

2^e principe appliqué à la chimie (1) : enthalpie libre et potentiel chimique

Mickaël Four – Lycée Clemenceau, Reims – mickael.four@ac-reims.fr

Introduction

I. L'enthalpie libre G, fonction d'état

I.1 A la recherche d'un critère d'évolution : construction de la fonction G

I.2 Enoncé du critère d'évolution et d'équilibre pour une évolution isobare isotherme

II. Systèmes de composition variable et potentiel chimique : cas du corps pur

II.1 Identité thermodynamique et potentiel chimique du corps pur

II.2 Application : critère d'équilibre thermodynamique du corps pur diphasé

III. Généralisation aux mélanges et expression des potentiels chimiques

III.1 Potentiel chimique d'un corps dans un mélange et relation d'Euler

III.2 Expressions du potentiel chimique

III.2.1 Expression générale

III.2.2 Gaz parfaits en mélange idéal

III.2.3 Phases condensées : modèle du mélange idéal

III.2.4 Soluté et solvant en solution : modèle de la solution idéale

III.3 Application : interprétation du transfert de matière entre deux phases ou deux compartiments

IV. Effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée et applications.

IV.1 Effet de la pression sur $\mu_{iref}(T, P)$

IV.2 Application aux changements de phases (TD)

IV.3 Osmose et phénomènes osmotiques

IV.3.1 Osmose : interprétation du sens de transfert du solvant

IV.3.2 Pression osmotique et loi de Van't Hoff

V. Bibliographie

VI. Annales récentes concernées

En chimie (et en biochimie), les systèmes fermés ne sont pas de composition constante. Il peut exister

- des transferts de matière entre différentes phases : c'est le cas des changements d'états vus en physique, mais aussi des transferts d'espèces à travers une membrane séparant le milieu intérieur du milieu extérieur (par exemple des transferts de solutés, ou de solvant pour l'osmose).
- une ou plusieurs transformations chimiques, qui entraînent la disparition de réactifs et l'apparition de produits.

Comment prévoir le sens spontané du transfert de matière, ou le sens spontané d'une transformation ?

Pour répondre à cette question, nous pouvons nous appuyer sur les outils thermodynamiques déjà vus : pour un système fermé, le sens d'évolution est contraint par le signe de l'entropie créée (2^e principe de la thermodynamique). A partir de là, nous allons exprimer un critère d'évolution et d'équilibre en introduisant une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre G .

Nous appliquerons dans ce chapitre ce critère aux transferts de matières entre phases, en introduisant le potentiel chimique de chaque espèce. L'application du critère d'évolution à la réaction chimique se fera dans le chapitre suivant, en introduisant la grandeur de réaction correspondante ($\Delta_r G$), plus adaptée.

Prérequis

- Thermophysique des systèmes fermés, en particulier le 2^e principe et chgt d'état du corps pur.

Connaissances et capacités exigibles

<i>Connaître</i>	<p>Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G. Définir l'enthalpie libre, avec unité et dimension.</p> <p>Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constant.</p> <p>Énoncer et démontrer un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre (cas d'une évolution finie ou élémentaire, d'une évolution spontanée ou avec travail utile).</p> <p>Donner l'identité thermodynamique associée à G, dans le cas d'un corps pur ou d'un mélange. Relier les grandeurs aux dérivées partielles de G.</p> <p>Définir le potentiel chimique d'un corps pur ou en mélange.</p> <p>Donner la relation (ou identité) d'Euler associée à une grandeur extensive en fonction des grandeurs molaires des constituants.</p> <p>Définir le modèle du mélange idéal, de la solution idéale, savoir leurs limites.</p>
<i>Savoir faire</i>	<p>Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques (identité d'Euler).</p> <p>Utiliser l'enthalpie libre d'un système physico-chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.</p> <p>Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système entre deux états d'équilibre thermo.</p> <p>Utiliser le pot. chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée</p>

APPLICATION DU 2^E PRINCIPE A LA CHIMIE (1) : ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

Introduction

Soit un **système fermé** de composition a priori variable par transformation physico-chimique.

*Objectif du chapitre : déterminer un **critère d'évolution**, ie un critère permettant de prévoir dans quel sens le système évolue à partir d'un état initial donné.*

En thermodynamique, le critère d'évolution se déduit du 2^e principe. Pour une évolution élémentaire d'un système fermé, l'entropie créée est toujours $S_c \geq 0$. Plus précisément :

- lors d'une évolution spontanée $S_c > 0$,
- à l'équilibre $S_c = 0$ (pas d'évolution donc pas d'irréversibilité).

Le problème du critère $S_c \geq 0$ est qu'il est difficile à utiliser directement, car l'entropie créée ne s'exprime ni ne se calcule facilement en fonction des paramètres d'état du système. Il serait préférable d'aboutir à **un critère d'évolution portant sur une fonction d'état du système, si possible facilement contrôlable...**

I. L'enthalpie libre G, fonction d'état

Nous nous limiterons dans toute la suite aux systèmes en évolution isobare isotherme à $T = T_{ext}$, $P = P_{ext}$ constantes.

Pourquoi ?

En chimie (et biochimie), les systèmes évoluent la plupart du temps au contact de l'atmosphère à pression P_{ext} et température T_{ext} constantes donc ils sont en évolution monobare monotherme.

Comme l'objectif est d'obtenir un critère d'évolution dû à la seule transformation chimique, on annule toute source d'irréversibilité thermique ou mécanique en imposant l'équilibre mécanique et thermique constamment avec l'extérieur.

I.1 A la recherche d'un critère d'évolution : construction de la fonction G

Soit un système

- **fermé** (de composition variable ou non),
- en évolution **isobare isotherme** (au contact d'une atmosphère à T_{ext} , P_{ext} constantes).
- en l'absence de travail utile (on laisse le système évoluer spontanément)

Critère d'évolution ? Partons du 2^e principe

$$S_c = \Delta S_{1 \rightarrow 2} - S_{ech} \geq 0$$

Or

$$S_{ech} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{ext}} \underset{T_{ext}=Cte}{=} \frac{Q}{T_{ext}} \underset{rév.}{=} \frac{Q}{T}$$

donc

$$S_c = \Delta S_{1 \rightarrow 2} - \frac{Q}{T}$$

Or $Q = \Delta_{1 \rightarrow 2} H$ car évolution isobare (avec équilibre méca à l'EI et EF) donc :

$$S_c = \Delta_{1 \rightarrow 2} S - \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} (H - TS)}{T} \geq 0$$

Nous voyons apparaître une nouvelle fonction d'état...

$$\text{Enthalpie libre : } G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (1)$$

G est **extensive et additive** (comme H et S).¹ Dimension : énergie, unité du SI : Joule (J)

Le critère sur le signe de S_c se ramène donc à un critère sur les variations de G. Comme G est fonction d'état, ses variations seront facilement calculables entre EI et EF, ce qui permettra de prévoir le sens d'évolution spontanée plus facilement que d'utiliser S_c qui dépend du chemin.

