PRÉPAS SCIENCES
collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

Physique-Chimie BCPST

2e année

NOUVEAUX PROGRAMMES

ouvrage coordonné par

Lionel VIDAL
Professeur au lycée Champollion (Grenoble)

Elsa CHOUBERT
Professeure au lycée Stanislas (Cannes)

Thierry FINOT
Professeur à l'école SPEIT (Shanghai) et au lycée Lavoisier (Paris)

Julien GÉRARD
Professeur au lycée Chrestien de Troyes (Troyes)

Marie-Laure KAISER-LAVIELLE
Professeur au lycée de la Cité des Sciences Vertes (Toulouse - Auzeville)

David LEGRAND
Professeur au lycée Sainte Marie (Caen)

Nicolas TANCREZ
Professeur au lycée Saint Louis (Paris)

Marc VENTURI
Professeur au lycée Kléber (Strasbourg)

avec la contribution de

Stéphanie CALMETTES
Professeur au lycée Saint-Denis (Annonay)

Nadège DEMANGE
Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)

Matthieu DEMANGE
Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)

ellipses

COLLECTION
PRÉPAS SCIENCES

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr

Les notices culturelles « un scientifique » et « un peu d'histoire »
des pages de titre des chapitres ont été rédigées par Bertrand Hauchecorne.

ISBN 9782340-079205
©Ellipses Édition Marketing S.A., 2023
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris

DANGER
LE
PHOTOCOPILLAGE
TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Réussir en classes préparatoires nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en physique-chimie comme en mathématiques.

Le résumé de cours est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

La partie « méthodes » vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

La partie « vrai/faux » permet de tester votre recul par rapport au programme et de vous révéler les mauvais réflexes à rectifier. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

Les exercices sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de physique-chimie comme celui de maths vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne

Sommaire

1. Deuxième principe de la thermodynamique 1
2. Enthalpie libre et potentiel chimique 21
3. Grandeurs standards de réaction, loi de Hess 53
4. Équilibre et évolution d'un système chimique 95
5. Perturbation d'un système à l'équilibre chimique 117
6. Changement d'état solide-liquide d'un mélange binaire 149
7. Mécanismes réactionnels 197
8. Aspects thermodynamiques de l'oxydo-réduction 235
9. Réactions de complexation-décomplexation 273
10. Réactions de précipitation-solubilisation 313
11. Réaction acide-base en chimie organique 353
12. Activation de l'aptitude nucléofuge 383
13. Activation de groupes caractéristiques 417
14. Stratégie de synthèse 449
15. Énergétique du point matériel 473
16. Oscillateurs mécaniques 503
17. Phénomènes de tension superficielle 543
18. Description et bilan pour un fluide en écoulement 563
19. Applications de la dynamique et énergétique des fluides en écoulement 607
20. Filtrage linéaire 643
21. Interaction matière et rayonnement 663
22. Diffusion thermique 697

Annexes 743

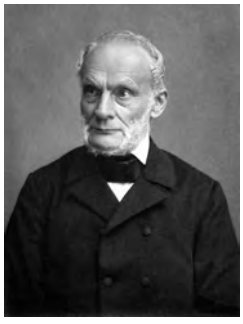
1. Le minimum de savoir-faire en mathématiques 744
2. Constantes fondamentales et ordres de grandeur classiques 748
3. Calculs d'incertitudes 749

Index 757

Chapitre 1

Deuxième principe de la thermodynamique

UN SCIENTIFIQUE



Rudolf Clausius (1822-1888) étudie à Stettin puis à Berlin et se spécialise en physique mathématique. Il s'interroge sur le statut de la chaleur. Reprenant les idées de James Joule et de Sadi Carnot, il met en équation le lien entre la chaleur et l'énergie mécanique. Il introduit la notion d'entropie en thermodynamique. Par ailleurs, Clausius a fourni des travaux intéressants en théorie statistique des gaz et en électromagnétisme.

Un peu d'histoire

Le deuxième principe de la thermodynamique est en filigrane dans le texte de Sadi Carnot publié en 1824. C'est cependant William Thomson, alias Lord Kelvin, qui en fournit la première formulation en 1850. C'est indépendamment, la même année mais un peu différemment que Rudolf Clausius l'énonce lui aussi. Il explicite la transformation de chaleur en énergie et se rend compte que c'est un processus irréversible, ce qui l'amène à introduire en 1865 la notion d'entropie.

L'étude des gaz permet d'affiner ces notions avec Ludwig Boltzmann. Le savant autrichien reformule la notion d'entropie en 1878, dans le cadre de la physique statistique, sous l'aspect d'ordre et de désordre correspondant respectivement au travail et à la chaleur. En 1894, Max Planck cherche à reformuler ce principe, ce qui l'amène à étudier les corps noirs et à introduire la constante de Planck.

Objectifs

Ce qu'il faut connaître

- L'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique
- Les expressions de l'entropie molaire et de l'entropie massique

Ce qu'il faut savoir faire

- Déterminer la variation d'entropie de différents corps en exploitant les relations fournies
- Calculer l'entropie créée au cours d'une transformation, et la relier à une ou plusieurs causes physiques d'irréversibilité
- Interpréter qualitativement l'entropie en termes de désordre statistique

■■ Résumé de cours

■ Deuxième principe de la thermodynamique

❑ Énoncé

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive S appelée **entropie**, dont la variation se décompose en un terme d'échange $\mathcal{S}_e$ et un terme de création $\mathcal{S}_c$.

Pour une transformation globale entre deux états I et F, le deuxième principe de la thermodynamique s'écrit donc $\boxed{\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c}$ avec :

– $\boxed{\mathcal{S}_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{th,i}}}$ où Q_i est le transfert thermique reçu par le système au contact d'un thermostat de température $T_{th,i}$;

– $\boxed{\mathcal{S}_c \geq 0}$, l'égalité $\mathcal{S}_c = 0$ correspondant au cas d'une transformation réversible.

⇨ **Méthode 1.2. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur l'Univers et Méthode 1.3. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur un sous-système donné**

Les grandeurs S, $\mathcal{S}_e$ et $\mathcal{S}_c$ s'expriment en $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$ dans le système international d'unités.

❑ Cas d'un système isolé

Pour un système isolé, il ne peut y avoir d'échange d'entropie donc $\Delta S = \mathcal{S}_c \geq 0$. Ainsi, l'entropie d'un système isolé (en particulier l'entropie de l'Univers) ne peut pas décroître : elle croît jusqu'à une valeur maximale correspondant à l'équilibre.

■ Variation d'entropie de quelques systèmes caractéristiques

❑ Gaz parfait

Pour un gaz supposé parfait,

$$S = \frac{nR}{\gamma - 1}\ln T + nR\ln V + \text{cte} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\ln T - nR\ln P + \text{cte} = \frac{nR}{\gamma - 1}\ln P + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\ln V + \text{cte} \quad \text{et :}$$

$$\boxed{\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1}\ln\frac{T_F}{T_I} + nR\ln\frac{V_F}{V_I} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\ln\frac{T_F}{T_I} - nR\ln\frac{P_F}{P_I} = \frac{nR}{\gamma - 1}\ln\frac{P_F}{P_I} + \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}\ln\frac{V_F}{V_I}} \text{ si } \gamma = \text{cte}.$$

❑ Phase condensée idéale

Pour une phase condensée idéale (incompressible et indilatable) telle que $C = \text{cte}$:

$$S = C\ln T + \text{cte} \text{ et } \boxed{\Delta S = C\ln\frac{T_F}{T_I}}.$$

❑ Thermostat

En notant Q_{th} le transfert thermique reçu algébriquement par le thermostat : $\boxed{\Delta S_{\text{th}} = \dfrac{Q_{\text{th}}}{T_{\text{th}}}}$.

⇨ **Méthode 1.1. Calcul d'une variation d'entropie pour différents corps**

■ Entropie massique et entropie molaire

À partir de l'entropie *S*, on construit les grandeurs intensives suivantes :

- l'entropie *molaire* : $S_{\text{m}} = S/n$ (unité SI : $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;
- l'entropie *massique* : $s = S/m$ (unité SI : $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$).

■ Interprétation statistique de l'entropie

À un état macroscopique donné, ou **macroétat**, peut correspondre un nombre Ω d'états microscopiques, ou **microétats**. Seuls les macroétats étant accessibles à la mesure, l'entropie constitue une mesure indirecte du *manque d'information* (sur les microétats du système), ou encore du *désordre* microscopique. L'entropie peut être définie par la formule de Boltzmann :

$\boxed{S = k_{\text{B}} \ln \Omega}$ avec $k_{\text{B}} = 1{,}381\cdot10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

Méthodes

❑ Méthode 1.1. Calcul d'une variation d'entropie pour différents corps

- Déterminer les grandeurs d'état du système à l'équilibre initial et final.
- Utiliser la relation fournie pour la variation d'entropie ΔS du système étudié.

⇨ Exercices 1.1 à 1.7

Calculons par exemple la variation d'entropie d'un gaz parfait subissant une détente dans un compartiment vide d'une enceinte calorifugée et indéformable (détente de Joule et Gay-Lussac), qui le fait passer d'un volume initial V_1 à un volume final $V_2 > V_1$.

Appliquons le premier principe au système {gaz + vide} au repos macroscopique : $\Delta U_\Sigma = W + Q$. Les parois de l'enceinte sont rigides : le travail des forces de pression est donc nul, soit $W = 0$. Ces dernières étant aussi calorifugées, la transformation est adiabatique : $Q = 0$. Dans ce cas, on a $\Delta U_\Sigma = 0$. Or, par extensivité de l'énergie interne, $U_\Sigma = U + U_{\text{vide}}$. Comme $U_{\text{vide}} = 0$, on en déduit $\Delta U = 0$. Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on en déduit que la température T_2 du gaz en fin de détente est égale à la température T_1 du gaz en début de détente, soit $T_2 = T_1$.
Les variables d'état connues au début et à la fin de la transformation sont le volume et la température. On choisit donc la variation d'entropie sous la forme $\Delta S = \dfrac{nR}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T_2}{T_1} + nR \ln \dfrac{V_2}{V_1}$.

Comme $T_2 = T_1$, on en déduit $\boxed{\Delta S = nR \ln \dfrac{V_2}{V_1}}$.

❑ Méthode 1.2. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur l'Univers

- Déterminer l'état final et calculer la variation d'entropie (voir méthode 1.1) de chaque sous-système subissant une transformation.
- L'entropie étant une fonction d'état extensive, en sommant les variations d'entropie précédentes, on obtient la variation d'entropie $\Delta S_{\text{Univers}}$ de l'Univers. Compte tenu du caractère isolé de ce dernier, on en déduit $\mathcal{S}_c = \Delta S_{\text{Univers}}$.

⇨ Exercices 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7

Calculons l'entropie créée lors de la mise en contact d'un solide de température initiale T_1 et de capacité thermique C avec un thermostat de température T_2.

À l'équilibre thermique, le solide a atteint la température T_2 du thermostat (constante par définition). Le système {solide + thermostat} étant isolé par construction, la variation d'entropie de l'ensemble correspond à $\Delta S_{\text{Univers}} = \mathcal{S}_c$.

La variation d'entropie du solide est $\Delta S_{\text{solide}} = C \ln \dfrac{T_2}{T_1}$. La variation d'entropie du thermostat est $\Delta S_{\text{thermostat}} = \dfrac{Q_{\text{thermostat}}}{T_2} = \dfrac{-Q_{\text{solide}}}{T_2}$. Or, d'après le premier principe appliqué à une phase condensée idéale, $Q_{\text{solide}} = \Delta U_{\text{solide}} = C(T_2 - T_1)$ d'où $\Delta S_{\text{thermostat}} = -\dfrac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$.

Finalement, $\mathcal{S}_c = \Delta S_{\text{Univers}} = \Delta S_{\text{solide}} + \Delta S_{\text{thermostat}}$ soit $\boxed{\mathcal{S}_c = C \ln \dfrac{T_2}{T_1} - \dfrac{C(T_2 - T_1)}{T_2}}$.

