiel chimique ne dépend pas de la quantité de matière : il s'agit d'une **grandeur intensive**. Ainsi, le constituant A va intégralement passer dans la phase liquide ou gaz. Ceci n'est vrai que parce que l'eau est pure dans chacune des deux phases.

### **Condition d'équilibre dans un système polyphasé**

A l'équilibre de phases, l'enthalpie libre est minimale :  $dG = 0$ . Ainsi, la coexistence des deux phases impose :

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

La fonction d'état *enthalpie libre G* est un *potentiel thermodynamique* : cela signifie que *G décroît lors de l'évolution spontanée d'un système chimique* jusqu'à atteindre un minimum.

Pour connaître le sens d'évolution du système chimique, il faut donc déterminer G ou au moins sa variation. Pour cela, il faut **connaître l'expression des potentiels chimiques** pour chacun des constituants.

**Bilan :**

- Fonction d'état enthalpie libre  $G$  :  $G = U + PV - TS = H - TS$
- $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$  or  $dU = \delta W + \delta Q$  d'après le premier principe et  $\delta Q = TdS - T\delta S_c$  d'après le second principe donc  $dG = -T\delta S_c \leq 0$  pour une transformation à  $T, P$  constants.
- **G est un potentiel thermodynamique à  $T, P$  constants** :  $G$  décroît lors d'une évolution spontanée d'un système et atteint un minimum local lors de l'équilibre thermodynamique.
- Identité thermodynamique sur  $G$  :  $dG = VdP - SdT$  (à savoir démontrer pour une transformation réversible)
- Gibbs-Helmoltz :  $-\frac{H}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{p,n}$
- $dG = \frac{\partial G}{\partial P}\bigg|_{T, n_k} dP + \frac{\partial G}{\partial T}\bigg|_{p, n_k} dT + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i}\bigg|_{T, p, n_{k \neq i}} dn_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$
- Théorème d'Euler:  $G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i$
- Équilibre diphasique à  $T, P$  constants  $\Rightarrow dG \leq 0$  donc  $\mu_{H_2O}^l dn_{H_2O}^l + \mu_{H_2O}^g dn_{H_2O}^g \leq 0$ , et par conservation de la matière  $dn_{H_2O}^l = -dn_{H_2O}^g$ ,  $(\mu_{H_2O}^l - \mu_{H_2O}^g) dn_{H_2O}^l \leq 0$ . Déplacement vers la phase de plus faible potentiel chimique.
- A l'équilibre  $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$

1. L'expression correcte de l'enthalpie libre  $G$  est

:

- A.  $G = U - pV + TS$
- B.  $G = U + pV - TS$
- C.  $G = H + TS$
- D.  $G = H - PV$

2. Pour une transformation à température et pression constantes, la variation de  $G$  s'écrit :

- A.  $dG = V dP - S dT$
- B.  $dG = -T * \delta S_c$
- C.  $dG = T * \delta S_e$
- D.  $dG = -P dV + T dS$

3. Lors d'une évolution spontanée à  $T, P$  constants, la fonction  $G$

- A. Reste constante
- B. Augmente
- C. Diminue
- D. Est nulle

4. À l'équilibre thermodynamique (à  $T, P$  constants), la fonction  $G$  :

- A. Est maximale
- B. Est minimale
- C. Est infinie
- D. Ne varie pas

5. L'identité thermodynamique associée à  $G$ , pour une transformation réversible, est :

- A.  $dG = T dS + V dP$
- B.  $dG = V dP - S dT$
- C.  $dG = S dT + V dP$
- D.  $dG = -P dV + T dS$

6. L'expression générale de  $dG$  pour un système multicomposant est :

A.  $dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$

B.  $dG = P dV - T dS + \sum_i \mu_i dn_i$

C.  $dG = -V dP + S dT + \sum_i n_i d\mu_i$

D.  $dG = T dS + V dP + \sum_i n_i d\mu_i$

7. Le théorème d'Euler appliqué à  $G$  donne :

A.  $G = \sum_i \mu_i dn_i$

B.  $G = \sum_i n_i \mu_i$

C.  $G = \sum_i \mu_i / n_i$

D.  $G = \sum_i n_i / T$

8. À l'équilibre diphasique à  $T, P$  constants, la matière se déplace :