1.2 Enoncé du critère d'évolution et d'équilibre pour une évolution isobare isotherme

- 1^e cas, le plus fréquent : **évolution spontanée sans travail utile** (travail des forces pressantes seul).

On vient de démontrer :

Lors d'une évolution isobare isotherme spontanée d'un système fermé (donc sans travail utile)

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} G = -TS_c \text{ donc } \Delta_{1 \rightarrow 2} G \leq 0 \quad (2)$$

Autrement dit :

- **Critère d'évolution** : $\Delta_{1 \rightarrow 2} G < 0$ (G diminue)
- **Critère d'équilibre** : $\Delta_{1 \rightarrow 2} G = 0$ (G est minimal) (en effet, sans évolution $S_c = 0$!).

Remarque : la démonstration est la même pour une évolution élémentaire et mène à $dG = -T\delta S_c \leq 0$.

Remarque : on dit que G est un **potentiel thermodynamique** = fonction qui diminue lors de l'évolution spontanée du système, et qui est minimale à l'équilibre. Faire l'analogie avec l'énergie potentielle, en mécanique : on considère une masse m hors équilibre dans le champ de pesanteur (on lâche une masse d'une certaine hauteur ; idem si la masse est au bout du fil d'un pendule). Le système (masse m) évolue spontanément vers la position où l'énergie potentielle de pesanteur est minimale².

- 2^e cas : s'il y a du travail utile W' échangé avec l'extérieur (évolution non spontanée)

1^e ppe en conditions isobares : $Q + W' = \Delta_{1 \rightarrow 2} H$ ce qui donne

$$S_c = \Delta_{1 \rightarrow 2} S - \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H - W'}{T} = -\frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} (H - TS) - W'}{T}$$

En présence de travail utile on obtient donc le critère d'évolution

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} G - W' = -TS_c \text{ donc } \Delta_{1 \rightarrow 2} G = -TS_c + W' \leq W'$$

Remarque : pour une évolution élémentaire et mène à $dG = -T\delta S_c + \delta W'$ sinon.

¹ En anglais, l'enthalpie libre est nommée « **Gibbs energy** » d'où la lettre G.

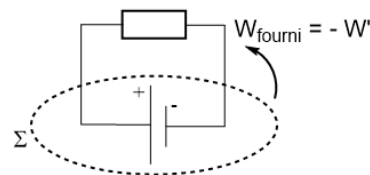
² C'est le théorème de l'énergie mécanique qui le formalise : $\Delta E_m = W(\vec{F}_{nc}) \leq 0$ (forces non conservatives dissipatives). Or $\Delta E_m = \Delta E_C + \Delta E_P$ donc $\Delta E_P \leq -\Delta E_C$. Si on lâche la masse d'une position hors équilibre sans vitesse initiale pour observer son évolution spontanée, sa vitesse va croître donc $\Delta E_C \geq 0$, ce qui donne bien $\Delta E_P \leq 0$.

Exemple : évolution d'une pile électrochimique.

Une pile fournit un travail électrique à l'extérieur :

$$W_{\text{fourni}} = -W' \leq -\Delta_{1 \rightarrow 2}G.$$

Autrement dit, le travail récupérable par l'extérieur ne peut excéder la diminution de l'enthalpie libre.



Le critère d'évolution précédent montre qu'il est possible d'aller dans un sens où l'enthalpie libre *augmente* (sens non spontané), mais pour cela il faut fournir de travail au système (et suffisamment) :

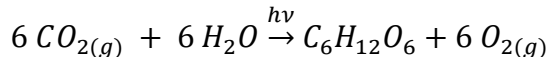
$$\Delta_{1 \rightarrow 2}G = \underbrace{-TS_c}_{< 0} + W' > 0 \Leftrightarrow W' > TS_c > 0$$

Exemples :

- On réalise la transformation rédox non spontanée d'un système électrochimique, en le connectant à un générateur (accumulateur lors de sa recharge, électrolyseur).

Cf électrolyse de l'eau

- Dans la nature, la photosynthèse est une transformation non spontanée grâce à l'énergie lumineuse (sens inverse de la dégradation de la matière organique par oxydation au O_2 = respiration) :



Nous allons à présent utiliser ce critère d'évolution plus particulièrement pour des systèmes de composition variable. La composition du système peut varier :

- soit du fait d'une entrée/sortie de matière à travers les parois,
- soit du fait d'une transformation physico-chimique au sein du système.

II. Systèmes de composition variable et potentiel chimique : cas du corps pur

Pour appliquer le critère d'évolution, il faut savoir exprimer les variations de G en fonction des paramètres d'état du système.

Préliminaires : commençons par un système fermé de composition constante en évolution isobare isotherme. On cherche dG :

$$dG = d(H - TS) = d(U + PV - TS) = dU + VdP + PdV - TdS - SdT$$

L'identité thermodynamique $dU = TdS - PdV$ permet donc d'obtenir :

$$dG = VdP - SdT \quad (3)$$

C'est l'identité thermodynamique pour la fonction G , pour un système fermé, de composition constante, sans autre travail que celui des forces pressantes.

Il faut donc considérer G comme fonction de deux variables $G(T,P)$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT - \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

C'est une différentielle de fonction d'état donc nous pouvons identifier les termes³ :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Comment l'adapter pour un système de composition variable ? On commence sur un corps pur en II avant d'aborder les mélanges en III.

II.1 Identité thermodynamique et potentiel chimique du corps pur

Prenons un **corps pur monphasé** avec un constituant A, de quantité de matière n a priori variable. G étant extensive, nécessairement elle dépend à présent de n

$$G = G(T, P, n)$$

Nous avons donc

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}}_V dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}}_{-S} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn$$

Si la composition ne varie pas ($dn = 0$), on doit retrouver $dG = VdP - SdT$ (système monphasé fermé de composition constante) : on peut donc bien identifier les deux premières dérivées partielles à V et $-S$.

La troisième dérivée partielle est le taux de variation de G avec la quantité du constituant A : on la nomme **potentiel chimique du constituant A dans le mélange, notée μ** .

On retiendra donc **l'identité thermodynamique pour un corps pur monphasé** :

$$dG = VdP - SdT + \mu dn \quad \text{où } \mu \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \text{ fonction de } T \text{ et } P \quad (4)$$

- le potentiel chimique μ est une grandeur intensive, dépendant de P et T
- dimension : énergie molaire ; unité : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le SI.

Le **potentiel chimique quantifie les variations de G avec la composition**. Ainsi si n varie, on pourra savoir dans quel sens G varie, et en déduire le sens d'évolution.