Vérifions que cette expression est bien positive ou nulle. En posant $x = \dfrac{T_1}{T_2}$, on a $\mathcal{S}_c = C\left(-\ln x + x - 1\right) = C\, f(x)$. L'étude du tableau de variation montre que la fonction $f(x)$ possède un minimum nul en $x = 1$. Pour $x \neq 1$, on a bien $\mathcal{S}_c > 0$ comme prévu par le second principe (et pour $x = 1$, soit $T_1 = T_2$, il ne se passe rien !).

❑ Méthode 1.3. Calcul de l'entropie créée en raisonnant sur un sous-système donné

- Déterminer l'état final et calculer la variation d'entropie ΔS (voir méthode 1.1) d'un des sous-systèmes subissant une transformation.
- Déterminer son entropie échangée $\mathcal{S}_e$ et en déduire l'entropie créée par la relation $\mathcal{S}_c = \Delta S - \mathcal{S}_e$.

⇨ **Exercices 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7**

Reprenons l'exemple de la méthode précédent, et calculons par cette nouvelle méthode l'entropie créée lors de la mise en contact d'un solide, de température initiale T_1 et de capacité thermique C, avec un thermostat de température T_2.

La variation d'entropie du solide est $\Delta S_{\text{solide}} = C \ln \dfrac{T_2}{T_1}$. Au cours de la transformation, il échange avec le thermostat une entropie $\mathcal{S}_e = \dfrac{Q}{T_2}$. Or le premier principe appliqué au solide considéré comme une phase condensée idéale ($\mathrm{d}V = 0$) s'écrit $\Delta U = Q$. Le solide est en équilibre thermique avec le thermostat à la fin de la transformation donc $\Delta U = C(T_2 - T_1)$. On en déduit $\mathcal{S}_e = \dfrac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$ soit finalement $\mathcal{S}_c = \Delta S - \mathcal{S}_e = C \ln \dfrac{T_2}{T_1} - \dfrac{C(T_2 - T_1)}{T_2}$.

On trouve bien le même résultat avec les deux méthodes 1.2 et 1.3. On pourra donc utiliser indifféremment l'une ou l'autre pour déterminer une entropie créée.

■■ Vrai/Faux

		Vrai	Faux
1.	Une transformation quasi-statique est toujours réversible.	☐	☐
2.	Une transformation réversible est forcément quasi-statique.	☐	☐
3.	Une transformation adiabatique et réversible est isentropique, quelle que soit la nature du système.	☐	☐
4.	La variation d'entropie d'un système dépend du chemin suivi pour effectuer la transformation.	☐	☐
5.	L'entropie d'un système subissant une transformation irréversible augmente.	☐	☐
6.	L'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.	☐	☐
7.	L'entropie échangée $\mathcal{S}_e$ est une fonction d'état.	☐	☐
8.	On ne connaît pas *a priori* le signe de l'entropie échangée $\mathcal{S}_e$.	☐	☐
9.	L'entropie d'une phase condensée idéale de capacité thermique constante ne dépend que de la température.	☐	☐
10.	Pour une transformation cyclique au cours de laquelle le système échange de l'énergie sous forme de transferts thermiques Q_1 et Q_2 uniquement avec deux thermostats de températures respectives T_1 et T_2, l'inégalité $\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\geq 0$ est vérifiée.	☐	☐

Énoncé des exercices

❑ Exercice 1.1. Transformation monobare

Un récipient, muni d'un piston mobile de masse négligeable pouvant se déplacer sans frottement, contient un gaz parfait occupant initialement un volume $V_1 = 10{,}0$ L à la température $T_1 = 373$ K. Les parois du récipient ainsi que le piston sont calorifugés. La pression qui s'exerce sur le piston vaut initialement $P_1 = 1{,}00 \cdot 10^6$ Pa. On donne $R = 8{,}31\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Exprimer la quantité de matière n de gaz contenue dans le récipient. La calculer numériquement.

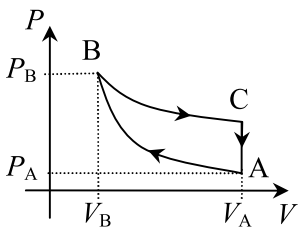
2. La contrainte qui maintient le piston en équilibre est supprimée, de sorte que la pression qui s'exerce sur lui tombe brutalement à la valeur $P_2 = 1{,}00 \cdot 10^5$ Pa correspondant à la pression atmosphérique du lieu. Le gaz évolue vers un nouvel état d'équilibre caractérisé par les valeurs respectives T_2 et V_2 de la température et du volume.

a) Exprimer et calculer numériquement T_2 et V_2 pour une capacité thermique à volume constant $C_V = 5nR/2$.

b) Déterminer la variation d'entropie ΔS du gaz. La calculer numériquement.

c) Établir l'expression de l'entropie créée $\mathcal{S}_c$ au cours de la transformation et la calculer numériquement. Quelle est la cause de l'irréversibilité ?

❑ Exercice 1.2. Étude d'un cycle



Un gaz parfait de quantité de matière constante et caractérisé par un rapport $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$ parcourt le cycle ci-contre, constitué des transformations suivantes :

- AB : isentropique ;
- BC : isotherme réversible ;
- CA : isochore et monotherme (température extérieure T_A).

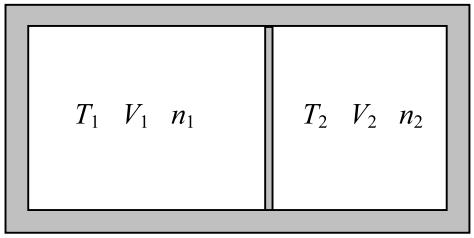
On donne $P_A = 1{,}0$ bar, $V_A = 500$ cm^3, $T_A = 100$ K, $T_B = 300$ K.

1. Établir les relations $P_A^{1-\gamma} T_A^{\gamma} = P_B^{1-\gamma} T_B^{\gamma}$ et $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$. En déduire les valeurs numériques de P_B, V_B et P_C.

2. Exprimer et calculer numériquement les variations d'entropie ΔS_{BC}, ΔS_{CA} ainsi que l'entropie créée $\mathcal{S}_{cCA}$ au cours de la transformation CA.

❑ Exercice 1.3. Mélange de gaz parfaits

Une enceinte aux parois rigides et calorifugées est séparée en deux compartiments par une paroi également calorifugée et de volume négligeable. Un même gaz parfait, de coefficient γ constant, occupe les deux compartiments. On note T_1, V_1, n_1 et T_2, V_2, n_2 respectivement les températures, volumes et quantités de matière dans chacun des compartiments à l'état d'équilibre initial. La paroi séparant les deux compartiments est alors supprimée.



1. Déterminer l'expression de la température finale T_f du mélange des deux gaz une fois le nouvel état d'équilibre atteint. Que vaut la pression finale P_f ? On supposera ce mélange idéal, de telle sorte qu'il se comporte également comme un gaz parfait.
2. Exprimer la variation d'entropie ΔS_Σ du système constitué par le mélange des deux gaz.
3. Déterminer l'entropie créée $\mathcal{S}_c$ au cours de la transformation. Expliquer en quoi le résultat obtenu dans le cas particulier où $n_1 = n_2 = n$, $T_1 = T_2$ et $V_1 = V_2$ pourrait sembler paradoxal.

❑ Exercice 1.4. Entrée d'air dans une bouteille*

Une bouteille rigide de volume V_1 possède des parois calorifugées, et elle est fermée par un bouchon également calorifugé ; elle est initialement vide. L'air qui l'environne est à la pression P_0 et à la température T_0 ; on le considère comme un gaz parfait de coefficient γ constant. On enlève le bouchon et la bouteille se remplit très rapidement d'air ; dès que l'air n'entre plus, on rebouche la bouteille. On notera V_0 le volume occupé *initialement* par l'air qui est entré dans la bouteille.

1. Représenter sur un schéma l'état initial, un état intermédiaire et l'état final, en précisant bien le système étudié.
2. Pourquoi peut-on considérer la transformation comme adiabatique ? Déterminer alors l'état final de l'air dans la bouteille, notamment sa température finale T_1.
3. Déterminer l'entropie créée, et préciser la cause de cette création d'entropie.

❑ Exercice 1.5. Contact thermique entre deux solides

Deux solides S_1 et S_2 de capacités thermiques respectives C_1 et C_2 et de températures initiales T_{01} et T_{02} sont mis en contact. Des parois rigides et athermanes isolent l'ensemble de l'extérieur.

1. Déterminer l'expression de la température finale T_f du système Σ constitué par la réunion des deux solides.
2. Pour simplifier, on suppose que $C_1 = C_2 = C$. Exprimer la variation d'entropie ΔS_Σ du système global, ainsi que l'entropie créée $\mathcal{S}_c$ au cours de la transformation. Commenter.

❑ Exercice 1.6. Effet Joule*



Un conducteur ohmique de résistance $R = 20{,}0\ \Omega$, parcouru par un courant d'intensité constante $I = 10{,}0\ \text{A}$, est plongé dans une masse $m_e = 500\ \text{g}$ d'eau pendant un intervalle de temps $\Delta t = 30{,}0\ \text{s}$. On note Σ le système constitué par la réunion de l'eau et du conducteur ohmique. On donne : masse du conducteur $m_c = 200\ \text{g}$; capacité thermique massique du conducteur $c_c = 0{,}385\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$; capacité thermique massique de l'eau $c_e = 4{,}19\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

1. La température de l'ensemble est maintenue constante à $T_0 = 290\ \text{K}$ par contact avec un thermostat.

a) Exprimer et calculer numériquement la variation d'entropie de Σ ainsi que l'entropie créée.

b) Quelle est la cause physique d'irréversibilité ?

2. Partant d'une température $T_0 = 290\ \text{K}$, on plonge le système Σ dans un calorimètre aux parois athermanes, et de capacité calorifique négligeable.

a) Exprimer et calculer numériquement la température finale du système Σ au bout de la même durée.

b) Calculer la variation d'entropie de Σ ainsi que l'entropie créée. Faire l'application numérique.

❑ Exercice 1.7. Contact avec une suite de *N* thermostats* *

On désire porter progressivement un solide, de capacité thermique *C*, de la température T_0 à la température $T_F > T_0$. Pour réaliser cette transformation, le solide est mis successivement en contact avec *N* thermostats de températures T_k en progression arithmétique :

$$T_k = T_0 + k\frac{T_F - T_0}{N} \qquad \text{avec} \quad k = 1, 2, ..., N\ .$$

1. a) Déterminer l'entropie créée $\mathcal{S}_c^k$ au cours du *k*-ième contact, correspondant au passage du solide de la température T_{k-1} à la température T_k.

b) On pose $\varepsilon_k = \dfrac{T_k - T_{k-1}}{T_k}$. Donner une expression approchée de $\mathcal{S}_c^k$ dans l'hypothèse $\varepsilon_k \ll 1$.

2. Exprimer l'entropie créée $\mathcal{S}_c$ à l'issue des *N* contacts en utilisant une somme sur *k*. Quel résultat obtient-on en faisant tendre *N* vers l'infini ? Commentaires.

■ Pour vous aider à démarrer

Exercice 1.3. Question 1 : appliquer le premier principe au système constitué par la réunion des deux gaz.
Exercice 1.4. Attention à la valeur de la pression extérieure pour le calcul du travail : elle vaut P_0 pour l'air au contact de l'atmosphère, mais elle est nulle pour l'air au contact du vide (on peut donc être amené à séparer le calcul en deux parties).
Exercice 1.6. Penser au travail des forces électriques. À la question 2.a, appliquer le premier principe au système Σ.
Exercice 1.7. Dans la deuxième partie de la question 2, on pourra donner un majorant de l'entropie.

■■ Corrigé des vrai/faux

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
faux	vrai	vrai	faux	faux	vrai	faux	vrai	vrai	faux

1. Le caractère quasi-statique est une condition nécessaire mais pas suffisante.

4. L'entropie est une fonction d'état, donc sa variation est indépendante du chemin suivi pour réaliser la transformation considérée.