A. Vers la phase de plus forte énergie interne

B. Vers la phase de plus haute température

C. Vers la phase de plus faible potentiel chimique

D. Vers la phase de plus faible entropie

9. À l'équilibre chimique, les potentiels chimiques vérifient :

A.  $\mu_A > \mu_B$

B.  $\mu_A = \mu_B$

C.  $\mu_A < \mu_B$

D.  $\mu_A + \mu_B = 0$

### III- Étude du Potentiel chimique

**Rappel :** le **potentiel chimique**  $\mu_i$  du constituant physico-chimique  $i$  est l'**enthalpie libre molaire partielle** associée à ce constituant.

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$$

#### A- Influence de différents paramètres sur le potentiel chimique

Le potentiel chimique est une **grandeur intensive** : ne dépend donc pas des quantités de matière.

Le **potentiel chimique dépend de la température, de la pression et de la composition du système chimique (plus exactement des fractions molaires  $x_i$  pour l'ensemble des constituants)**.

##### 1. Variation de $\mu$ avec la pression

- Pour connaître la variation du potentiel chimique avec la pression, il faut s'intéresser à :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_{k \neq i}} = \bar{V}_i = V_{m,i}$$

**C'est à vous !** Démontrez la relation précédente :

Il faut donc s'intéresser au **volume molaire partiel des constituants physico-chimiques** pour étudier la dépendance du potentiel chimique avec la pression.

**Exemple :** Sous 1 bar, à 277 K

$$V_m(H_2O(s)) = 2,0 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m(H_2O(l)) = 1,8 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m(H_2O(g)) = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

De plus, le volume molaire partiel étant positif, le potentiel chimique d'un gaz augmente lorsque la pression augmente.

$$V_{m,i} > 0, \mu \text{ augmente lorsque } P \text{ augmente}$$

Pour un **gaz**, le volume molaire partiel peut être calculé à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$V = \frac{nRT}{P} \text{ donc } V_m = \frac{RT}{P}$$

Pour un gaz, l'influence de la pression sur  $\mu$  est grande.

Pour une **phase condensée**, l'influence de la pression est négligeable. En première approximation, on pourra supposer que le **potentiel chimique ne dépend pas de la pression**.

Pour une phase condensée, l'influence de la pression sur  $\mu$  est négligeable

## 2. Variation de $\mu$ avec la température

La variation du potentiel chimique avec la température est donnée par :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_{k \neq i}} = - \bar{S}_i = - S_{m,i}$$

**C'est à vous !** Démontrez la relation précédente :

Il faut donc s'intéresser à l'entropie molaire partielle des constituants physico-chimiques.

**Exemple :** Sous 1 bar, à 298 K

$$S_m(H_2O(l)) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m(H_2O(g)) = 188 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'entropie molaire est le plus souvent positive :  **$\mu$  diminue lorsque la température augmente.**

L'influence de T sur  $\mu$  est non négligeable

De plus, la dépendance du potentiel chimique avec la température ne peut pas être négligée. Il peut toutefois être noté que **l'entropie molaire d'un gaz est plus importante que l'entropie molaire d'une phase condensée**.

## **B- Expression de $\mu$ dans le cas d'un gaz parfait pur $\mu_i^*(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$**

### **1. Potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$**

Au cours du premier chapitre de thermochimie, nous avons introduit la notion d'état standard d'un constituant physico-chimique à la température T, nécessaire à la construction de tables thermodynamiques.

Cette notion va être utilisée ici.

Le **potentiel chimique standard d'un constituant à la température T**, noté  $\mu_i^\circ(T)$ , correspond au potentiel chimique du constituant physico-chimique pris dans son état standard à la température T.

Ces grandeurs sont tabulées à 298 K pour les constituants physico-chimiques usuels.