Notation. On affecte souvent l'exposant * aux grandeurs pour signaler le corps pur.

Propriété. Le potentiel chimique du constituant A coïncide avec son enthalpie libre molaire $\mu^* = G_m^*$

Démonstration pour le cas d'un corps pur pour simplifier : par extensivité de G

$$G^*(T, P, n) = n \cdot \underbrace{G^*(T, P, 1 \text{ mol})}_{G_m^*(T,P)} \quad \text{car } P \text{ et } T \text{ sont intensives}$$

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

³ Cette différentielle est qualifiée de *différentielle totale exacte*.

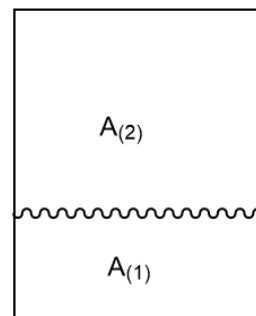
II.2 Application : critère d'équilibre thermodynamique du corps pur diphasé

Pour un corps pur en changement de phase, la **quantité de matière varie dans chaque phase**.

Soit un corps pur A en équilibre sous deux phases (1) et (2) : $A_{(1)} = A_{(2)}$

Le système est en évolution **isobare et isotherme** à $T = T_{\text{ext}}$ et $P = P_{\text{ext}}$.

ATTENTION : le système global diphasé est fermé mais chaque sous-système monophasé est ouvert.



Le système global est **fermé, en évolution isobare et isotherme, soumis au seul travail des forces pressantes (pas de travail utile), l'enthalpie libre totale G est potentiel thermodynamique**.

Critère d'évolution : $dG \leq 0 \Rightarrow dG_1 + dG_2 \leq 0$ (additivité de G)

Dans chaque phase i donne $dG_i = V_i dP - S_i dT + \mu_i^* dn_i$ (isobare, isotherme), donc

$$\mu_1^* dn_1 + \mu_2^* dn_2 \leq 0$$

Or $dn_1 = -dn_2$ (conservation de la matière) donc :

$$\text{Evolution telle que } (\mu_1^* - \mu_2^*) dn_1 \leq 0 \quad (5)$$

Chaque μ_i^* concerne un sous-système monophasé (corps pur), donc divariant : $\mu_i^* = \mu_i^*(T, P)$. Plusieurs cas peuvent se présenter :

- 1^e cas : T et P sont telles que $\mu_1^*(T, P) \neq \mu_2^*(T, P)$:

Exemple :

$$\mu_1^*(T, P) > \mu_2^*(T, P) \Leftrightarrow dn_1 < 0 \quad (6)$$

Un système diphasé hors d'équilibre évolue dans le sens de l'appauvrissement de la phase dont le potentiel chimique est le plus élevée, jusqu'à disparition de cette phase.

- 2^e cas : T et P sont telles que $\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P) \Leftrightarrow dG = 0 \forall dn_1$: équilibre

Donc *quelles que soient les proportions relatives des phases*

$$\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P) \text{ à l'équilibre} \quad (7)$$

Ceci se généralise à tout transfert de matière :

« Le transfert de matière spontané se produit dans le sens des potentiels chimiques décroissants (pour les espèces neutres) » (d'où le nom de « potentiel » chimique par analogie au potentiel électrique : les charges + « descendent » les potentiels).

A l'équilibre, le potentiel chimique de l'espèce dans les deux phases est égal.



Noter que chaque condition d'équilibre fait diminuer le nombre de degrés de liberté du système. Pour le changement d'état du corps pur, ceci se traduit sur le diagramme de phases du corps pur P(T) :

- à l'équilibre diphasé $\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P)$: une équation deux inconnues, **P et T ne sont pas indépendants** : les états diphasés sont sur des courbes en diagramme de phases P(T), d'équation implicite $\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P)$.

- à l'équilibre triphasé : $\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P) = \mu_3^*(P, T)$: deux équations indépendantes, deux inconnues donc un seul couple T,P possible : état représenté par un point en diagramme P(T) : point triple CQFV.

III. Généralisation aux mélanges et expression des potentiels chimiques

III.1 Potentiel chimique d'un corps dans un mélange et relation d'Euler

Généralisation : pour un mélange monophasé⁴ avec plusieurs constituants A_i :

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$$

L'identité devient :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \text{ avec } \mu_i \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (8)$$

Important : par définition, le potentiel chimique d'un constituant dépend de la composition du mélange !


Par extensivité de G : $G = \sum_i n_i G_{m,i}$. C'est la relation d'Euler sur G :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (9)$$

Elle permet d'exprimer G directement à partir des potentiels chimiques.

Remarque. La relation d'Euler est vérifiée pour toute fonction d'état extensive du système. Ainsi pour le volume : $V = \sum_i n_i V_{m,i}$ où $V_{m,i}$ est le volume molaire du corps A_i dans le mélange.

Attention. La valeur de la fonction d'état d'un mélange dépend de sa composition, car les grandeurs molaires en dépendent !

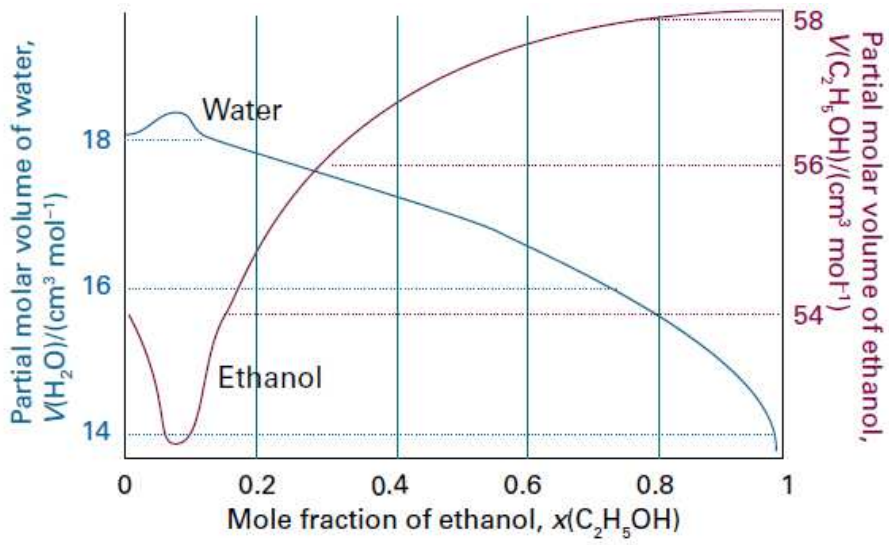
 *Exemple* : mélange eau-éthanol et contraction de volume lors d'un mélange.