5. L'irréversibilité d'une transformation n'impose pas le signe de ΔS : elle entraîne $\mathcal{S}_c > 0$, mais on peut avoir en même temps $\mathcal{S}_e < 0$ et au total $\Delta S < 0$.

7. En revanche, $\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$ et bien que $\mathcal{S}_e$ et $\mathcal{S}_c$ ne soient pas des fonctions d'état (l'échange et la création d'entropie dépendant du chemin suivi), l'entropie S en est une.

10. L'entropie échangée s'écrit $\mathcal{S}_e = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ car le système est en contact avec deux thermostats. Or pour une transformation cyclique, on a $\Delta S = 0$. La condition $\mathcal{S}_c \geq 0$ sur l'entropie créée conduit ainsi à $\mathcal{S}_e \leq 0$, soit $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$: c'est l'inégalité de Clausius !

❑ Les erreurs classiques

→ Ne pas écrire le deuxième principe avant d'avoir défini clairement à quel système on l'applique, et entre quels états (ou quels instants).
→ $\Delta S = 0$ n'implique pas que la transformation associée soit réversible. Pour qu'une transformation soit réversible, il faut que $\mathcal{S}_c = 0$. De la même manière, $\Delta S > 0$ ne signifie pas que la transformation soit irréversible, sauf si le système est isolé ; l'entropie d'un système non isolé peut augmenter du fait de transferts thermiques reçus de l'extérieur.

Corrigé des exercices

Exercice 1.1

1. D'après la loi des gaz parfaits à l'équilibre initial : $\boxed{n = \frac{P_1 V_1}{R T_1}}$. AN $\boxed{n = 3{,}22 \text{ mol}}$.

2. a) Au cours de la transformation, la variation d'énergie interne du gaz parfait contenu dans le récipient ne dépend que de la température : $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} nR(T_2 - T_1)$. En outre, comme les parois du récipient et le piston sont calorifugées, la transformation est adiabatique : le premier principe pour le gaz se simplifie donc en $\Delta U = W$.
De plus, la transformation est monobare sous la pression P_2, d'où $W = -P_2(V_2 - V_1)$.

Ainsi $\frac{5}{2} nR(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1) = -nRT_2 + P_2 V_1 = -nRT_2 + nRT_1 \frac{P_2}{P_1}$ d'où $\boxed{T_2 = \frac{2}{7}\left(\frac{5}{2} + \frac{P_2}{P_1}\right) T_1}$.

AN $\boxed{T_2 = 277 \text{ K}}$.

En utilisant la loi des gaz parfaits à l'état final : $\boxed{V_2 = \frac{nRT_2}{P_2}}$. AN $\boxed{V_2 = 7{,}42 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 74{,}2 \text{ L}}$.

b) En utilisant la variation d'entropie du gaz parfait, on obtient $\boxed{\Delta S = nR\left(\frac{5}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1}\right)}$.

AN $\boxed{\Delta S = 33{,}7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$.

⇨ *Méthode 1.1*

c) La transformation est adiabatique donc l'entropie échangée $\mathcal{S}_e$ est nulle. On en déduit $\boxed{\mathcal{S}_c = \Delta S = 33{,}7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}$. La cause d'irréversibilité est **l'inhomogénéité de pression** de part et d'autre du piston, qui provoque son déplacement brutal.

Exercice 1.2

1. La transformation AB est isentropique, soit $\Delta S_{AB} = 0$. Comme le gaz est parfait, on a en outre $\Delta S_{AB} = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}$. On en déduit $0 = \gamma \ln \frac{T_B}{T_A} - (\gamma - 1) \ln \frac{P_B}{P_A} = \ln\left(\frac{T_B^{\gamma} P_B^{1-\gamma}}{T_A^{\gamma} P_A^{1-\gamma}}\right)$, ce qui implique $\frac{T_B^{\gamma} P_B^{1-\gamma}}{T_A^{\gamma} P_A^{1-\gamma}} = 1$ soit l'égalité demandée $\boxed{P_A^{1-\gamma} T_A^{\gamma} = P_B^{1-\gamma} T_B^{\gamma}}$. En exploitant l'expression $\Delta S_{AB} = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$ toujours dans le cas où $\Delta S_{AB} = 0$, on aboutit de la même manière à $\boxed{T_A V_A^{\gamma - 1} = T_B V_B^{\gamma - 1}}$.

On en déduit $\boxed{P_B = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} P_A}$ et $\boxed{V_B = \left(\frac{T_A}{T_B}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_A}$. AN $\boxed{P_B = 47 \text{ bar}}$ et $\boxed{V_B = 32 \text{ cm}^3}$.

La détente BC est isotherme, donc l'équation d'état des gaz parfaits donne :

$P_B V_B = P_C V_C = P_C V_A$, d'où $\boxed{P_C = P_B \frac{V_B}{V_A}}$. AN $\boxed{P_C = 3{,}0 \text{ bar}}$.

2. La transformation BC est réversible donc $\mathcal{S}_{cBC} = 0$, et à chaque instant on peut supposer que $T = T_{ext}$. Ainsi $\Delta S_{BC} = \mathcal{S}_{eBC} = \frac{Q_{BC}}{T_B}$. Or, d'après le premier principe $\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC}$.

Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, le caractère isotherme de la transformation implique que $\Delta U_{BC} = 0$ donc $Q_{BC} = -W_{BC}$. La transformation étant réversible, à chaque instant $P = P_{ext}$ d'où $\delta W = -P_{ext}\,\mathrm{d}V = -P\,\mathrm{d}V$.

Finalement, $\Delta S_{BC} = -\frac{1}{T_B}\int_B^C \delta W = \frac{1}{T_B}\int_B^C P\,\mathrm{d}V = \int_B^C nR\frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{P_A V_A}{T_A}\int_B^C \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{P_A V_A}{T_A}\ln\frac{V_C}{V_B}$ soit $\boxed{\Delta S_{BC} = \frac{P_A V_A}{T_A}\ln\frac{V_A}{V_B}}$. AN $\boxed{\Delta S_{BC} = 1{,}4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$.

Pour calculer ΔS_{CA}, on utilise la relation : $\Delta S = \frac{nR}{\gamma-1}\ln\frac{T_A}{T_B} + nR\ln\frac{V_A}{V_B}$. Comme la transformation est isochore $V_B = V_A$ d'où $\boxed{\Delta S_{CA} = \frac{1}{\gamma-1}\frac{P_A V_A}{T_A}\ln\frac{T_A}{T_B}}$. AN $\boxed{\Delta S_{CA} = -1{,}4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}}$.

⇨ *Méthode 1.1*

> ✎ *On aurait pu établir directement ce résultat en écrivant que sur le cycle* $\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA} = 0$. *La transformation AB étant isentropique,* $\Delta S_{AB} = 0$ *d'où* $\Delta S_{CA} = -\Delta S_{BC}$.

L'expression de l'entropie créée $\mathcal{S}_c$ au cours de la transformation CA peut être déterminée de manière indirecte par la différence $\mathcal{S}_{cCA} = \Delta S_{CA} - \mathcal{S}_{eCA}$.

L'expression de l'entropie échangée pour la transformation monotherme s'écrit $\mathcal{S}_{eCA} = \frac{Q_{CA}}{T_A}$.

Or $W_{CA} = 0$ (transformation isochore) d'où $Q_{CA} = \Delta U_{CA} = \frac{nR}{\gamma-1}(T_A - T_C)$. Finalement, on obtient $\mathcal{S}_{eCA} = \frac{1}{\gamma-1}\frac{P_A V_A}{T_A}\left(1 - \frac{T_C}{T_A}\right)$ donc $\boxed{\mathcal{S}_{cCA} = \frac{1}{\gamma-1}\frac{P_A V_A}{T_A}\left(\frac{T_B}{T_A} - 1 - \ln\frac{T_B}{T_A}\right)}$.

AN $\boxed{\mathcal{S}_{cCA} = 1{,}1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0}$.

⇨ *Méthode 1.3*

✎ *On constate que la transformation CA est irréversible. Ce résultat était prévisible. En effet, pendant toute la transformation, le gaz est en contact avec un thermostat à la température T_A alors que sa température interne diminue pour passer de $T_C = T_B$ à T_A. Le système est donc constamment en présence d'une inhomogénéité de température, source d'irréversibilité.*

Exercice 1.3

1. Au cours de la transformation, les énergies internes des deux gaz varient respectivement de $\Delta U_1 = \frac{n_1 R}{\gamma - 1}(T_f - T_1)$ et $\Delta U_2 = \frac{n_2 R}{\gamma - 1}(T_f - T_2)$. Or l'énergie interne est une grandeur extensive donc pour le système global Σ constitué du mélange des deux gaz, on a : $\Delta U_\Sigma = \Delta U_1 + \Delta U_2$. En outre, Σ est isolé de l'extérieur par des parois rigides (donc $W = 0$) et calorifugées (donc $Q = 0$). Le premier principe appliqué à Σ donne ainsi $\Delta U_\Sigma = 0$, ce qui conduit finalement à : $\boxed{T_f = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}}$. Le caractère idéal du mélange permet d'appliquer la loi des gaz parfaits à Σ et d'accéder ainsi à la pression finale $P_f = \frac{(n_1 + n_2) R T_f}{V_1 + V_2}$ soit $\boxed{P_f = \frac{(n_1 T_1 + n_2 T_2) R}{V_1 + V_2}}$.

2. Les entropies des deux gaz varient respectivement de $\Delta S_1 = \frac{n_1 R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_1} + n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$ et $\Delta S_2 = \frac{n_2 R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_f}{T_2} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$. Or $\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2$ par extensivité de l'entropie, d'où :

$$\boxed{\Delta S_\Sigma = \frac{R}{\gamma - 1}\left(n_1 \ln \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{(n_1 + n_2) T_1} + n_2 \ln \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{(n_1 + n_2) T_2} \right) + R\left(n_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)}.$$

⇨ *Méthode 1.1*

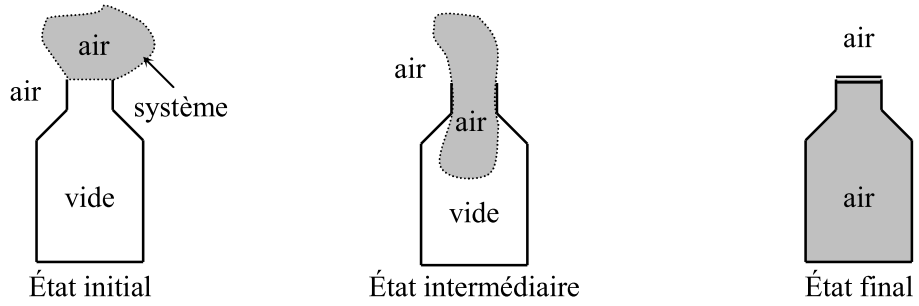
3. Le système Σ est isolé donc sa variation d'entropie peut être assimilée à celle de l'Univers. Son entropie d'échange est nulle donc $\boxed{\mathcal{S}_c = \Delta S_\Sigma}$.

⇨ *Méthode 1.2*

Pour $n_1 = n_2 = n$, $T_1 = T_2$ et $V_1 = V_2$, l'expression précédente se simplifie en $\boxed{\mathcal{S}_c = 2nR \ln 2}$. Le fait de trouver $\mathcal{S}_c > 0$ signifie que la transformation est irréversible, ce qui peut paraître étonnant. En effet, avec ou sans la paroi, les deux compartiments semblent dans ce cas contenir les mêmes gaz dans les mêmes états. Les états d'équilibre initial et final ont donc l'air tout à fait identiques, ce qui aurait pu laisser supposer que $\mathcal{S}_c = 0$. Ce résultat est connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs* et peut être résolu en faisant appel à la propriété quantique d'*indiscernabilité* des particules du gaz.

Exercice 1.4

1. On choisit comme système la quantité totale d'air qui va entrer dans la bouteille. Au départ, ce système se trouve entièrement en dehors de la bouteille.



On ne peut pas choisir « la bouteille » comme système pour lui appliquer les deux principes, car ce serait un système ouvert : d'abord vide puis rempli d'air.