### **2. Lien entre $\mu_i^*(T, P)$ , potentiel chimique d'un corps pur, et $\mu_i^\circ(T)$ pour un gaz parfait**

Point sur la notation : Le **potentiel chimique d'un corps pur** est noté avec une \*

Démonstration dans le cas d'un gaz parfait pur :

État standard d'un gaz parfait à la température T et à la pression  $p$  : gaz parfait pur à T et à la **pression  $P^\circ$**

Pour faire le lien entre le potentiel chimique standard (tabulé) et le potentiel chimique du gaz parfait, il faut donc s'intéresser à **l'influence de la pression sur le potentiel chimique**.

On rappelle que :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_{k \neq i}} = \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$$

Ainsi :

$$\int_{P^\circ}^p d\mu_i^* = \int_{P^\circ}^p \bar{V}_i dP = \int_{P^\circ}^p \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, P^\circ) = RT \int_{P^\circ}^p \frac{dP}{P}$$

$$\mu_i^*(T, p) - \mu_i^*(T, P^\circ) = RT \ln\left(\frac{p}{P^\circ}\right)$$

or  $\mu_i^*(T, P^\circ) = \mu_i^\circ(T)$

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p}{P^\circ}\right)$$

On remarque que le terme apparaissant dans le logarithme correspond à l'activité du gaz parfait :  $a_{\text{gaz}} = \frac{p}{P^\circ}$ .

Ainsi, on peut écrire :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

## **C- Expressions du potentiel chimique $\mu_i(T, P, x_i)$ en fonction du modèle d'étude**

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

avec  $a_i$  l'activité physico-chimique du constituant.

**Remarque :** On retrouve le fait que le potentiel chimique d'un constituant dans son état standard vaut le potentiel chimique standard.

Modèle d'étude	État standard	Activité	Potentiel chimique	Remarques
<i>Gaz parfait pur</i>	Gaz parfait pur à T et $p^\circ$	$a_i = \frac{P}{p^\circ}$	$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^o(T) + RT \ln\left(\frac{P}{p^\circ}\right)$	Démonstration à connaître !
<i>Gaz parfait en mélange idéal</i>	Gaz parfait pur à T et $p^\circ$	$a_i = \frac{P_i}{p^\circ}$	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^\circ}\right)$ $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln\left(x_i^g\right)$	$P_i = x_i^g \times P$ ce qui permet de montrer la deuxième expression
<i>Corps pur condensé (liquide ou solide) <b>incompressible</b></i>	Corps pur à T et $p^\circ$	$a_i = 1$	$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^o(T)$	 Dans certains exos, l'influence de P sur le potentiel chimique ne sera pas négligée !!! <b>cf osmose</b>
<i>Mélange condensé idéal</i>	Corps pur à T et $p^\circ$	$a_i = x_i$	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$	$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^o(T)$ en négligeant l'effet de la pression sur $\mu_i$
<i>Solvant (constituant majoritaire d'une solution)</i>	Corps pur à T et $p^\circ$	$a_i = 1$	$\mu_i(T, P) = \mu_i^o(T)$	Le solvant se comporte comme un constituant liquide pur.
<i>Soluté (constituant minoritaire d'une solution)</i>	Soluté infiniment dilué à 1 mol/L, à T et $p^\circ$	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{o,\infty}(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	

On adopte également une **expression générale pour les constituants d'un mélange**.

Le potentiel chimique d'un constituant en mélange à la température T et à la pression p peut s'écrire :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)$$

**C'est à vous !** Donner l'expression du potentiel chimique des constituants dans les cas suivants.

- Du propane gazeux dans un mélange parfait propane-méthane à T et P :
  
- De l'argent solide dans un mélange idéal solide argent-or à T et P :
  
- Du  $CO_2$  gazeux à la température T et la pression  $p_{CO_2}$  :

- Du  $CO_2$  dissous dans une solution aqueuse idéale à T et P :

### Bilan

- Expression du potentiel chimique  $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$
- $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_{k \neq i}} = V_{m,i}$  et  $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P, n_{k \neq i}} = -S_{m,i}$  (à savoir démontrer)
- Le **potentiel chimique standard**  $\mu_i^\circ(T)$ , correspond au potentiel chimique d'un constituant i pris dans son état standard à la température T.
- L'expression générale du potentiel chimique est :  $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  (à savoir démontrer pour un gaz parfait + connaître expression pour chacun des cas possibles).