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-inorganique/chimie-des-solutions/contraction-du-volume-lors-d-un-melange-de>



⁴ si le système est polyphasé, on le décompose en systèmes monophasés pour chacun desquels les résultats restent valables

Interprétation. Volumes molaires de l'eau et de l'éthanol dans un mélange en fonction de sa composition.



III.2 Expressions du potentiel chimique

Nous donnons le cas des gaz, des phases condensées (purs ou en mélanges), et des solutés et du solvant d'une solution.

III.2.1 Expression générale

Reprenons la définition du potentiel chimique du corps A_i dans un mélange :

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

Le potentiel chimique dépend de T, de P et de la composition du mélange. Nous adoptons l'expression générale suivante :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \underbrace{\mu_i^{\text{ref}}}_{\substack{\text{potentiel chimique} \\ \text{de référence de } A_i}} + RT \ln \underbrace{a_i}_{\substack{\text{activité de } A_i \\ \text{(sans dimension)}}} \quad (10)$$

L'**activité** est le terme déjà utilisé dans les quotients réactionnels. Elle rend compte de l'effet de la composition du mélange sur le potentiel chimique. Elle est toujours **définie par rapport à une référence** qu'il faut préciser, d'où le μ_i^{ref} :

Type de constituant	Mélange modèle	Référence
gaz en mélange	mélange idéal	Corps pur (à l'état standard)
phase condensée en mélange	mélange idéal	Corps pur
soluté en solution	solution idéale	Dilution infinie
solvant en solution		Corps pur

- Etat standard d'un constituant

Le potentiel chimique est une enthalpie libre molaire, grandeur énergétique. Sa valeur n'est donc connue qu'à une constante près⁵. Cette constante est fixée conventionnellement, en prenant le corps dans des conditions particulières : c'est l'**état standard du corps, signalé par l'exposant rond °** (° et non pas 0).

L'état standard d'un corps à la température T de travail correspond à l'ensemble des conditions assurant $\mu_i = \mu_i^\circ(T)$.

- La pression est fixée à l'état standard à $P^\circ = 1$ bar, appelée **pression standard**.
- d'autres conditions seront ajoutées selon la référence choisie cf plus loin.

Attention :

- il y a autant d'états standards que de températures.
- l'état standard est le plus souvent hypothétique (ce qui n'est pas gênant, puisque seules les différences de potentiel chimiques ont un sens !).

⁵ comme l'énergie potentielle, l'énergie interne, l'enthalpie... où seules leurs variations ont un sens physico-chimique.

Illustration : démonstration du potentiel chimique d'un gaz pur, supposé parfait (prog. PC)

On part de la variation du potentiel chimique d'un constituant avec la pression (admise)⁶

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*(T, P)}{\partial P}\right)_T = V_{m,i}(T, P) \quad (11)$$

$V_{m,i}^*$ est le volume molaire du corps pur.

C'est une équation différentielle. L'expression du potentiel chimique s'obtient par intégration par rapport à P **en maintenant T constant** :

$$\int_{P^\circ}^P d\mu^* = \int_{P^\circ}^P V_m^*(T, P) dP \text{ soit } \mu^*(T, P) - \mu^*(T, P^\circ) = \int_{P_{ref}}^P V_m^*(T, P) dP$$

Pour calculer on a donc besoin :

- de choisir un état de départ (borne d'intégration). On le nomme **état standard (en notant un exposant °)** à la température de travail, auquel la pression vaut $P^\circ = 1$ bar (pression standard)

On notera ainsi $\mu^*(T, P^\circ) = \mu^\circ(T) = \text{potentiel chimique standard}$

D'où

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m^*(T, P) dP \quad (12)$$

- de connaître la **dépendance du volume molaire** avec T et P *ie* l'équation d'état

pour le gaz parfait $V_m^* = \frac{RT}{P}$ donc pour un gaz parfait pur, on a

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

On en déduit donc l'activité du gaz parfait pur ($\frac{P}{P^\circ}$). *Les autres expressions sont admises et données ci-après pour des mélanges, puis dans le cas particulier des corps pur.*

⁶ Hors Programme. C'est une propriété qui découle du fait que G est une fonction d'état. En particulier, ses dérivées partielles sont commutatives (théorème de Schwarz) :

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right]_{T,n} = \left[\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\right]_{T,P} \text{ avec } \frac{\partial G}{\partial P} = V \text{ et } \frac{\partial G}{\partial n} = \mu_i$$

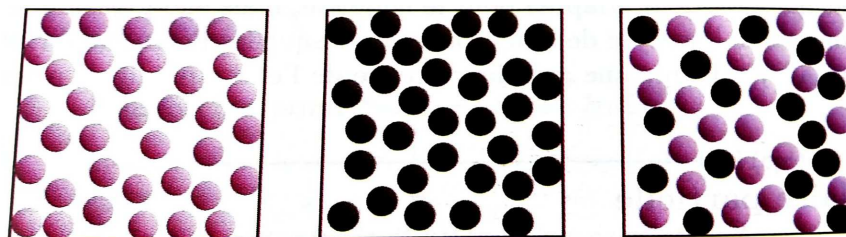
Un moyen mnémotechnique pour le retenir est le schéma suivant sur la différentielle :

$$dG = \underbrace{V dP}_{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i}} - S dT + \sum_i \underbrace{\mu_i dn_i}_{\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P}}$$

III.2.2 Gaz parfaits en mélange idéal

- Modèle du mélange idéal

Contrairement au corps pur A, dans un mélange A-B, A subit des interactions A-A mais aussi A-B, et son comportement sera donc différent de celui du corps pur.



Corps A pur

Corps B pur

Mélange de A et B

Un cas limite simple est celui du **mélange idéal**, mélange dans lequel les interactions entre espèces différentes A-B sont très similaires à celles des espèces pures A-A ou B-B.

Pour les mélanges de gaz, ce modèle est très bien vérifié car les distances intermoléculaires sont suffisamment grandes pour que les interactions entre molécules soient négligeables (valide tant que la pression reste raisonnable). On parle alors de **mélange idéal ou parfait**, et chaque gaz i est caractérisée par sa **pression partielle** P_i , pression qu'aurait le gaz s'il était seul dans le même volume V .

Ainsi pour un gaz parfait i de **fraction molaire** x_i en mélange idéal, on a

$$P_i = \frac{n_i}{V}RT \Rightarrow P_i = n_i \frac{P}{n} = x_i P$$

- Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange idéal

L'activité vaut $\frac{P_i}{P^0}$ où P_i est la pression partielle du gaz dans le mélange

$$\mu_{i(g)}(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} \quad (13)$$

La référence μ_i^{ref} est le corps pur (à l'état standard).

Remarque. On peut faire apparaître le potentiel chimique du corps pur explicitement

$$\mu_{i(g)} = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{x_i P}{P^0} = \underbrace{\mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}}_{\mu_i^*(T,P)} + RT \ln x_i$$

L'état standard d'un gaz est donc le gaz parfait pur ($x_i = 1$) à T sous $P = P^0$.