2. Le volume final de cette quantité d'air est celui de la bouteille, soit V_1. L'air cesse d'entrer lorsque sa pression devient égale à celle de l'air extérieur : la pression finale est donc P_0.
L'entrée d'air dans la bouteille vide est une **transformation très rapide** : elle est donc adiabatique car les transferts thermiques (toujours lents par rapport aux transferts mécaniques) **n'ont pas le temps de s'effectuer**.
Premier principe pour ce système, entre les états initial et final : $\Delta E = Q + W = W$.

Membre de gauche : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p \approx \Delta U = \dfrac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_0)$ car la variation d'énergie cinétique est nulle, et on néglige celle de l'énergie potentielle (en l'absence de données).
Pour le travail des forces de pression, on divise la frontière du système en deux parties : celle en contact avec le vide (pression extérieure nulle donc pas de travail), et celle en contact avec l'air extérieur à la pression P_0 constante, qui subit une diminution de volume de V_0 à 0.

Alors $W = -\displaystyle\int_{V_0}^{0} P_0 \, \mathrm{d}V = -P_0 \int_{V_0}^{0} \mathrm{d}V = P_0 V_0$, ou encore $W = nRT_0$.

Donc $\dfrac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_0) = nRT_0$ d'où on tire $\boxed{T_1 = \gamma T_0}$.

3. La variation d'entropie s'écrit $\Delta S = \dfrac{nR}{\gamma - 1} \ln \dfrac{T_1}{T_0} + nR \ln \dfrac{V_1}{V_0}$. Or $nR = \dfrac{P_0 V_0}{T_0}$, $\dfrac{T_1}{T_0} = \gamma$ et $\dfrac{V_1}{V_0} = \dfrac{T_1}{P_0}\dfrac{P_0}{T_0} = \dfrac{T_1}{T_0} = \gamma$ donc $\Delta S = \dfrac{P_0 V_0}{T_0}\dfrac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \gamma$. Second principe : $\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$ avec $\mathcal{S}_e = 0$ car il n'y a pas de transfert thermique, donc $\boxed{\mathcal{S}_c = \dfrac{P_0 V_0}{T_0}\dfrac{\gamma}{\gamma - 1} \ln \gamma}$ (qui est bien positive).

⇨ *Méthode 1.3*

La cause de l'irréversibilité est **l'inhomogénéité de densité** entre l'air extérieur et le vide.

Exercice 1.5

1. Au cours de la transformation, l'énergie interne de S_1 varie de $\Delta U_1 = C_1(T_f - T_{01})$, celle de S_2 varie de $\Delta U_2 = C_2(T_f - T_{02})$. Et l'énergie interne est une grandeur extensive donc pour le système global Σ : $\Delta U_\Sigma = \Delta U_1 + \Delta U_2$. Or Σ est isolé de l'extérieur par des parois rigides (donc $W = 0$) et calorifugées (d'où $Q = 0$). Le premier principe appliqué à Σ donne donc $\Delta U_\Sigma = 0$ d'où on tire $\boxed{T_f = \dfrac{C_1 T_{01} + C_2 T_{02}}{C_1 + C_2}}$. En particulier, si $C_1 = C_2 = C$ on trouve $T_f = \dfrac{T_{01} + T_{02}}{2}$.

2. Les variations d'entropie des solides S_1 et S_2 au cours de la transformation sont respectivement $\Delta S_1 = C \ln \dfrac{T_f}{T_{01}}$ et $\Delta S_2 = C \ln \dfrac{T_f}{T_{02}}$. L'entropie étant une grandeur extensive, pour le système Σ on a $\Delta S_\Sigma = \Delta S_1 + \Delta S_2$, soit $\boxed{\Delta S_\Sigma = C \ln \dfrac{T_f^2}{T_{01} T_{02}} = C \ln \dfrac{(T_{01} + T_{02})^2}{4 T_{01} T_{02}}}$.

Le système Σ est isolé : sa variation d'entropie peut être assimilée à celle de l'Univers. Son entropie d'échange est nulle donc $\boxed{\mathcal{S}_c = \Delta S_\Sigma}$.

⇨ *Méthode 1.2*

Pour être en accord avec le deuxième principe, le résultat obtenu doit nécessairement conduire à une entropie créée positive. On peut vérifier la cohérence du résultat en remarquant que $(T_{01} + T_{02})^2 = T_{01}^2 + T_{02}^2 + 2T_{01}T_{02} = T_{01}^2 + T_{02}^2 - 2T_{01}T_{02} + 4T_{01}T_{02} = (T_{01} - T_{02})^2 + 4T_{01}T_{02}$.

Donc $(T_{01} + T_{02})^2 \geq 4T_{01}T_{02}$ soit $\dfrac{(T_{01} + T_{02})^2}{4T_{01}T_{02}} \geq 1$. Ainsi $\mathcal{S}_c = C \ln \dfrac{(T_{01} + T_{02})^2}{4T_{01}T_{02}} \geq 0$ comme attendu.

Exercice 1.6

1. a) La température de l'ensemble étant maintenue constante, pour le système constitué par la réunion des deux phases condensées que constituent l'eau et le conducteur ohmique, on a $\boxed{\Delta S_\Sigma = 0}$ et $\Delta U_\Sigma = 0$. Pour calculer l'entropie créée on peut remarquer que, le système global {Σ + thermostat} étant isolé par construction, la variation d'entropie de l'ensemble correspond à $\Delta S = \mathcal{S}_c$ (que l'on peut considérer comme la variation d'entropie de l'Univers). Or, comme l'entropie est une grandeur extensive, $\Delta S = \Delta S_\Sigma + \Delta S_{\text{thermostat}} = \Delta S_{\text{thermostat}}$. En outre, $\Delta S_{\text{thermostat}} = \dfrac{Q_{\text{thermostat}}}{T_0} = \dfrac{-Q_\Sigma}{T_0}$. Le premier principe appliqué au système Σ (seul) s'écrit $\Delta U_\Sigma = Q_\Sigma + W_\Sigma = Q_\Sigma + RI^2 \Delta t = 0$. Finalement, $\boxed{\mathcal{S}_c = \dfrac{RI^2 \Delta t}{T_0} > 0}$. AN $\boxed{\mathcal{S}_c = 1{,}13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0}$.

⇨ *Méthode 1.2*

b) La cause d'irréversibilité est ici **l'effet Joule**.

2. a) Compte tenu des propriétés des parois du calorimètre, on peut considérer que la transformation subie par le système Σ est adiabatique. En outre, pour les phases condensées que

constituent l'eau et le conducteur ohmique, le travail des forces de pression est négligé : seul le travail électrique est à considérer. Le premier principe appliqué à Σ s'écrit alors $\Delta U_\Sigma = RI^2\Delta t$, soit, étant donné le caractère extensif de l'énergie interne $m_e c_e (T_f - T_0) + m_c c_c (T_f - T_0) = RI^2\Delta t$.

On en déduit $\boxed{T_f = T_0 + \dfrac{RI^2\Delta t}{m_e c_e + m_c c_c}}$. AN $\boxed{T_f = 318\ \text{K}}$.

b) Les variations d'entropie de l'eau et du conducteur ohmique au cours de la transformation sont respectivement $\Delta S_{eau} = m_e c_e \ln\dfrac{T_f}{T_0}$ et $\Delta S_{conducteur} = m_c c_c \ln\dfrac{T_f}{T_0}$. L'entropie étant extensive, pour le système Σ on a $\Delta S_\Sigma = \Delta S_{eau} + \Delta S_{conducteur}$ soit $\boxed{\Delta S_\Sigma = \left(m_e c_e + m_c c_c\right)\ln\dfrac{T_f}{T_0}}$.

Le système Σ subit une transformation adiabatique : son entropie échangée est donc nulle d'où $\boxed{\mathcal{S}_c = \Delta S_\Sigma = \left(m_e c_e + m_c c_c\right)\ln\left(1 + \dfrac{RI^2\Delta t}{T_0\left(m_e c_e + m_c c_c\right)}\right) > 0}$. AN $\boxed{\mathcal{S}_c = \Delta S_\Sigma = 198\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0}$.

Exercice 1.7

1. a) Le résultat s'obtient directement à partir de l'exemple illustratif de la méthode 18.2 ou 18.3, en remplaçant T_2 par T_k et T_1 par T_{k-1}, soit $\boxed{\mathcal{S}_c^k = -C\left(\dfrac{T_k - T_{k-1}}{T_k} + \ln\dfrac{T_{k-1}}{T_k}\right)}$.

b) En posant $\varepsilon_k = \dfrac{T_k - T_{k-1}}{T_k}$, l'expression précédente devient $\mathcal{S}_c^k = -C\left[\varepsilon_k + \ln\left(1-\varepsilon_k\right)\right]$.

Pour $\varepsilon_k << 1$, le logarithme se développe à l'ordre 2 en $\ln\left(1-\varepsilon_k\right) = -\varepsilon_k - \dfrac{\varepsilon_k^2}{2}$ d'où $\boxed{\mathcal{S}_c^k = C\dfrac{\varepsilon_k^2}{2}}$.

2. À l'issue des N contacts, l'entropie créée est $\mathcal{S}_c = \sum_{k=1}^{N}\mathcal{S}_c^k = \dfrac{C}{2}\sum_{k=1}^{N}\varepsilon_k^2$. En explicitant ε_k, on obtient l'expression demandée : $\boxed{\mathcal{S}_c = \dfrac{C}{2}\sum_{k=1}^{N}\dfrac{\left(T_F - T_0\right)^2}{\left(NT_0 + k(T_F - T_0)\right)^2}}$.

Pour déterminer le comportement de $\mathcal{S}_c$ quand N tend vers l'infini, on peut encadrer l'entropie créée en remarquant que $0 \le \mathcal{S}_c < \dfrac{C}{2}\sum_{k=1}^{N}\dfrac{\left(T_F - T_0\right)^2}{N^2T_0^2}$, soit $0 \le \mathcal{S}_c < \dfrac{C}{2}\dfrac{\left(T_F - T_0\right)^2}{T_0^2}\dfrac{1}{N}$. On en déduit que $\boxed{\lim_{N\to\infty}\mathcal{S}_c = 0}$: pour un contact avec un nombre infini de thermostats, de température augmentant chaque fois infiniment peu, la transformation devient réversible. On vérifie comme prévu que cette transformation réversible est un modèle obtenu par passage à la limite.

> ✎ *Lors du contact thermique, il a été possible d'obtenir une transformation réversible en augmentant très lentement et de manière quasi continue la température des thermostats. De même, on pourrait se demander s'il est possible*

de rendre réversible la détente de Joule et Gay-Lussac, en augmentant très progressivement le volume occupé par le gaz. La réponse est non. La différence essentielle entre ces deux expériences tient dans la manière dont on agit sur les inhomogénéités. Pour le contact thermique, l'utilisation d'un nombre infini de sources permet de supprimer (par passage à la limite) les inhomogénéités de température. Au cours d'une détente de Joule et Gay-Lussac, même si le volume occupé par le gaz croît infiniment lentement, celui-ci est systématiquement mis au contact du vide au cours de chaque petit accroissement de volume. Ainsi l'inhomogénéité de densité moléculaire reste présente, conduisant à une transformation toujours irréversible.

Chapitre 2

Enthalpie libre et potentiel chimique

UN SCIENTIFIQUE



Après des études à Groningen et Heidelberg, le physicien néerlandais **Heike Kamerlingh Onnes** (1853-1926) effectue toute sa carrière à l'université de Leyde. Ses travaux concernent la cryogénie, c'est-à-dire le comportement des matériaux à très basses températures. Il parvient en 1908 à liquéfier l'hélium. En 1911, avec son équipe, il constate qu'à 4 °K, le mercure atteint un nouvel état qu'il qualifie de supraconducteur. Le prix Nobel de physique récompense ses remarquables travaux deux ans plus tard.