1. La définition rigoureuse du potentiel chimique  $\mu_i$  dans un système multicomposants est :

- A.  $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{T, P, n_{k \neq i}}$   
 B.  $\mu_i = (\partial S / \partial n_i)_{T, P, n_{k \neq i}}$   
 C.  $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, P, n_{k \neq i}}$   
 D.  $\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{T, P, n_{k \neq i}}$

2. Donner l'expression vraie :

- A.  $(\partial \mu_i / \partial P)_T = -S_{m,i}$   
 B.  $(\partial \mu_i / \partial T)_P = V_{m,i}$   
 C.  $(\partial \mu_i / \partial P)_T = V_{m,i}$   
 D.  $(\partial \mu_i / \partial T)_P = P_{m,i}$

3. L'interprétation physique de  $(\partial \mu_i / \partial T)_P$  est :

- A. L'enthalpie molaire  
 B. L'énergie libre de Helmholtz  
 C. L'opposé de l'entropie molaire  
 D. La capacité thermique molaire

4. L'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur est :

- A.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$   
 B.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i / P^\circ)$   
 C.  $\mu_i = RT \ln(P_i)$   
 D.  $\mu_i = \mu_i^\circ + P_i / RT$

5. Dans un mélange idéal de gaz parfaits, le potentiel chimique de i est :

- A.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$   
 B.  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(P_i / P^\circ)$   
 C.  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i)$   
 D.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(V_i / V^\circ)$

6. Dans un corps pur condensé incompressible, on suppose que :

- A.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i)$   
 B.  $a_i = x_i$   
 C.  $a_i = 1$   
 D.  $\mu_i = \mu_i^\circ + P_i / RT$

7. Pour un soluté dilué dans une solution, l'activité est donnée par :

- A.  $a_i = c_i / c^\circ$
- B.  $a_i = P_i / P^\circ$
- C.  $a_i = x_i$
- D.  $a_i = \mu_i / \mu_i^\circ$

8. Dans un mélange condensé idéal, le potentiel chimique du constituant  $i$  est :

- A.  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i)$
- B.  $\mu_i = \mu_i^\circ + x_i / RT$
- C.  $\mu_i = RT \ln(x_i)$
- D.  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(P_i / P^\circ)$

9. L'égalité des potentiels chimiques entre deux phases à l'équilibre signifie :

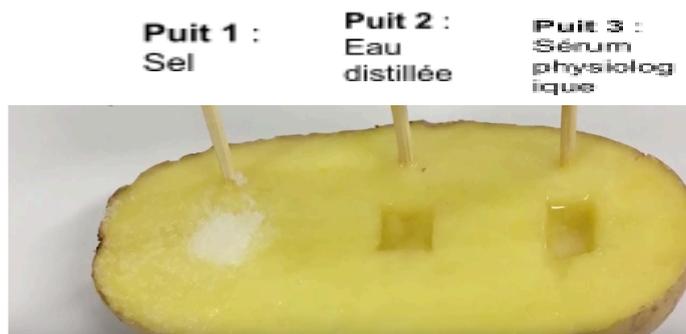
- A. Équilibre thermique
- B. Équilibre chimique
- C. Équilibre mécanique
- D. Équilibre matière (transfert nul)

10. Lors du passage d'un corps de la phase liquide vers la phase gazeuse à  $T$  et  $P$  constants, on a :

- A.  $\mu_{\text{liquide}} < \mu_{\text{gaz}}$
- B.  $\mu_{\text{gaz}} < \mu_{\text{liquide}}$

## IV- Phénomène d'osmose

### A. Expérience introductive : expérience de la pomme de terre



<https://www.youtube.com/watch?v=kWjfVvVXjiA>

**Observations :** au bout d'une heure, il y a migration de l'eau dans le puits 1

Pour expliquer ce phénomène, nous allons appliquer un raisonnement semblable à celui utilisé pour les transferts de phase (partie II).