III.2.3 Phases condensées : modèle du mélange idéal

- Modèle du mélange idéal

Pour un mélange de phases condensées (métaux dans un alliage solide, mélanges de liquides), on utilise aussi le modèle du mélange idéal. Il est bien vérifié si les constituants ont des propriétés microscopiques similaires (structure, taille des entités...), mais on constate souvent des écarts à l'idéalité (on parle alors de mélanges réels).

Exemples à l'état liquide :

- Un mélange méthanol-éthanol est proche de l'idéalité (chaîne carbonée de taille voisine, un groupe hydroxyle commun). CH₃OH CH₃CH₂OH
- Un mélange eau-propanol s'écarte de l'idéalité. H₂O CH₃CH₂CH₂OH

Exemples à l'état solide :

- Le mélange or-argent est quasi idéal (même structure électronique de valence et rayon métallique très proche).
- Le mélange cuivre-or s'écarte de l'idéalité (rayons plus éloignés).

11
29 Cu copper 63.546(3)
47 Ag silver 107.87
79 Au gold 196.97

- Potentiel chimique d'une phase condensée dans un mélange idéal

L'activité est la fraction molaire x_i :

$$\mu_{i,cd}(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln x_i \quad (14)$$

Pour une phase condensée pure, $x_i = 1$ donc $\mu_i^{ref}(T, P) = \mu_{i,cd}^*(T, P)$. L'activité est donc bien définie par **référence au corps pur**.

Remarque : si les phases condensées ne sont pas miscibles entre elles, $a_i = x_i = 1$. C'est souvent le cas en pratique (cf quotients réactionnels déjà manipulés).

L'effet de la pression est très généralement négligeable (cf modèle de la phase condensée incompressible ! cf IV sinon) donc

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

Récapitulons :

Pour un mélange idéal de phases condensées,

$$\mu_{i,cd}(T, P, x_i) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln x_i \quad \text{avec} \quad \mu_i^{ref}(T, P) = \mu_i^*(T, P) \quad (15)$$

Avec, l'effet de la pression étant négligé : $\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^*(T, P^\circ) = \mu_i^\circ(T)$

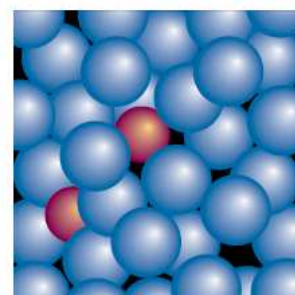
L'état standard est donc la phase condensée pure ($x_i = 1$) à T sous $P = P^\circ$.

III.2.4 Soluté et solvant en solution : modèle de la solution idéale

- Modèle de la solution idéale

Solution de soluté A_i infiniment dilué dans le solvant S.

- le solvant subit quasiment seulement des interactions S-S (il se comporte comme un corps condensé quasi pur),
- le soluté ne subit que des interactions S- A_i : soluté infiniment dilué.





Remarque : critère de concentration de soluté pour supposer la dilution suffisante ?

- Potentiel chimique du soluté

Pour un **soluté en solution idéale**, l'activité est $\frac{C_i}{C^\circ}$, où C_i concentration du soluté en quantité de matière et $C^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ concentration standard.

La référence est l'état infiniment dilué, on note donc

$$\mu_{i,\text{soluté}}(T, P, C_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right) \text{ avec } \mu_i^{\text{ref}}(T, P) = \mu_i^\infty(T, P) \quad (16)$$

Et, l'effet de la pression étant négligeable, $\mu_i^{\text{ref}}(T, P) \approx \mu_i^\infty(T, P^\circ) = \mu_i^{0,\infty}(T)$

L'état standard du soluté en solution idéale est ce soluté à T, sous P° , à la concentration $C_i = C^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}$, mais se comportant comme s'il était infiniment dilué. C'est évidemment un état hypothétique !

- Potentiel chimique du solvant

Le solvant étant cette fois très majoritaire dans la solution liquide, on se réfère au corps pur, et on retombe sur le cas d'une phase condensée (liquide). Son potentiel chimique est donc celui de la **phase condensée en mélange idéal avec référence au corps pur** :

$$\mu_S = \mu_S^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln x_S \text{ avec } \mu_S^{\text{ref}}(T, P) = \mu_S^*(T, P)$$

En solution idéale, la dilution est infinie donc $a_S = x_S \rightarrow 1$: $\mu_S \approx \mu_S^{\text{ref}}(T, P)$

Et, si l'effet de la pression est négligeable, $\mu_S^{\text{ref}}(T, P) \approx \mu_S^0(T)$

On retrouve l'approximation de l'activité du solvant = 1 dans les quotients réactionnels en chimie des solutions. C'est d'autant plus valable que la solution est diluée.

III.3 Application : interprétation du transfert de matière entre deux phases ou deux compartiments

On considère un constituant physico-chimique d'un mélange, pouvant se répartir entre deux phases en contact (ou deux compartiments séparés par une membrane perméable à ce constituant).



Le raisonnement développé sur le changement d'état du corps pur se généralise : le critère de dévolution spontanée (diminution de G) et d'équilibre (G minimal) mène à la conclusion suivante :


Le transfert de matière se fait spontanément dans le sens des potentiels chimiques décroissants pour l'espèce concernée.

A l'équilibre, les potentiels chimiques du constituant sont égaux dans tout le système.

Quelques cas usuels :

- Partage d'un soluté entre deux solvants (phase organique, phase aqueuse).
Application : extraction au laboratoire

À T, P constantes, on considère l'équilibre $A_{aq} \rightleftharpoons A_{og}$: $K(T) = \frac{[A]_{og}}{[A]_{aq}}$.

 Donner l'expression de la constante de partage $K(T)$ en fonction des potentiels chimiques standards $\mu_{A_{aq}}^{\circ}(T)$ et $\mu_{A_{og}}^{\circ}(T)$ de A dans les deux phases respectivement aqueuse et organique.

- Equilibre de dissolution d'un solide dans un solvant : solubilité.

Exercice 1. Equilibre de dissolution d'un solide

1. Ecrire l'équation de la réaction de mise en solution du diiode solide dans l'eau pure, et exprimer sa solubilité s . On note K_s la constante d'équilibre correspondante.
2. Exprimer le potentiel chimique du diiode solide pur à la température T et sous la pression P° , en fonction du potentiel chimique standard $\mu_{I_2,(s)}^{\circ}$.
3. Exprimer le potentiel chimique du diiode dissous dans l'eau, à la température T et sous la pression P° , en fonction du potentiel standard $\mu_{I_2,(aq)}^{0,\infty}$.
4. En déduire la relation entre s et la température T sous la pression P° .