Un peu d'histoire

La matière se déplace, change de forme ou d'apparence et les diverses combinaisons atomiques modifient ses propriétés. Par-delà les mutations diverses et pour mieux les appréhender et les quantifier, les scientifiques ont sans cesse cherché des invariants, en particulier dans le domaine de l'énergie. Il en résulte des équations, en général appelées lois, que régissent ces transformations. L'introduction en 1656 par Huygens de l'énergie cinétique qui est conservée lors d'un choc élastique en est un exemple. Au XIXe siècle, le développement de la thermodynamique et la compréhension des liens entre la chaleur et le mouvement amènent le besoin de nouveaux invariants. Vers 1850, Rudolf Clausius et William Thomson montrent le principe de conservation de l'énergie. Par la suite, Heike Onnes introduit la notion d'enthalpie.

Objectifs

Ce qu'il faut connaître

- La définition de l'enthalpie libre G
- L'identité thermodynamique portant sur G
- L'expression du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- L'expression du potentiel chimique dans le cas des gaz parfaits
- L'expression du potentiel chimique dans le cas des constituants condensés en mélange idéal
- L'expression du potentiel chimique dans le cas des solutés infiniment dilués.
- Les conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases
- La relation donnant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression étant fournie, loi de van 't Hoff

Ce qu'il faut savoir faire

- Justifier que l'enthalpie libre G est la grandeur d'état adapté à l'étude des transformations à T et P constantes et spontanées
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques
- Traduire la condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases par une égalité de potentiels chimiques
- Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une membrane dans le phénomène d'osmose
- Relier la pression osmotique à la différence de potentiel chimique du solvant dans les deux phases

■■ Résumé de cours

■ L'enthalpie libre

❑ Définition et intérêt

L'enthalpie libre est la fonction d'état énergétique définie par : $G = H - TS = U + PV - TS$.

Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation monotherme et monobare est égal à la diminution de son enthalpie libre : $\Delta G \leq W_{\text{utile}}$.

De nombreuses réactions chimiques sont des transformations spontanées irréversibles, monobares et monothermes, ne s'accompagnant d'aucun échange de travail utile. Dans ce cas $\Delta G \leq 0$ et G **décroît jusqu'à l'équilibre qui réalise** G **minimal**.

❑ Entropie créée et évolution de l'enthalpie libre

À **température et pression constante, sans travail utile**, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$. Ce qui nous donne, d'après le second principe : $\Delta G = -T S_{\text{créée}} < 0$. Dans ces conditions, la réaction chimique (évolution spontanée) ne peut donc avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue.

❑ Identités thermodynamiques

La différentielle de G, appelées identité thermodynamique, s'écrit en fonction des variations des grandeurs d'état : $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + Y\,\mathrm{d}X$, où Y est une fonction intensive et X une variable extensive.

Remarque

Par exemple, $Y = E$, différence de potentiel et $X = q$, charge électrique, dans le cas d'un système électrochimique.

❑ Système fermé de composition et de charge constantes

L'identité thermodynamique pour G s'écrit alors : $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$.

Conséquences : $\boxed{V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}$ et $\boxed{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}$.

⇨ **Méthode 2.1. Retrouver les identités thermodynamiques et Méthode 2.2. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle**

■ Potentiel chimique

❑ Grandeur molaire

Pour une grandeur extensive X, la **grandeur molaire** (intensive) associée est $X_{\mathrm{m}} = \dfrac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}n}$ où n est la quantité de matière du système. Pour un système monophasé uniforme $X = n X_{\mathrm{m}}$.

Dans un mélange, la grandeur d'état X est une fonction de $N+2$ variables (T, P et les quantités de matière des N constituants) : $X = X\left(T, P, n_1, ..., n_j, ..., n_N\right)$.

La **grandeur molaire partielle** associée à X et relative au constituant A_i est alors définie par :

$$X_{\mathrm{m},i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

À T et P fixées, pour une transformation élémentaire, on a :

$$\mathrm{d}X_{T,P} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i = \sum_{i=1}^{N} X_{\mathrm{m},i}\,\mathrm{d}n_i \text{ et } X_{T,P} = \sum_{i=1}^{N} X_{\mathrm{m},i}\,n_i$$

Remarque

A priori, cette grandeur diffère de la grandeur molaire de ce constituant, pris seul dans les mêmes conditions. Dans un **mélange idéal** (mélange tel que ses différents constituants n'interagissent pas entre eux), on peut identifier les deux, à condition que la grandeur molaire étudiée ne prenne pas en compte l'irréversibilité liée à l'opération de mélange.

❑ État standard

L'état standard d'un constituant à la température T correspond à l'état du constituant pur pris dans le **même état physique**, à la même température T, **sous la pression standard** $P = P^0 = 1\,\mathrm{bar}$.

- Pour un constituant gazeux, l'état standard correspond à ce constituant pur sous P^0 à la même température T et se comportant comme un gaz parfait (particules sans interactions).
- Pour un constituant en phase condensée ou un solvant, l'état standard correspond à ce constituant pur sous P^0 à la même température T et dans le même état physique liquide (ou solide).
- Pour un soluté l'état standard correspond à l'état hypothétique du soluté à la concentration $c^0 = 1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ sous P^0 à la même température T, les interactions entre les particules du soluté étant nulles, comme à dilution infinie.

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps simple **le plus stable** à cette température.

Remarques

- Pour les éléments H, N, O et Cl, l'état de référence est le gaz parfait diatomique à toute température.
- Pour le carbone, l'état standard est le graphite à toute température.

❑ Définition du potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant i dans une phase donnée est la dérivée partielle de l'enthalpie libre G du système par rapport à la quantité de matière n_i du constituant i :

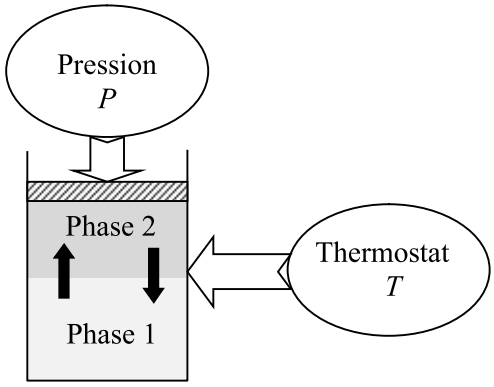
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} .$$

C'est donc l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant dans cette phase $\mu_i = G_{\mathrm{m},i}$. Il s'exprime en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

Par définition du potentiel chimique, et comme l'enthalpie libre est une grandeur extensive, on peut écrire le théorème d'Euler : $G = \sum_i n_i \mu_i$.

■ Équilibre entre deux phases d'un corps pur

Considérons un système fermé, constitué d'une quantité de matière constante n d'un corps pur. Ce corps se trouve sous forme de deux phases 1 et 2. Par exemple, il peut s'agir d'eau liquide et vapeur. Les conditions de pression et de température sont imposées par un réservoir de pression P et un thermostat de température T, en contact tous deux avec le système.



Les quantités de matière de chacune des deux phases ne sont pas imposées par les conditions extérieures. Ces quantités peuvent se modifier spontanément par transformation de la matière à l'intérieur du système. Par exemple, à chaque instant, de l'eau liquide peut se vaporiser et de la vapeur d'eau se liquéfier.

Un état d'équilibre est établi quand les quantités de chaque phase sont constantes au cours du temps et non nulles.

Remarques

Si l'équilibre n'est pas possible, une des deux phases disparaît.

❑ Condition sur les potentiels chimiques

Soient $\mu_1(T,P)$ et $\mu_2(T,P)$ les fonctions potentiels chimiques des deux phases 1 et 2 respectivement. Lorsque les deux phases sont en équilibre, les potentiels chimiques vérifient $\boxed{\mu_1(T,P) = \mu_2(T,P)}$.

⇨ **Méthode 2.7. Condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases et évolution du système hors équilibre**

■ Expressions du potentiel chimique à l'aide des activités

Le potentiel chimique d'un constituant s'écrit : $\mu_i\left(T,P,composition\right)=\mu_i^0\left(T\right)+RT\ln a_i$ où $\mu_i^0\left(T\right)$ est un potentiel chimique de référence correspondant à l'état standard à la température T, et où a_i est l'activité chimique du constituant A_i dans le système considéré.

❑ Cas d'un gaz parfait ou d'un gaz dans un mélange de gaz parfaits

La pression partielle d'un gaz parfait i dans un mélange de gaz parfaits de pression totale P_{tot} s'écrit $P_i=x_i\,P_{\text{tot}}$ où x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange :

$$x_i=\frac{n_i}{n_{\text{tot}}}.$$

Le potentiel chimique s'écrit alors : $\mu_i\left(T,P,composition\right)=\mu_i^0\left(T\right)+RT\ln\frac{P_i}{P^0}$.

Ainsi, $a_i=\frac{P_i}{P^0}$ et $P_i=P$ si le constituant est pur.

⇨ **Méthode 2.3. Utiliser l'expression du potentiel chimique dans un mélange de gaz parfaits**

❑ Cas des constituants condensés en mélange idéal

On peut exprimer le potentiel chimique : $\mu_i\left(T,P,composition\right)=\mu_i^0\left(T\right)+RT\ln x_i$.

Ainsi $a_i=x_i$; x_i représente la fraction molaire du constituant i dans le mélange : $x_i=\frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$.

⇨ **Méthode 2.4. Utiliser l'expression du potentiel chimique dans un mélange en phase condensée**

❑ Cas des solutés infiniment dilués

Le potentiel chimique s'écrit : $\mu_i\left(T,P,composition\right)=\mu_i^0\left(T\right)+RT\ln\frac{c_i}{c^0}$.

Ainsi $a_i=\frac{c_i}{c^0}$; c_i représente la concentration du constituant i dans le mélange.

Le solvant a un comportement idéal, et $\mu_{\text{solvant}}\left(T,P,composition\right)=\mu_{\text{solvant}}^0\left(T\right)$.

Par identification, $a_{\text{solvant}}=1$.

⇨ **Méthodes 2.5. Utiliser l'expression du potentiel chimique pour un soluté infiniment dilué et Méthode 2.6. Exprimer le potentiel chimique des constituants d'un système en réaction**

■ Osmose et pression osmotique

On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration. C'est un phénomène de diffusion de la matière.
Tant que les deux solutions n'ont pas la même concentration, on observe un déplacement de l'eau (ou du solvant) du compartiment le plus dilué vers le compartiment le plus concentré, qui tend à équilibrer les concentrations pour équilibrer les potentiels chimiques.

⇨ **Méthode 2.8. Interpréter la pression osmotique en termes de potentiel chimique**

■■ Méthodes

❑ Méthode 2.1. Retrouver les identités thermodynamiques

Les identités thermodynamiques sont valables indépendamment de la nature réelle de la transformation. On retrouve leurs expressions en utilisant des transformations particulières donnant lieu à des expressions simples des grandeurs thermodynamiques mises en jeu.

Pour l'énergie interne, pour un système de composition et de charge constantes :

– Écrire l'expression du premier principe en choisissant une transformation (éventuellement fictive) réversible ($T_{\text{ext}} = T$ et $P_{\text{ext}} = P$) puisque l'énergie interne est une fonction d'état : $\mathrm{d}U = \delta W_{\text{p}} + \delta W_{\text{utile}} + \delta Q = \delta W_{\text{p}} + \delta Q$ ($\delta W_{\text{utile}} = E\,\mathrm{d}q = 0$).

– D'après l'expression du travail des forces de pression, et comme pour la transformation choisie $P = P_{\text{ext}}$, écrire que $\delta W_{\text{p}} = -P\,\mathrm{d}V$.

– Écrire l'expression du second principe pour la transformation étudiée : $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \dfrac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}} = \dfrac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$. $\delta S_{\text{créée}} = 0$ pour un système de composition constante et $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$.

– Conclure : $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

Pour les autres fonctions d'état :

– Écrire l'identité thermodynamique pour l'énergie interne.

– Écrire la définition de la fonction d'état étudiée en fonction de l'énergie interne.

– Différentier l'expression précédente.

– Remplacer la différentielle de l'énergie interne par son expression donnée dans l'identité thermodynamique.

⇨ Exercices 2.1 et 2.2

Retrouvons l'identité thermodynamique pour l'enthalpie H.

L'identité thermodynamique pour U s'écrit : $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

L'enthalpie s'écrit par définition : $H = U + PV$.