Dans un système polyphasé, le transfert de matière se fait spontanément vers la phase où le potentiel chimique est le plus bas.

L'espèce qui migre est l'eau qui est une phase condensée que l'on suppose dans un premier temps incompressible.

On se place dans le modèle des **mélanges idéaux de phases condensées**.

Son potentiel chimique dans les trois puits s'écrit :

$$\begin{aligned}\mu_{H_2O,1}(T, P, x_{H_2O,1}) &= \mu_{H_2O}^*(T, P) + RT \ln(x_{H_2O,1}) \\ \mu_{H_2O,2}(T, P, x_{H_2O,2}) &= \mu_{H_2O}^*(T, P) + RT \ln(x_{H_2O,2}) = \mu_{H_2O}^*(T, P) \\ \mu_{H_2O,3}(T, P, x_{H_2O,3}) &= \mu_{H_2O}^*(T, P) + RT \ln(x_{H_2O,3})\end{aligned}$$

$$\text{Or } x_{H_2O,1} < x_{H_2O,3} < x_{H_2O,2}$$

$$\text{donc } \mu_{H_2O,1} < \mu_{H_2O,3} < \mu_{H_2O,2}$$

L'eau migre donc vers le puit 1 puisque c'est là que son potentiel chimique est le plus faible.

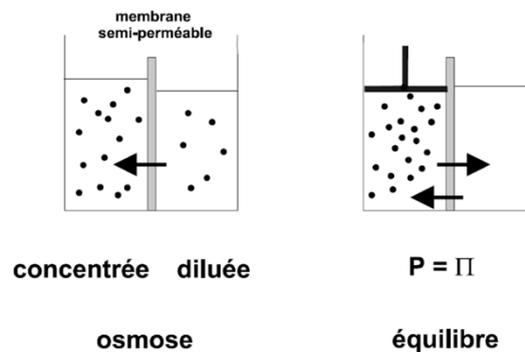
**C'est à vous !** Refaire la démonstration

Qualitativement, ce phénomène est dû à la différence de concentration en sel dans les trois puits et dans la pomme de terre : il y a migration du solvant (l'eau) jusqu'à équilibrer les concentrations en sel. Ce phénomène s'appelle l'**osmose**.

## B. Définitions

### 1. Le phénomène d'osmose

Le **phénomène d'osmose** est un **phénomène de diffusion de matière** lorsque deux solutions qui n'ont pas la même concentration sont séparées par une membrane semi-perméable (perméable au solvant). On observe un **transfert de solvant de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée** : le système tend à équilibrer les concentrations.



### 2. La pression osmotique $\Pi$

On appelle **pression osmotique**, notée le plus souvent  $\Pi$ , la surpression à appliquer pour empêcher l'afflux de solvant à travers la membrane.



Pour calculer la pression osmotique dans une solution contenant un soluté, il est possible d'utiliser un raisonnement basé sur les potentiels chimiques **en ne négligeant pas l'influence de la pression sur le potentiel chimique des phases condensées**.

## C. Influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée

Précédemment, en négligeant l'influence de la pression, nous avons indiqué que :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^{\circ}(T)$$

On souhaite désormais connaître l'**influence de P sur le potentiel chimique sur une phase condensée**. On rappelle

$$\text{que : } \left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_{T,n} = V_{m,i}$$

Le **volume molaire est supposé indépendant de la pression**. On intègre l'expression précédente entre P et  $P^{\circ}$ .