- Equilibre de dissolution d'un gaz dans un liquide : loi de Henry



Exercice 2. Solubilité des gaz et loi de Henry

On considère l'équilibre de dissolution du dioxygène de l'air dans l'eau. La solution aqueuse de dioxygène dissous est supposée idéale.

L'équilibre de dissolution est supposé établi, on note P_{O_2} la pression partielle en $O_{2(g)}$ dans l'atmosphère (exprimée en bar), et C_{O_2} la concentration en dioxygène dissous dans l'eau (exprimée en mol.L^{-1}). Leur rapport est nommé constante de Henry du dioxygène dans l'eau, notée K_H .

$$K_H = \frac{P_{O_2}}{C_{O_2}}$$

1. Donner l'expression des potentiels chimiques du dioxygène dans les deux phases considérées.
2. Exprimer la condition d'équilibre en termes de potentiel chimique, et en déduire que K_H ne dépend que de la température.
3. On donne ci-dessous l'évolution de la concentration en masse de dioxygène dans l'eau douce en fonction de la température (aussi appelée solubilité de O_2 dans l'eau) :

Température de l'eau (°C)	0	5	10	15	20	25	30	60
Dioxygène de l'eau (mg.L^{-1})	14,6	12,75	11,25	10,07	9,09	8,28	7,49	4,59

3.1. Déterminez la valeur de K_H à 25°C.

3.2. *Prolongement (cf cours suivant)* La réaction de dissolution du O_2 dans l'eau est-elle exo ou endothermique ?

3.3. On donne (cf cours suivant) la loi de Van't Hoff, décrivant l'influence de la température sur la constante d'un équilibre en fonction de l'enthalpie standard de la réaction.

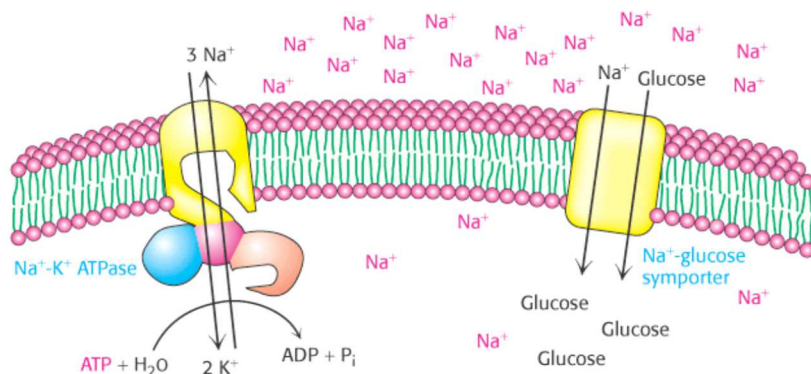
$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Déterminer l'enthalpie standard de dissolution du $O_{2(g)}$ dans l'eau.



- Diffusion des ions à travers les membranes cellulaires : interprétation en termes de potentiel chimique

$$\mu_{int} - \mu_{ext} = RT \ln \left(\frac{C_{i,int}}{C_{i,ext}} \right) < 0 \Leftrightarrow C_{i,int} < C_{i,ext}$$



Biochimie, Stryer, Flammarion

IV. Effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée et applications.

IV.1 Effet de la pression sur $\mu_i^{ref}(T, P)$

Pour des constituants en phase condensée, $\mu_i^{ref}(T, P) = \mu_i^*(T, P)$

La variation du potentiel chimique d'un constituant pur est donnée par (expression fournie)

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*(T, P)}{\partial P}\right)_T = V_{m,i}(T, P) \quad (17)$$

$V_{m,i}^*$ est le volume molaire du corps pur, tjs > 0 . **Le potentiel chimique croît donc avec la pression.**

Nous avons donc en intégrant à T constant :

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

Pour les phases condensées, le 2^e terme reste faible (sauf variation importante de pression – cf plus loin), car leur volume molaire est très faible contrairement aux phases gazeuses.

OdG sur un corps pur : par exemple de l'eau sous 1 bar et à 298 K. *Savoir retrouver les valeurs manquantes :*



Etat physique	solide	liquide	gazeux
V_m^*			

Deux cas se présentent :

- On néglige totalement le terme en pression. C'est le cas dans les applications usuelles en chimie où la pression varie sur un intervalle restreint (cf III).

- Si on ne peut négliger l'effet de la pression, on obtient une **expression simple du terme intégral en supposant le volume molaire indépendant de P** (autrement dit on suppose l'incompressibilité, approximation usuelle pour une phase condensée) :

$$\mu_i^*(T, P) = \mu^0(T) + V_{m,i}(P - P^0)$$

Deux illustrations sont données dans la suite : les changements de phase à l'état condensé (cf fusion/liquéfaction, allotropie ou polymorphisme en géologie), et les phénomènes osmotiques.

IV.2 Application aux changements de phases (TD)



Exercice 3. Vaporisation d'un corps pur

On néglige l'effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée.

On considère de l'eau pure à l'équilibre liquide-vapeur dans une enceinte fermée à la température T_{vap} supposée fixée.

1. Exprimer les potentiels chimiques de l'eau liquide pure, puis de l'eau vapeur pure. Définir les termes qui interviennent.
2. En déduire l'expression de la pression de vapeur saturante à T_{vap} en fonction des potentiels chimiques standards. De quelle(s) variable(s) dépend-elle ?
3. Représenter sur un même graphique l'évolution du potentiel chimique de chacune des phases en fonction de la pression, à la température T fixée.

Dans quel domaine l'eau liquide est-elle stable ? Vérifier la cohérence avec l'allure du diagramme de phase de l'eau.

L'eau liquide pure est à présent au contact de l'air atmosphérique.

4. Que vaut la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air au-dessus du liquide, à l'équilibre de vaporisation ? Justifier à l'aide des potentiels chimiques.

Variante : faire de même pour l'équilibre solide-liquide d'un corps pur, et discuter du signe de la pente de la courbe de fusion dans le diagramme de phases

- En supposant le potentiel chimique des phases condensées liquide et solide indépendant de la pression
- Puis en prenant en compte l'effet de la pression.
On retrouve le fait que le signe de la pente de la courbe de fusion d'un corps pur dans le diagramme de phases se déduit de la comparaison des volumes molaires du solide et du liquide (cf exception pour l'eau...), et cf la relation de Clapeyron – qui peut se démontrer en enthalpie libre massique cf thermophysique ou en enthalpie libre molaire = potentiel chimique.

Une application plus originale est donnée à l'exercice suivant.



Exercice 4. Allotropie du carbone : équilibre graphite-diamant

Données : à 298 K sous $P^0 = 1$ bar on donne les enthalpies, entropies et volumes molaires du graphite (gr) et du diamant (d) :

	C_{gr}	C_d
H_m^0 (kJ.mol ⁻¹)	0,00	1,90
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,70	2,43
V_m^0 (m ³ .mol ⁻¹)	5,31.10 ⁻⁶	3,42.10 ⁻⁶

1. Justifier que les conditions atmosphériques soient très proches des conditions standards pour le graphite et pour le diamant.