Écrivons la différentielle de cette expression : $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P$.

Ainsi, $\mathrm{d}H = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S$.

Retrouvons l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre G.

L'identité thermodynamique pour U s'écrit : $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

L'enthalpie libre s'écrit par définition : $G = H - TS = U + PV - TS$.

Écrivons la différentielle de cette expression :
$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$.

Ainsi, $\mathrm{d}G = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$.

❑ Méthode 2.2. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle

La différentielle de la fonction d'état $A(X,Y,...)$ s'écrit sous la forme $\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{Y,...} \mathrm{d}X + \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_{X,...} \mathrm{d}Y + ...$ La notation $\left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{Y,...}$, appelée dérivée partielle, indique que l'on dérive A par rapport à X, les autres variables étant constantes. Pour déterminer la relation entre les grandeurs d'état et les dérivées partielles de la fonction d'état, on identifie l'expression précédente avec l'identité thermodynamique correspondante.

⇨ Exercices 2.2, 2.3

Exprimons le volume comme une dérivée partielle de l'enthalpie libre $G(T,P)$.

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit : $\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$.

L'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre s'écrit : $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$.

Par identification, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.

❑ Méthode 2.3. Utiliser l'expression du potentiel chimique dans un mélange de gaz parfaits

Pour un constituant i donné :

- Écrire le potentiel chimique sous la forme $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln a_i$.
- Exprimer l'activité du gaz parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$.

⇨ Exercice 2.2

On souhaite établir l'expression du potentiel chimique $\mu^*(T,P)$ du dioxyde de carbone gazeux, assimilé à un gaz parfait, en fonction du potentiel chimique standard $\mu^0(T)$, et des données R, T, P et P^0.

On peut exprimer le potentiel sous la forme : $\mu^*_{GP}(T,P) = \mu^0(T) + RT\ln a$, avec $a = \frac{P}{P^0}$, soit $\mu^*_{GP}(T,P) = \mu^0(T) + RT\ln\frac{P}{P^0}$.

❑ Méthode 2.4. Utiliser l'expression du potentiel chimique dans un mélange en phase condensée

Pour un constituant i donné :
- Écrire le potentiel chimique sous la forme $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln a_i$.
- Exprimer l'activité du gaz parfait : $a_i = x_i$, avec $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$.

⇨ Exercices 2.4 et 2.5

L'eau de mer peut être assimilée à une solution idéale avec une fraction molaire $x_{\text{NaCl}} = 1,0.10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de chlorure de sodium NaCl.
Pour exprimer la condition d'apparition du glaçon en termes de potentiels chimiques, on écrit l'égalité des potentiels chimiques de l'eau sous forme solide et sous forme liquide à l'équilibre : $\mu_{\text{H}_2\text{O,g}}(T) = \mu_{\text{H}_2\text{O,l}}(T)$.
La glace est un corps pur seul dans sa phase : $\mu^*_{\text{H}_2\text{O,g}} = \mu^0_{\text{H}_2\text{O,g}}(T)$, alors que l'eau salée est un mélange de phases condensées : $\mu_{\text{H}_2\text{O,l}} = \mu^0_{\text{H}_2\text{O,l}}(T) + RT\ln x_{\text{H}_2\text{O}}$.
L'équilibre entre les deux phases s'écrit : $\mu^0_{\text{H}_2\text{O,g}}(T) - \mu^0_{\text{H}_2\text{O,l}}(T) = RT\ln(1 - x_{\text{NaCl}})$.

❑ Méthode 2.5. Utiliser l'expression du potentiel chimique pour un soluté infiniment dilué

Pour un constituant i donné :
- Écrire le potentiel chimique sous la forme $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln a_i$.
- Exprimer l'activité du gaz parfait : $a_i = \dfrac{c_i}{c^0}$, avec $c^0 = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

⇨ Exercice 2.5

Une solution est formée par dissolution d'une très petite quantité $n_{soluté}$ d'un solide dans un volume V d'eau.
On peut exprimer le potentiel chimique sous la forme : $\mu_{\text{soluté}}(T,P) = \mu^0_{\text{soluté}}(T) + RT\ln a_{\text{soluté}}$,
avec $a_{\text{soluté}} = \dfrac{c_{\text{soluté}}}{c^0} = \dfrac{n_{\text{soluté}}}{c^0 V}$, soit $\mu_{\text{soluté}}(T,P) = \mu^0_{\text{soluté}}(T) + RT\ln\dfrac{n_{\text{soluté}}}{c^0 V}$.

❑ Méthode 2.6. Exprimer le potentiel chimique des constituants d'un système en réaction

– Pour étudier un système en réaction, il faut dans un premier temps dresser le tableau d'avancement de la réaction.
– Ensuite, on exprime les pressions partielles ou concentrations des différents constituants en fonction de l'avancement.
– On peut alors utiliser les différentes expressions du potentiel pour déterminer les potentiels chimiques des différents constituants en fonction de l'avancement.

⇨ **Exercice 2.5**

Étudions la réaction de Boudouard : $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow 2\,CO_{(g)}$.

Cette réaction est supposée totale et a lieu à T et $P = P^0$ fixées. Elle se déroule dans un réacteur monotherme et monobare, dans lequel on mélange une mole de dioxyde de carbone et n mole ($n < 1$) de carbone. Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit :

	$C_{(s)}$	+	$CO_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\,CO_{(g)}$	total gaz
E.I.	n		1		0	1
	$n-\xi$		$1-\xi$		2ξ	$1+\xi$
E.F.	0		$1-n$		$2n$	$1+n$

La pression partielle de $CO_{2(g)}$ s'écrit : $P_{CO_{2(g)}} = \dfrac{n_{CO_{2(g)}}}{n_{\text{total gaz}}} P = \dfrac{1-\xi}{1+\xi} P^0$.

La pression partielle de $CO_{(g)}$ s'écrit : $P_{CO_{(g)}} = \dfrac{n_{CO_{(g)}}}{n_{\text{total gaz}}} P = \dfrac{2\xi}{1+\xi} P^0$.

Le carbone solide est seul dans sa phase, donc $\mu_C = \mu_C^0$, car $a_{\text{solide}} = 1$.
Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone forment un mélange idéal de gaz parfaits. Le potentiel chimique de chacune des deux espèces s'écrit donc : $\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \dfrac{P_i}{P^0}$.

Ainsi, $\mu_{CO} = \mu_{CO}^0(T) + RT \ln\left(\dfrac{2\xi}{1+\xi}\right)$ et $\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^0(T) + RT \ln\left(\dfrac{1-\xi}{1+\xi}\right)$.

❑ Méthode 2.7. Condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases et évolution du système hors équilibre

On a établi précédemment que l'enthalpie libre G est adaptée à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Ainsi, l'état d'équilibre d'un système soumis aux contraintes de pression et de température constantes est

caractérisé par la valeur **minimale** de la fonction G, ce qui se traduit par la différentielle nulle $\mathrm{d}G_{T,P} = 0$.

Notons n_1 et n_2 les quantités de matière des phases 1 et 2 respectivement. L'enthalpie G du système dépend des variables T, P, n_1 et n_2 : $G(T,P,n_1,n_2)$. Sa différentielle est $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2$ et, à T et P constants, $\mathrm{d}G_{T,P} = \mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2$.

Les variations dn_1 et dn_2 des quantités ne sont pas indépendantes car la quantité totale de matière est constante : $n_1 = n - n_2$. Le transfert d'une phase à l'autre est **spontané**. La variable décrivant l'évolution interne est par exemple la quantité de matière n_2. Ainsi, $\mathrm{d}n_1 = -\mathrm{d}n_2$ d'où $\mathrm{d}G_{T,P} = -\mu_1\,\mathrm{d}n_2 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2 = (\mu_2 - \mu_1)\,\mathrm{d}n_2$.

Sachant que les potentiels chimiques des corps purs ne dépendent que de la température et de la pression, on calcule la dérivée $\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{(T,P)} = \mu_2 - \mu_1$. L'état d'équilibre, déterminé par l'annulation de cette dérivée, impose donc l'égalité des potentiels chimiques $\mu_1 = \mu_2$. Il s'établit un équilibre dynamique entre les deux phases car $\mathrm{d}n_i \neq 0$, les particules peuvent passer d'une phase à l'autre mais le bilan est nul, on est en régime stationnaire.

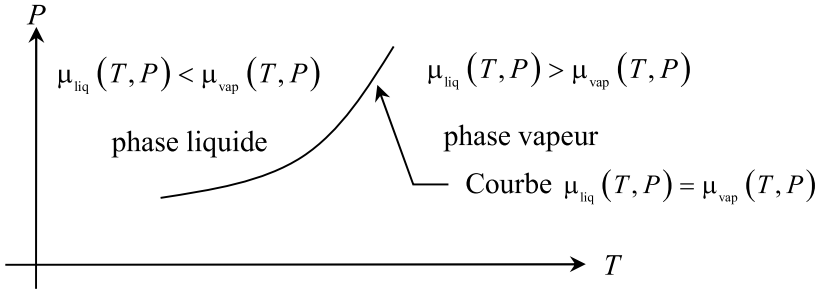
Le critère d'évolution spontanée d'un tel système est $\mathrm{d}G_{(T,P)} \leq 0$. Ainsi, l'évolution du système obéit à $(\mu_2 - \mu_1)\,\mathrm{d}n_2 \leq 0$.

On peut expliciter cette inégalité :

→ Si $\mu_2 > \mu_1$, alors la variation $\mathrm{d}n_2 \leq 0$: la phase 2 disparaît au profit de la phase 1.

→ Si $\mu_2 < \mu_1$, alors la variation $\mathrm{d}n_2 \geq 0$: la phase 1 disparaît au profit de la phase 2.

Les deux cas se résument en disant que la phase dont le potentiel chimique est le plus élevé disparaît. Par exemple, si l'on considère deux phases liquide et vapeur, la courbe de transition liquide vapeur sépare deux domaines où règne soit la vapeur, aux faibles pressions et hautes températures, soit le liquide, aux hautes pressions et faibles températures.



⇨ **Exercices 2.3, 2.5, 2.6 et 2.7**

À $T = 298\,\text{K}$ et sous $P = 1\,\text{bar}$, on donne les potentiels chimiques standard de l'eau liquide ($\mu_l^0 = -273{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de l'eau vapeur ($\mu_v^0 = -228{,}6\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). On envisage alors le système constitué par 1 mol d'eau liquide et 1 mol d'eau vapeur.

L'équilibre $H_2O_l \rightleftharpoons H_2O_v$ n'est possible que si les potentiels chimiques sont égaux, ce qui n'est pas le cas, le système n'est donc pas en équilibre.

Il va y avoir une évolution irréversible, avec création d'entropie interne, dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

Comme $\mu_v > \mu_l$, on va observer la transformation physique $H_2O_v \rightarrow H_2O_l$: il y a condensation de la vapeur.

À température et pression données, les potentiels restent constants et cette transformation est totale. On obtient deux moles d'eau liquide dans l'état final.

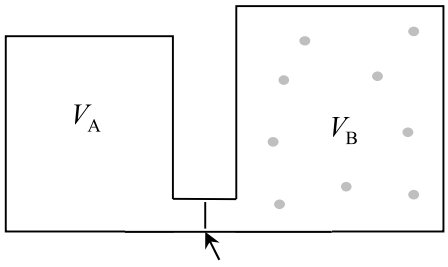
❑ Méthode 2.8. Interpréter la pression osmotique en termes de potentiel chimique

L'analyse du phénomène d'osmose se fait au moyen de l'interprétation de la pression osmotique en termes de potentiel chimique :
– On détermine la fraction molaire de solvant dans chacun des compartiments.
– On détermine le potentiel chimique du solvant dans chacun des compartiments.
– On admet l'existence d'une surpression appelée pression osmotique et on écrit un développement limité du potentiel chimique au premier ordre en fonction de la pression.
– On écrit qu'à l'équilibre le potentiel chimique du solvant est identique dans les deux compartiments.