$$\int_{P^{\circ}}^P d\mu_i^* = \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i} dP = V_{m,i} \int_{P^{\circ}}^P dP$$

$$\mu_i^*(T, P) - \mu_i^*(T, P^{\circ}) = V_{m,i} (P - P^{\circ})$$

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m,i} (P - P^\circ)$$

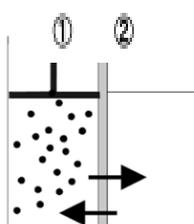
## D. Démonstration de la loi de Van't Hoff $\Pi = RT C_{\text{soluté}}$

$$\text{Loi de Van't Hoff : } \Pi = RT[\text{soluté}]$$

**⚠ Attention aux unités !!!**

- $\Pi$  est en Pa (soit en  $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ )
- $R$  en  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$  (soit en  $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
- $T$  en K
- $[\text{soluté}]$  en  $mol \cdot m^{-3}$

Cette loi a la même forme que la loi des gaz parfaits.



$$P = \Pi$$

équilibre

### Démonstration :

On écrit le potentiel chimique du solvant en tenant compte de la dépendance en pression dans le compartiment 1 puis 2.

On se place dans le **modèle des mélanges**. On note  $x_1$  la fraction molaire de soluté dans le compartiment 1.

**Dans le compartiment 2**, on a un corps pur. On prend en compte ici l'influence de la pression

$$\mu_{S,2}^* = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}(P - P^\circ)$$

**Dans le compartiment 1**, on regarde le potentiel du solvant (et non celui du soluté). On prend également en compte l'influence de la pression.

$$\begin{aligned} \mu_{S,1} &= \mu_{S,1}^* + RT \ln x_S \\ \mu_{S,1} &= \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}(P_1 - P^\circ) + RT \ln(1 - x_1) \end{aligned}$$

**A l'équilibre : les potentiels du solvant des deux compartiments sont égaux**

$$\mu_{S,1} = \mu_{S,2}^*$$

$$\mu_S^\circ(T) + V_{m,S}(P_1 - P^\circ) + RT \ln(1 - x_1) = \mu_S^\circ(T) + V_{m,S}(P_2 - P^\circ)$$

En éliminant les  $\mu_S^\circ(T)$  de chaque côté de l'équation :

$$\begin{aligned} V_{m,S}(P_1 - P^\circ) + RT \ln(1 - x_1) &= V_{m,S}(P_2 - P^\circ) \\ V_{m,S}(P_1 - P_2) &= -RT \ln(1 - x_1) \end{aligned}$$

On peut effectuer un développement limité du logarithme en supposant que la fraction molaire de soluté est très petite devant 1.

$$\ln(1 - x_1) \approx -x_1$$

$$V_{m,S}(P_1 - P_2) \approx -RT(-x_1) \approx RTx_1 \approx RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{totale}}}$$

La pression osmotique  $\Pi$  est  $p_1 - p_2$  :

$$V_{m,S} \Pi = RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{totale}}}$$

or  $n_{\text{totale}} = n_{\text{soluté}} + n_S \approx n_S$  et  $V_{m,S} = \frac{V_S}{n_S}$

$$\frac{V_S}{n_S} \Pi = RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_S}$$

En simplifiant par  $n_S$  :

$$\Pi V_S = RT n_{\text{soluté}}$$

or  $V_S = V$  donc :