En déduire la forme stable du carbone dans les conditions atmosphériques. Justifier à l'aide des données.

On veut montrer qu'il est possible de synthétiser du diamant à partir de graphite sous très haute pression (*cf* conditions géologiques). Pour cela, nous devons prendre en compte l'effet de la pression sur le potentiel chimique. On suppose le volume molaire des corps indépendants de la pression. Dans ces conditions :

$$\mu_i(T, P) = \mu^0(T) + V_{m,i}(P - P^0)$$

2. Tracer l'évolution des potentiels chimiques du diamant et du graphite en fonction de la pression, à température constante 298 K. Placer P_{atm} sur l'axe des abscisses.

3. Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant ?

Remarque. Au laboratoire, ceci peut être effectué dans des « presses à enclumes ».

IV.3 Osmose et phénomènes osmotiques

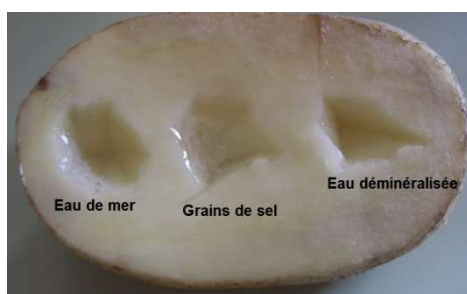
Mise en évidence :

- Une manipulation simple.

Dans une demi-pomme de terre, on remplit un trou avec de sérum physiologique (9 g.L⁻¹ en NaCl, sinon eau de mer pour le nez), un avec des grains de sel, et un autre avec de l'eau déminéralisée.

Au bout de une ou deux heures environ, on constate que

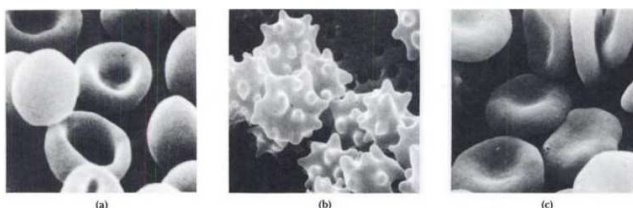
- Le niveau de sérum physiologique n'a pratiquement pas bougé,
- Le trou contenant les grains de sels s'est entièrement rempli d'eau
- L'eau déminéralisée a entièrement disparu.



<https://kidiscience.cafe-sciences.org/articles/experiences-autour-de-leau-jour-4-ou-leau-entre-et-sort-des-cellules/>

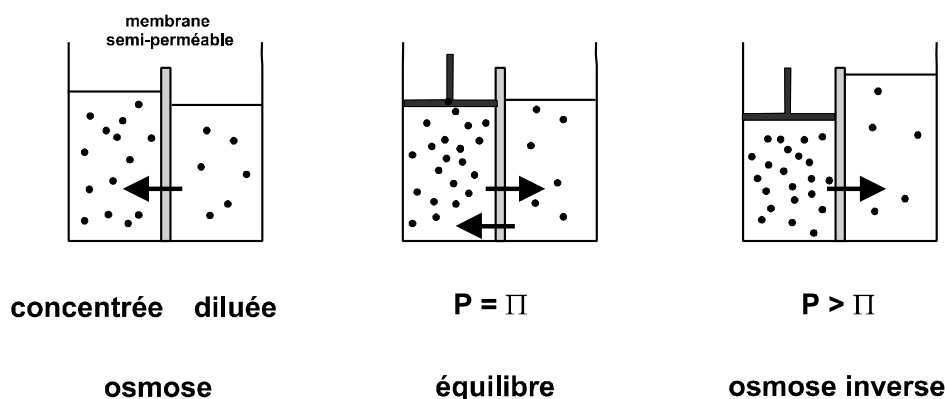
<https://www.fondation-lamap.org/fr/page/16834/losmose>

- Flux d'eau à travers les membranes cellulaires :



Hématies placées dans a) du sérum physiologique (0,9% en masse NaCl), b) une solution plus concentrée, c) une solution moins concentrée. *Chimie générale*, McQuarrie, DeBoeck

Le phénomène d'osmose et l'osmose inverse :



L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane perméable au solvant seul, et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigée de la solution diluée vers la solution concentrée.

Si on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte, le flux d'eau va même s'annuler : cette pression est nommée la pression osmotique Π . Si on dépasse la valeur de la pression osmotique, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique : c'est le phénomène d'osmose inverse.

L'osmose inverse est appliquée notamment pour :

- Le dessalement de l'eau de mer, et la purification d'eau en général (l'eau quitte le compartiment contenant le soluté vers celui contenant l'eau douce)
- La concentration de jus de fruits.

Elle évite de chauffer pour évaporer l'eau (économie de combustible, conservation des vitamines des jus...) mais elle nécessite des surpressions très importantes (pompe) et des membranes très résistantes.

De la filtration à l'osmose inverse, P. Triboulet, Bull. Un. Phys., n°821, **2000** (disponible sur <http://www.udppc.asso.fr/bupdoc/>)

IV.3.1 Osmose : interprétation du sens de transfert du solvant



Considérons deux compartiments, séparés par une membrane perméable au solvant seul. On introduit un soluté A à gauche à l'EI, les niveaux de liquides initiaux sont égaux.

EI : compartiments remplis au même niveau

Solution à gauche (G), solvant pur à droite (D)

Température supposée uniforme et constante (évolution isotherme)

EF = équilibre :

le niveau d'eau est supérieur à gauche

- Sens du transfert de solvant ?

Comparons les potentiels chimiques initiaux (i) du solvant S (car lui seul peut traverser la membrane) à G et D

De chaque côté $\mu_S = \mu_S^{ref}(T, P) + RT \ln x_S$ MAIS ici $x_{S,Gi} < x_{S,Di} = 1$

Comme à l'EI T est uniforme et $P_{G,i} = P_{D,i}$ (remplissage identique) donc $\mu_{S,G} < \mu_{S,D}$ de part et d'autre de la membrane.

Il y a transfert spontané de solvant du compartiment le moins concentré vers le compartiment le plus concentré.

- Au fur et à mesure du transfert, l'écart entre $\mu_{S,G}$ et $\mu_{S,D}$ diminue car
 - $x_{S,Gi}$ augmente (et $x_{S,Di}$ reste égal à 1),
 - le niveau d'eau monte à gauche (liquide incompressible) donc la pression augmente à gauche, et diminue à droite. Or le potentiel chimique est croissant avec la pression : $\mu_S^{ref}(T, P)$ augmente à gauche, diminue à droite.