⇨ Exercice 2.8

On considère deux réservoirs A et B de volumes V_A et V_B, aux parois rigides, à l'exception d'une membrane semi-perméable qui les sépare. Celle-ci laisse circuler dans les deux sens un solvant (1) présent dans les deux compartiments mais interdit le passage à un soluté (2) présent seulement dans le second réservoir.

Soient $n_{1,A}$ et $n_{1,B}$ le nombre total de moles de solvant dans chacun des deux ensembles et n_2 le nombre de moles de soluté (supposé petit) dans le deuxième compartiment.



Membrane semi-perméable

Détermination de la fraction molaire du solvant dans chaque compartiment

Le solvant étant seul dans le premier réservoir, la fraction molaire de solvant dans ce compartiment est $x_{1,A} = 1$.

Dans le second réservoir, la fraction molaire de solvant s'écrit :

$x_{1,\mathrm{B}} = \dfrac{n_{1,\mathrm{B}}}{n_{1,\mathrm{B}} + n_2} = 1 - \dfrac{n_2}{n_{1,\mathrm{B}} + n_2} = 1 - x_2$ en considérant la fraction molaire en soluté $x_2 = \dfrac{n_2}{n_{1,\mathrm{B}} + n_2}$.

Détermination du potentiel chimique du solvant dans chaque compartiment

On considère que le solvant est un constituant d'un mélange idéal de phases condensées, donc l'expression du potentiel chimique s'écrit : $\mu = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$. Ainsi,

$\mu_{1,\mathrm{A}} = \mu_1^0(T) + RT \ln x_{1,\mathrm{A}} = \mu_1^0(T)$

$\mu_{1,\mathrm{B}} = \mu_1^0(T) + RT \ln x_{1,\mathrm{B}} = \mu_1^0(T) + RT \ln(1 - x_2) \approx \mu_1^0(T) - RT x_2$ (développement limité à l'ordre 1 pour $x_2 \ll 1$).

Condition d'équilibre

L'équilibre chimique du solvant dans les deux compartiments est traduit par l'égalité $\mu_{1,\mathrm{A}} = \mu_{1,\mathrm{B}}$.

Compte tenu de l'expression choisie pour le potentiel chimique, il vient :

$\mu_1^0(T) = \mu_1^0(T) - RT x_2$.

Cette équation n'a évidemment pas de sens si l'on conserve l'idée que la température est uniforme dans les deux compartiments et que la pression est identique dans les deux compartiments.

Pression osmotique

Il faut admettre qu'il existe une surpression dans l'un des deux compartiments, la pression osmotique, qui modifie la valeur du potentiel chimique de façon à compenser le terme additionnel $-RT x_2$.

Le développement limité du potentiel chimique au premier ordre en fonction de la pression s'écrit : $\mu_{1,\mathrm{B}}(T, P^0 + \Delta P) = \mu_1^0(T) + \left(\dfrac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \Delta P - RT x_2 = \mu_1^0(T) + V_{\mathrm{m},1} \Delta P - RT x_2$ où $V_{\mathrm{m},1}$ est le volume molaire du solvant.

La nouvelle condition d'équilibre s'écrit : $\mu_1^0(T) = \mu_1^0(T) + V_{\mathrm{m},1} \Delta P - RT x_2$.

Pour assurer l'équilibre, une surpression positive doit être appliquée dans le second compartiment telle que $V_{\mathrm{m},1} \Delta P - RT x_2 = 0 \Leftrightarrow \Delta P = \dfrac{RT x_2}{V_{\mathrm{m},1}}$.

En considérant que $n_{1,\mathrm{B}} V_{\mathrm{m},1} \approx V_{1,\mathrm{B}}$ et $x_2 n_{1,\mathrm{B}} \approx n_2$, on obtient : $\Delta P V_{1,\mathrm{B}} = n_2 RT$. Cette formule a été établie par van 't Hoff en 1886.

Applications

– La notion d'osmose est utile pour expliquer les échanges chimiques au sein des organismes vivants. La membrane cellulaire sépare l'intérieur de la cellule, le cytoplasme, de l'extérieur de la cellule, le plasma. Ces membranes sont en général assez perméables à l'eau, mais très peu perméables aux macromolécules et aux ions. On s'attend donc au développement de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule. La pression osmotique du plasma sanguin,

de l'ordre de 8 bars à 37 °C, est due surtout aux ions chlorure et sodium. Les globules rouges sont en équilibre osmotique avec lui. Les solutions utilisées en injection intraveineuse doivent avoir la pression osmotique du plasma.

– Si l'on plonge une cellule dans une solution saline concentrée (salaison), la pression osmotique qui se développe tend à faire migrer l'eau du cytoplasme vers l'extérieur de la cellule. La cellule se dessèche, ce qui est responsable de la destruction des bactéries, d'où l'utilisation de la salaison des poissons pour leur conservation.

L'osmose inverse est un procédé industriel efficace de dessalement. On exerce dans un des compartiments une pression hydrostatique qui dépasse la pression osmotique de l'eau de mer, de l'ordre de 30 bars. L'eau quitte alors le compartiment sous pression, malgré l'augmentation de concentration en soluté qui s'y produit, et de la dilution qui se fait dans l'autre compartiment.

Vrai/Faux

		Vrai	Faux
1.	À l'équilibre entre deux phases, il n'y a plus de transfert de matière d'une phase à l'autre.	☐	☐
2.	Pour une transformation monotherme et monobare, la température et la pression sont constantes.	☐	☐
3.	L'enthalpie libre d'un système, siège d'une transformation spontanée monobare et monotherme, ne peut que diminuer en absence de travail utile ($\Delta G \leq 0$).	☐	☐
4.	L'élément standard de référence pour l'élément azote N est le gaz parfait hypothétique N_2 sous $P = 1\,\text{bar}$.	☐	☐
5.	Pour une réaction chimique, l'enthalpie libre de réaction s'écrit : $\Delta_r G = \sum_{i=1}^{N} \nu_i G_{m,i} = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i$	☐	☐
6.	Dans l'expression du potentiel chimique d'un constituant, $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$, $\mu_i^0(T)$ est un potentiel chimique de référence correspondant à l'état standard du constituant à la température T.	☐	☐
7.	L'expression du potentiel chimique d'un gaz de pression partielle P_i est : $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$	☐	☐
8.	Dans l'écriture de l'activité d'un soluté, $a_i = \frac{c_i}{c^0}$, c^0 représente la concentration en solvant de la solution.	☐	☐
9.	L'osmose inverse est un procédé industriel efficace de dessalement.	☐	☐
10.	À T fixée, le potentiel chimique d'une vapeur sèche étant une fonction croissante de la pression, une vapeur seule dont la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante n'évolue pas.	☐	☐
11.	Pour une température fixée, une vapeur sèche dont la pression est inférieure à la pression de vapeur saturante n'évolue pas.	☐	☐

■■ Énoncé des exercices

❑ Exercice 2.1. Expressions différentielles des fonctions d'état

1. On considère un système constitué par un corps pur, et on suppose l'absence de tout travail utile.

a) Donner l'expression des différentielle de la fonction d'état enthalpie libre G dans l'hypothèse où ce corps pur est un système fermé (de quantité de matière n constante).

b) Exprimer le volume et l'entropie du système comme des dérivées partielles de l'enthalpie libre.

c) Ce système peut maintenant échanger de la matière avec l'extérieur. Déterminer la nouvelle expression de la différentielle de l'enthalpie libre, en posant $\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$.

2. Le système correspond désormais à un mélange de deux constituants A_1 et A_2 et la transformation envisagée se fait sans travail utile.

a) Comment est modifiée l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre ? On posera $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}$.

b) Exprimer l'entropie créée, en identifiant l'expression obtenue avec l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre, en absence de travail utile : $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T - T\,\delta S_{\text{créée}}$.

c) Comment évolue l'enthalpie libre lors d'une transformation isotherme et isobare ?

❑ Exercice 2.2. Grandeurs de mélange

Un récipient, placé dans un thermostat à la température T, est divisé en deux compartiments par une paroi amovible. Le premier, de volume V_1, contient n_1 moles de diazote à la pression P_1. Le second, de volume V_2, contient n_2 moles de dioxygène à la pression P_2.

1. Évaluer l'enthalpie libre G_{ini} du système constitué des deux gaz séparés par la paroi.

2. Évaluer l'enthalpie libre $G_{\text{mél}}$ du mélange des deux gaz (une fois la paroi amovible retirée).

3. En déduire l'enthalpie libre de mélange $\Delta_{\text{mél}}G = G_{\text{mél}} - G_{\text{ini}}$. Effectuer l'application numérique.

Données : $V_1 = 0{,}2\,\text{L}$, $V_2 = 0{,}3\,\text{L}$, $n_1 = 10^{-2}\,\text{mol}$, $n_2 = 2.10^{-2}\,\text{mol}$ et $T = 300\,\text{K}$.

❑ Exercice 2.3. Équilibre liquide-vapeur de l'eau

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau, à la pression de vapeur saturante P_{sat} qui dépend de la température par la relation : $\log_{10} P_{\text{sat}} = 17{,}07 - \frac{2768}{T} - 3{,}75\log_{10} T$ avec P_{sat} en bar et T en Kelvin.

1. En un point quelconque de la courbe $P_{\text{sat}}(T)$, donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence $\mu_l^0 - \mu_v^0$ à $T = 400\,\text{K}$.

2. On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T = 400\,\text{K}$, sous $P = 3{,}0\,\text{bar}$. Ce mélange peut-il être en équilibre ?

3. Calculer la différence $\mu_l^* - \mu_v^*$ et prévoir l'évolution du système.

❑ Exercice 2.4. Solution idéale de benzène et de toluène

Le benzène et le toluène sont deux hydrocarbures aromatiques, liquides à $25\,°\text{C}$, de formules brutes respectives C_6H_6 et C_7H_8. Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à $25\,°\text{C}$, de $234\,\text{g}$ de benzène et de $184\,\text{g}$ de toluène.

Données : $M_H = 1{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_C = 12{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Exprimer le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide purs sous $1\,\text{bar}$.

2. Exprimer de même le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange, toujours sous $1\,\text{bar}$.

3. Pour une fonction X, on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{\text{mél}}X = X_{\text{après le mélange}} - X_{\text{avant le mélange}}$. Déterminer $\Delta_{\text{mél}}G$ lors du mélange de ces deux hydrocarbures à $25\,°\text{C}$ sous $1\,\text{bar}$.

❑ Exercice 2.5. Étude de la solubilité du diiode*

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;

Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M_H = 1{,}0$; $M_C = 12{,}0$; $M_O = 16{,}0$;

Masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $25\,°\text{C}$: $\rho_{\text{eau liquide}} = 1{,}0$.

1. On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

a) du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté, en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,c,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires ;

b) du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^0$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires ;

c) du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1^0 défini par référence au corps pur liquide.

2. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à $25\,°C$ vaut $s = 1{,}36.10^{-3}\,mol\cdot L^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu_{2,c,\infty}^{0,aq}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{0,aq}$. On pose $\mu_{I_2}^{0,s} = 0\,J\cdot mol^{-1}$.

3. On réalise, à $25\,°C$, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

– La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{2,org} = 7{,}40.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$.

– La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre $V_0 = 100{,}0\,mL$ de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $1{,}24.10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$. L'équivalence de la réaction de dosage $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ est observée à $V_{éq} = 13{,}7\,mL$.

a) Déterminer la concentration $c_{2,aq}$ du diiode dans la phase aqueuse.

b) À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2,c,\infty}^{0,org}$.

4. Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 à $25\,°C$.

D'après concours Centrale-Supélec

❑ Exercice 2.6. Équilibre entre phases du silicium

On étudie, dans un premier temps, l'équilibre diphasé :

$$Si_{liq} \rightleftharpoons Si_{vap}$$

La pression de vapeur saturante $P_e(T)$ du silicium est donnée, entre la température de fusion sous $P^0 = 1\,bar$, $T = 1410\,°C = 1680\,K$ et celle d'ébullition sous $P^0 = 1\,bar$, $T = 2355\,°C = 2628\,K$, par la relation : $\log_{10}(P_e) = -\dfrac{20900}{T} - 0{,}565\log_{10}(T) + 14{,}9$

dans laquelle P_e est mesurée en pascal et T en kelvin.