$$\boxed{\Pi = RT[\text{soluté}]}$$

### C'est à vous !

**Application :** Calculer la pression osmotique d'une solution de glucose à 5% en masse à 37°C (Données :

$$M_{\text{glucose}} = 180 \text{ g.mol}^{-1})$$

Calculer la concentration en masse du glucose

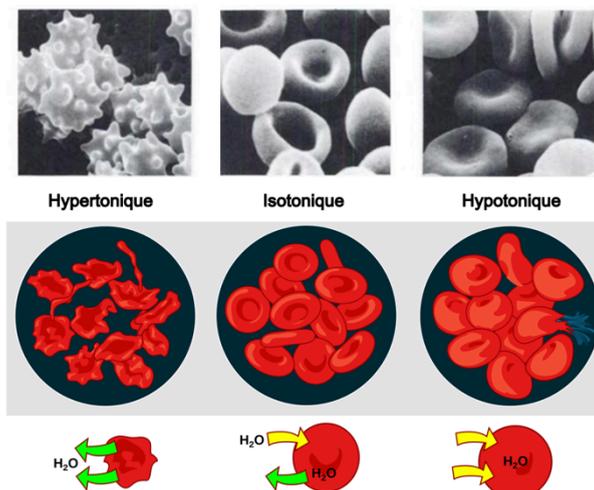
En déduire la pression osmotique

## E. Intérêt de l'osmose

### 1. Fonctionnement des cellules du monde vivant

L'osmose joue un rôle important dans le **fonctionnement des cellules du monde vivant**. En effet, les parois cellulaires sont de perméabilité variable vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces moléculaires ou ioniques. De façon schématisée, elles sont perméables aux molécules d'eau, et beaucoup moins perméables à la plupart des solutés présents dans les milieux biologiques. On estime qu'à 37°C, l'ensemble des solutés présents dans le sang fixe la pression osmotique à environ 7 bar.

La figure ci-contre représente des cellules sanguines conservées dans du sérum physiologique (solution de chlorure de sodium à 0,9 % en masse) – au centre – ou des solutions aqueuses plus ou moins concentrées – respectivement à gauche et à droite.

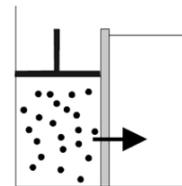


Cela impose lors d'injection de produits dans le sang (injection intraveineuse) de bien choisir la solution dans laquelle est dissous le produit actif. On utilise des solutions dont la pression osmotique est comparable à celle du milieu sanguin (**solution dite isotonique**). Un choix possible est l'emploi d'une solution aqueuse de glucose à 5% en masse (dont la pression osmotique vaut à peu près 7 bar) ou l'emploi de sérum physiologique.

## 2. Dessaler l'eau de mer par osmose inverse

Pour faire passer le solvant de la solution la plus concentrée vers la solution la moins concentrée, il est possible d'appliquer sur le compartiment le plus concentré une **pression supérieure à la pression osmotique**. C'est le principe de l'**osmose inverse**, utilisée notamment comme un moyen de dessaler l'eau de mer pour obtenir de l'eau douce.

Cela nécessite, cependant, d'employer des pressions très importantes : pour dessaler l'eau de mer, il faut appliquer une pression supérieure à 25 bar.



$$P > \Pi$$

osmose inverse

### Bilan :

- **Osmose** : transfert d'eau de la solution la moins concentrée à la plus concentrée.
- **pression osmotique**  $\Pi$  : pression qu'il faut exercer sur une solution pour empêcher le passage du solvant pur à travers une membrane semi-perméable, par le phénomène d'osmose.
- **Loi de Van't Hoff pour la pression osmotique** :  $\Pi = RT[\text{soluté}]$  (savoir refaire la démonstration à partir de l'égalité des potentiels chimiques du solvant de part et d'autre de la membrane)
  - Grandes étapes de la démonstration
    - Exceptionnel : on souhaite connaître l'influence de P sur le potentiel chimique d'une phase condensée :  $\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_{T,n} = V_{m,i} \Rightarrow \mu_i^*(T, P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m,i} (P - P^\circ)$
    - Égalité des potentiels chimiques du solvant de part et d'autre de la membrane :  $\mu_s^\circ(T) + V_{m,s}(P_1 - P^\circ) + RT \ln(1 - x_1) = \mu_s^\circ(T) + V_{m,s}(P_2 - P^\circ)$
    - On en déduit que  $V_{m,s}(P_1 - P_2) \approx -RT(-x_1)$  soit environ  $\frac{V_s}{n_s} \Pi \approx RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_s}$
  - Unités :  $\Pi$  est en Pa (soit en  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ), R en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (soit en  $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), T en K et [soluté] en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

1. L'osmose correspond à :

- A. Un transfert de soluté vers la solution la moins concentrée
- B. Un transfert de solvant vers la solution la plus concentrée
- C. Un transfert de solvant vers la solution la moins concentrée
- D. Un transfert de soluté à travers une membrane semi-perméable