Ceci jusqu'à atteindre un état d'équilibre où les deux potentiels chimiques sont égaux.

IV.3.2 Pression osmotique et loi de Van't Hoff

La pression osmotique, notée π est l'écart de pression observée à l'équilibre thermodynamique.

Elle est donnée par la loi de Van't Hoff (qui doit être donnée au concours, ou son établissement sera guidé) :

$$\pi = CRT$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, et C la molarité colligative ou **osmolarité** (concentration totale de toutes les espèces dissoutes, ioniques ou non, issues du soluté).

Remarque : si le soluté est ionique, par exemple NaCl; $C = C(\text{Na}^+) + C(\text{Cl}^-)$. Idem, la relation s'adapte s'il y a du soluté des deux côtés (soustraction).

Preuve dans le cas d'un seul soluté neutre A

A l'équilibre de part et d'autre (gauche G et droite D) :

$$\begin{aligned} \mu_{S,G}(T, P_{G,eq}) &= \mu_{S,D}(T, P_{D,eq}) \\ \Leftrightarrow \mu_S^{ref}(T, P_{G,eq}) + RT \ln x_{S,Geq} &= \mu_S^{ref}(T, P_{D,eq}) + RT \ln x_{S,Deq} = \mu_S^{ref}(T, P_{D,eq}) \text{ ici} \\ \Leftrightarrow \mu_S^{ref}(T, P_{G,eq}) - \mu_S^{ref}(T, P_{D,eq}) &= RT \ln \frac{1}{x_{S,Geq}} \end{aligned}$$

On utilise la dépendance en pression du potentiel chimique, le volume molaire du solvant étant supposé constant (cf IV.1.) : $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + V_m (P - P^0)$ donc ici

$$\mu_S^{ref}(T, P_{G,eq}) - \mu_S^{ref}(T, P_{D,eq}) = \mu_S^0(T) + V_m (P_{G,eq} - P^0) - \mu_S^0(T) + V_m (P_{D,eq} - P^0)$$

L'état standard est le solvant pur à P^0 à T, donc les termes se simplifient.

On suppose que le volume molaire du solvant est le même à gauche et à droite (effet du soluté négligé sur le volume molaire de la solution), on a donc :

$$V_m \left(\frac{P_{G,eq} - P_{D,eq}}{\pi} \right) = RT \ln \frac{1}{x_{S,Geq}} = -RT \ln x_{S,Geq}$$

Or si on suppose le soluté dilué, on a $x_{S,Geq} = 1 - x_{A,Geq}$ avec $x_{A,Geq} \ll 1$ soit par DL :

$$V_m \pi \approx RT x_{A,Geq} \Leftrightarrow \pi = RT \frac{x_{A,Geq}}{V_m}$$

Or $x_{A,Geq} = \frac{n_{A,Geq}}{n_{tot,G}} \approx \frac{n_{A,Geq}}{n_{S,G}}$ ce qui donne bien

$$\pi = RT \frac{n_{A,Geq}}{V} = RT C_A$$



Exercice 5. Autour de l'osmose

Préliminaire : effet de la pression sur le potentiel chimique

Nous considérons un mélange liquide idéal de N constituants $i \in \{1, \dots, N\}$.

Nous notons n_i , $v_{m,i}$, x_i la quantité de matière, le volume molaire, la fraction molaire d'une espèce i .

Pour un mélange idéal, on admet que le potentiel chimique de l'espèce i de fraction molaire x_i se déduit de son potentiel chimique lorsqu'elle est pure (noté *) par

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

1. Sachant que le volume molaire $v_{m,i}$ du constituant i s'exprime par la relation suivante (cf complément) :

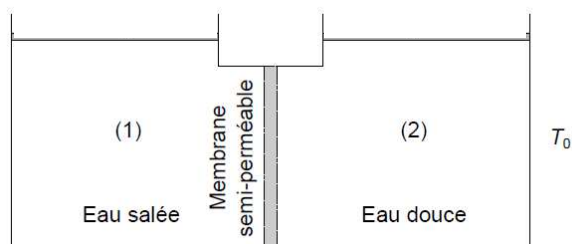
$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_T = v_{m,i}$$

En déduire, en supposant $v_{m,i}$ constant, qu'à une température T fixée

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + v_{m,i}(p - p^\circ) + RT \ln(x_i)$$

Osmose et osmose inverse

Considérons deux compartiments, séparés par une membrane semi-perméable (seul le solvant peut la traverser), l'un contenant de l'eau salée, l'autre de l'eau douce. La température est supposée uniforme et constante. Au départ, le niveau de liquide dans les deux compartiments est identique.



- Exprimer le potentiel chimique de l'eau dans chacun des compartiments (1) et (2).
- Initialement, les niveaux de remplissages sont identiques. En déduire dans quel sens s'effectue le flux d'eau.

La pression osmotique π est l'écart de pression observé à l'équilibre thermodynamique.

- En supposant $x_{Na^+} + x_{Cl^-} \ll 1$, établir la relation de Van't Hoff, liant π et les concentrations molaires dans chaque compartiment :

$$\pi = RT(C_{Na^+} + C_{Cl^-})$$

- A quelle condition portant sur la différence de pression, l'eau transite-t-elle du compartiment (1) au compartiment (2) ?
- Déterminer la surpression minimale à exercer sur une eau de mer contenant 35. g.L⁻¹ de NaCl pour réaliser l'osmose inverse à température ambiante (300 K).

Donnée : $M(Na) = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(Cl) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

V. Bibliographie

*Chimie PC-PC**, Ribeyre, De Boeck supérieur, **2014**, ISBN 978-2-8041-8774-3 Cours de CPGE (ancien programme, mais l'actuel n'a rien changé en thermochimie, souci de fournir des explications détaillées).

Ouvrages de CPGE PC (vérifier que c'est bien le programme actuel 2021 – 2022 !)

P. Atkins, *Chimie-Physique*, DeBoeck.

VI. Annales récentes concernées

Annales de l'agrégation interne

- 2023. Aspect thermodynamique de l'osmose
Q44-52. Osmose (démonstration de la loi de van't Hoff pour soluté NaCl, utilisation de la dénivellation entre les deux liquides pour exprimer la différence de pression – hydrostatique, osmose inverse).

Annales de l'agrégation externe spéciale docteur

Option chimie

- 2023. Etude d'un équilibre d'un lipide d'une membrane

Q 18 à 21. Condition d'équilibre en termes de potentiel chimique ; utilisation de la relation de Van't Hoff pour étudier un abaissement cryométrique.

- 2020. Partie physique. Partie III Montée de la sève dans les arbres

Q 18-21. Effet de la pression osmotique, interprétation à l'aide du potentiel chimique de l'eau en solution. Loi de Van't Hoff.