On donne l'expression de la différentielle du potentiel chimique d'un corps pur : $d\mu = -s_m dT + v_m dP$ où s_m est l'entropie molaire et v_m le volume molaire.

1. Exprimer la différentielle $d\mu$ pour les deux phases liquide et vapeur.

2. L'équilibre étant réalisé à (T, P_e) d'une part, puis à $(T + dT, P_e + dP_e)$ d'autre part, quelle relation lie les deux expressions des différentielles obtenues à la question précédente ?

3. La variation d'enthalpie molaire de changement d'état, notée $L_m(T)$, est liée à la variation d'entropie molaire de changement d'état par l'expression $\Delta S_m(T) = \dfrac{L_m(T)}{T}$.

a) Déduire du résultat de la question précédente la relation dite de Clausius-Clapeyron (ou simplement formule de Clapeyron) relative à la vaporisation du silicium.

b) On néglige le volume molaire du silicium liquide devant celui de la vapeur, ici assimilée à un gaz parfait. Établir la relation entre $L_m(T)$, R, T, P_e, $\mathrm{d}T$ et $\mathrm{d}P_e$.

c) Exprimer $L_m(T)$ en fonction de T.

d) Calculer $L_m(T)$ à la température $T = 2628\,\mathrm{K}$.

4. En généralisant la relation de Clausius-Clapeyron à l'équilibre solide-liquide, montrer que la pente de la courbe d'équilibre $P(T)$ est négative si le volume molaire de la phase solide est plus élevé que celui de la phase liquide. Quels sont les corps purs vérifiant cette condition ?

D'après banque PT

❑ Exercice 2.7. Équilibre diamant-graphite

En 1797, un chimiste américain démontra que le diamant était une variété du carbone, mais les conditions thermodynamiques qui permirent une synthèse industrielle du diamant à partir du graphite ne furent réunies qu'en 1955. Il s'agit ici de préciser ces conditions. On donne les potentiels chimiques du carbone graphite μ_{gr} et du carbone diamant μ_d en fonction de la température et de la pression :

$$\mu_{gr}(T,P) = 3{,}934\cdot10^5 - 5{,}694T + 5{,}286\cdot10^{-6}(P - P_0)$$
$$\mu_d(T,P) = 3{,}953\cdot10^5 - 2{,}439T + 3{,}416\cdot10^{-6}(P - P_0)$$

Les potentiels chimiques sont exprimés en $\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$, la température en kelvin, la pression en pascal et $P^0 = 1$ bar.

1. Quelle est la variété cristallographique la plus stable à la pression de 1 bar et à la température $T_0 = 298$ K ? Qu'en concluez-vous ?

2. a) Déterminer et tracer la courbe d'équilibre $P(T)$ des phases diamant et graphite. On exprimera la pression en MPa.

b) Identifier les domaines de stabilité du diamant et du graphite.

c) La synthèse du diamant est réalisée en portant un mélange de graphite et d'un métal, fer, nickel ou cuivre à une température $T = 1500\,°\mathrm{C}$. Quelle pression faut-il atteindre pour effectuer cette synthèse ?

❑ Exercice 2.8. Osmométrie*

L'osmométrie est la mesure des masses molaires des corps en solution à partir de la pression osmotique. La technique est souvent utilisée pour les macromolécules (protéines, polymères…). Le dispositif est constitué de deux compartiments : le compartiment A contient uniquement un solvant, alors que le compartiment B contient ce même solvant et un soluté non ionique (on suppose le mélange idéal). Ces compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable, qui laisse passer les molécules de solvant, mais pas celles du soluté étudié.

1. Initialement, les niveaux de liquide dans A et B sont identiques. La température du système est maintenue constante, $T = 25\,°\mathrm{C}$.

a) Établir l'expression du potentiel chimique d'un constituant en solution dans un mélange idéal, sachant que sa dépendance par rapport à la pression est $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$.

b) Expliquer, en raisonnant sur le potentiel chimique du solvant, pourquoi il est impossible que les pressions soient identiques dans les deux compartiments.

On constate que le solvant traverse la membrane de A vers B. Quand le transfert de matière cesse, on observe une dénivellation h entre les surfaces libres des deux compartiments. Ainsi, à une même profondeur, les pressions P_A et P_B dans chacun des compartiments sont différentes. La surpression $P_B - P_A$ est appelée pression osmotique et notée π.

En supposant la masse volumique ρ du fluide identique dans les deux compartiments, π peut être reliée à h par la relation fondamentale de la statique des fluides : $\pi = \rho g h$.

2. Donner la condition d'équilibre en termes de potentiel chimique. En déduire une relation entre la pression osmotique π, le volume molaire V_m du solvant, supposé indépendant de la pression, et la fraction molaire $x_{solvant,B}$ du solvant dans le compartiment B à l'équilibre.

3. En considérant la solution comme très diluée, montrer que $\pi V = nRT$, où n est la quantité de matière du soluté et V le volume de la solution dans le compartiment B.

4. Application : à $T = 293\,K$, une solution aqueuse d'une protéine extraite de sang de bœuf de concentration massique $c_m = 30\,g \cdot L^{-1}$ conduit à une dénivellation $h = 13{,}7\,cm$ lors de l'étude osmométrique. En déduire la masse molaire de la protéine.

Données : $\rho_{eau} = 1\,kg \cdot L^{-1}$ et $g = 9{,}81\,m \cdot s^{-2}$

■ Pour vous aider à démarrer

Exercice 2.3. À l'équilibre liquide-vapeur, $\mu_l^*(T, P_{sat}) = \mu_v^*(T, P_{sat})$.

Exercice 2.4. Pour un corps pur en phase condensée, $\mu(P,T) = \mu^*(P,T) = \mu^*(T)$.

Exercice 2.6. L'égalité des potentiels chimiques des deux phases tout le long de leur courbe d'équilibre impose aussi l'égalité de leur variation, $d\mu_{liq} = d\mu_{vap}$. Le volume molaire d'un gaz est beaucoup plus grand que celui d'un liquide dans les conditions habituelles, ce qui permet de négliger ce dernier.

Exercice 2.7. Pour déterminer le domaine de stabilité d'une phase, il faut chercher le domaine où son potentiel chimique est le plus faible. Pour cela, on se place sur la courbe d'équilibre entre phases puis l'on modifie une des deux variables, la pression par exemple. On détermine alors, pour ce changement de pression, quel potentiel chimique est le plus faible, à l'aide des expressions mathématiques des potentiels chimiques.

Exercice 2.8. L'expression usuelle du potentiel chimique pour des constituants en phase condensée ne tient pas compte de l'influence de la pression, ce qui amène ici à une contradiction.

■■ Corrigé des vrai/faux

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
faux	faux	vrai	vrai	vrai	vrai	faux	faux	vrai	faux	vrai

1. L'état d'équilibre n'interdit pas le transfert de matière entre les deux phases mais impose **un bilan de matière nul**, c'est-à-dire qu'il y a autant de molécules qui, à chaque instant, passent de la phase 1 à la phase 2 que de la phase 2 à la phase 1. Le système est alors dans un état stationnaire, c'est-à-dire indépendant du temps.

2. Monotherme signifie que le système est en contact thermique avec un thermostat à température constante T_0. À ne pas confondre avec une transformation isotherme : le système reste à la même température T. Monobare signifie que l'évolution du système est en contact mécanique avec le milieu extérieur de pression P_0 constante (réservoir de pression).

7. L'expression n'est correcte que dans le cas d'un mélange de gaz parfait. Sinon, il faut prendre en compte un coefficient d'activité qui modifie cette expression.

8. C'est la concentration standard $c^0 = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

9. On exerce dans un des compartiments une pression hydrostatique qui dépasse la pression osmotique de l'eau de mer, de l'ordre de 30 bars. L'eau quitte alors le compartiment sous pression, malgré l'augmentation de concentration en soluté qui s'y produit, et de la dilution qui se fait dans l'autre compartiment.

10. La vapeur d'un corps dont la pression est supérieure à la pression de vapeur saturante ne peut exister car cette vapeur n'est pas en équilibre avec l'une des phases condensées du corps. En effet, le potentiel chimique à température constante d'une vapeur étant une fonction croissante de la pression, dans ce cas, $\mu_{\text{vap}}(T,P) > \mu_{\text{vap}}(T,P_{\text{sat}}) = \mu_{\text{condensée}}(T,P_{\text{sat}})$. Ainsi, la vapeur se condense ou se liquéfie partiellement jusqu'à ce que la pression de vapeur atteigne la pression de vapeur saturante.

11. Dans ce cas, l'inégalité des potentiels chimiques s'écrit :
$\mu_{\text{vap}}(T,P) < \mu_{\text{vap}}(T,P_{\text{sat}}) = \mu_{\text{condensée}}(T,P_{\text{sat}})$. Il ne peut se former de phase condensée puisque celle-ci, de potentiel chimique supérieur à celui de la vapeur, disparaîtrait.

❑ Les erreurs classiques

→ Ne pas confondre potentiel du corps pur μ^* et potentiel de référence μ^0, même si $\mu^*(T,P) \approx \mu^0(T)$ pour une phase condensée.

→ Le choix du potentiel de référence doit être en cohérence avec l'expression de l'activité du constituant (pour un constituant minoritaire en solution, on est amené à écrire $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln x_i$, où μ_i^0 est le potentiel de ce constituant pur sous P^0 à la même température T, ou alors l'expression $\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\dfrac{c_i}{c^0}$, où μ_i^0 est le potentiel de ce constituant infiniment dilué, à la concentration $c^0 = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sous P^0 et à la même température T).

→ Les erreurs sont fréquentes dans les calculs numériques. Souvent, les unités SI ne sont pas les unités usuelles : les pressions doivent être exprimées en pascals, les volumes en mètres cubes (y compris pour les masses volumiques), les masses en kilogrammes (y compris pour les masses molaires)…

Corrigé

Corrigé des exercices

Exercice 2.1

1. a) Pour un système fermé de composition constante sans travail utile : $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$.

⇨ *Méthode 2.1*

b) On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des différentielles de la température et de la pression : $\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$.

Par identification avec l'identité thermodynamique, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

⇨ *Méthode 2.2*

c) L'enthalpie libre est à présent fonction de T , de P et de n :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \mathrm{d}n = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \mu^*\,\mathrm{d}n\,.$$

2. a) Avec deux constituants, $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + \mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2$.

b) En absence de travail utile, $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T - T\,\delta S_{\text{créée}}$, soit $\delta S_{\text{créée}} = -\dfrac{\mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2}{T}$.

c) Pour une transformation isotherme et isobare, $\mathrm{d}G = \mu_1\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2\,\mathrm{d}n_2 = -T\,\delta S_{\text{créée}} \leq 0$. L'enthalpie libre diminue au cours de la transformation, elle joue le rôle de potentiel thermodynamique.

> *Cette transformation, mécaniquement et thermiquement réversible, induit une création d'entropie du fait de la variation de sa composition (réaction chimique, par exemple).*

Exercice 2.2

1. L'enthalpie libre étant une grandeur extensive : $G_{\text{ini}} = G_1 + G_2$ avec $G_1 = n_1\,\mu^*_{\mathrm{N}_2}(T, P_1)$ et $G_2 = n_2\,\mu^*_{\mathrm{O}_2}(T, P_2)$. On considère que les deux gaz peuvent être assimilés à des gaz parfaits et :

$$G_{\text{ini}} = n_1\left(\mu^0_{\mathrm{N}_2} + RT\ln\frac{P_1}{P^0}\right) + n_2\left(\mu^0_{\mathrm{O}_2} + RT\ln\frac{P_2}{P^0}\right).$$

⇨ *Méthode 2.2*

2. Une fois la paroi retirée : $G_f = n_1\,\mu_{N_2} + n_2\,\mu_{O_2}$.

> *Les potentiels chimiques ne sont plus les mêmes que dans la question précédente car le système n'est plus la juxtaposition de corps purs, mais un mélange.*