2. Quelle est la condition thermodynamique qui permet de démontrer la loi de Van't Hoff ?

- A. Égalité des potentiels chimiques du soluté
- B. Égalité des potentiels chimiques du solvant de part et d'autre de la membrane
- C. Égalité des concentrations
- D. Égalité des volumes molaires

3. L'expression de la pression osmotique selon Van't Hoff est :

- A.  $\Pi = RT/V$
- B.  $\Pi = n/VRT$
- C.  $\Pi = CRT$
- D.  $\Pi = PV/nRT$

4. Quelle grandeur est exceptionnellement considérée par rapport à une variation de pression dans une phase condensée dans le cas de l'osmose ?

- A. L'enthalpie libre du soluté
- B. Le potentiel chimique
- C. Le volume molaire du soluté
- D. La constante de Van't Hoff

5. Quelle est l'expression correcte du potentiel chimique d'un solvant sous pression P ?

- A.  $\mu_s = \mu_s^\circ + R(P - P^\circ)$
- B.  $\mu_s = \mu_s^\circ + T(P - P^\circ)$

- C.  $\mu_s = \mu_s^\circ + V_{m,s}(P - P^\circ)$   
 D.  $\mu_s = \mu_s^\circ - V_{m,s}(P - P^\circ)$

- B.  $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$   
 C.  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$   
 D.  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$

6. Dans la démonstration de Van't Hoff, quelle approximation est faite pour simplifier l'expression ?

- A. Le volume molaire du soluté est nul  
 B. Le solvant est incompressible  
 C.  $x_{\text{soluté}} \ll 1$  donc  $\ln(1 - x_{\text{soluté}}) \approx -x_{\text{soluté}}$   
 D.  $\mu_s = 0$

8. En quoi l'osmose est-elle un phénomène spontané ?

- A. Car elle nécessite un apport d'énergie  
 B. Car elle augmente le potentiel chimique du soluté  
 C. Car elle tend à équilibrer les potentiels chimiques du solvant  
 D. Car elle favorise la diffusion du soluté vers le solvant

7. Quelle est l'unité de la pression osmotique dans le S.I. ?

- A.  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

**TABLEAU BILAN DU CHAPITRE**

<u>Notion</u>	<u>Rôle</u>	<u>Critère d'évolution du système</u>	<u>Lien avec le reste du chapitre</u>
<b>Entropie S</b>	Quantifie le désordre, Critère d'évolution spontanée très général	Très générale pour tout type de système $S_c \geq 0$	S est contenu dans G $G = H - TS$
<b>Enthalpie libre G</b>	G est un potentiel thermodynamique à <b>T,P constants</b> (diminue spontanément)	à <b>T,P constants</b> $dG \leq 0$	$dG = -T\delta S_c$
<b>Potentiel chimique <math>\mu</math></b>	Donne à <b>T,P constants</b> les variations de G avec la matière. Spécifique aux transformations chimiques à T,P constants <b>pour un système contenant plusieurs constituants</b>	Déplacement du système dans le sens des potentiels chimiques décroissants  Critère d'équilibre : égalité des potentiels chimiques	$\mu$ contient G $(\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right _{T,P,n_{k \neq i}})$
<b>Osiose</b>	Transfert de solvant selon les différentes valeurs de $\mu$ de part et d'autres de la membrane.	Déplacement du solvant vers le potentiel chimique le plus bas.	Application du potentiel chimique à un phénomène concret rencontré en biologie ou pour le dessalement de l'eau de mer

**Correction des QCM :**

**Partie I :** 1C 2C 3D 4C 5B 6D 7C 8A 9B 10B

**Partie II :** 1B 2B 3C 4B 5B 6A 7B 8C 9B

**Partie III :** 1C 2C 3C 4B 5C 6C 7A 8A 9D 10B

**Partie IV :** 1B 2B 3C 4B 5C 6C 7C 8C