

Exercice 1 *Entropie de mélange*

Un récipient rigide et thermiquement isolé, de volume V est divisé en deux compartiments A et B par une paroi imperméable fixe. Un compartiment contient un gaz parfait 1, l'autre contient un gaz parfait 2. Les deux compartiments sont à la pression p et la température T . Si la paroi est enlevée, le système évolue vers l'équilibre. Il n'y a ni réaction chimique ni interaction entre les deux gaz. Par conséquent, le mélange est également un gaz parfait. On appelle x_1 et x_2 les fractions molaires des gaz.

1. Déterminer la variation d'énergie interne ΔU_{if} durant ce processus.
2. Montrer que la variation totale d'entropie ΔS_{if} s'écrit

$$\Delta S_{\text{if}} = -(N_1 + N_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) .$$

Exercice 2 *Température d'ébullition de l'eau salée à 1 bar*

On considère un mélange d'eau et de sel avec une faible concentration de sel. On suppose ce mélange idéal. On place le mélange dans un récipient fermé, mais muni d'une soupape qui s'ouvre dès que la pression atteint $p_0 = 1$ bar. Le récipient ne contient que l'eau salée en équilibre avec de la vapeur d'eau, et on a amené le contenu à la température d'ébullition.

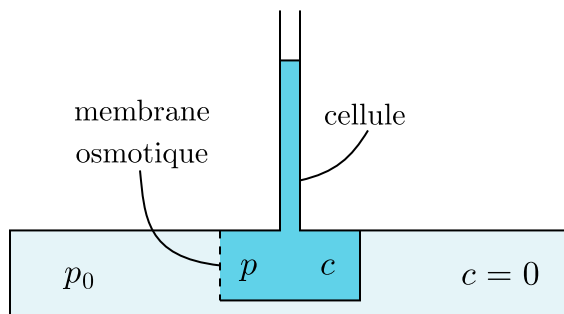
1. Évaluer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée.

La relation établie en cours, $\mu_A = h_A - Ts_A$, est valable pour toute substance A dans n'importe quelle phase. On suppose que dans le voisinage de la température d'ébullition T_0 de l'eau pure, l'enthalpie molaire h_A et l'entropie molaire s_A des phases liquide et gazeuse ne dépendent pas de la température.

- resume* Déterminer la variation de la température d'ébullition $T - T_0$ comme fonction de la concentration de sel x et des entropies molaires de l'eau liquide et de l'eau vapeur.
- resume* En déduire une relation liant la variation de température d'ébullition à x et à la chaleur latente molaire de vaporisation ℓ_{vap} .

Exercice 3 *Osmose*

On souhaite analyser l'expérience suivante : une cellule osmotique est remplie d'eau salée de concentration molaire $x \ll 1$ et est plongée dans un bain d'eau pure. La membrane qui sépare la solution salée de l'eau pure ne laisse passer que l'eau mais pas les ions du sel en solution. Un tube très fin (on néglige donc le volume du liquide qu'il contient par rapport au volume de la cellule) permet au liquide salé de monter plus haut que la surface libre de l'eau pure. On considérera que la pression dans la cellule est uniforme et égale à p alors que la pression dans l'eau pure est p_0 . La hauteur de la colonne reflète alors $\Delta p = p - p_0$.



Après un certain temps, la hauteur d'eau dans la colonne se stabilise, correspondant à une pression finale p_f dans la cellule. Établir que

$$p_f - p_0 = \frac{N_s RT}{V}$$

Avec N_s le nombre de moles de sel dans la cellule et V le volume de la cellule.

Solutions

Solution 1

Appelons V_A et V_B les volumes des compartiments A et B , avant que l'on ne retire la paroi qui les sépare, N_1 et N_2 le nombre de particules des gaz 1 et 2 et μ_1 et μ_2 leurs potentiels chimiques.

1. Le système global est rigide donc $W_{if} = 0$ et adiabatique donc $Q_{if} = 0$, donc

$$\Delta U_{if} = 0.$$

2. Nous allons utiliser la relation d'Euler :

$$U = TS - pV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2. \quad (1)$$

Il faut montrer que T et p ne changent pas. Initialement $U_i = c_1 N_1 R T_i + c_2 N_2 R T_i$ avec les gaz parfaits chacun dans leur compartiment. Après le mélange, pour un gaz parfait, U_f est la somme des contributions individuelles des deux gaz, soit $U_f = c_1 N_1 R T_f + c_2 N_2 R T_f$. $U_i = U_f$ implique alors $T_i = T_f = T$: la température ne change pas. Pour la pression, $p_i V_1 = N_1 R T$ et $p_i V_2 = N_2 R T$. À l'état final $p_f (V_1 + V_2) = (N_1 + N_2) R T$. Donc $p_i = p_f = p$: la pression ne change pas et finalement p et T sont donc identiques entre les états i et f . Maintenant, on a, en utilisant (1) pour les gaz 1 et 2 séparément :

$$U_i = U_1 + U_2 = TS_1 - pV_1 + N_1 \mu_1(p, T, 1) + TS_2 - pV_2 + N_2 \mu_2(T, p, 1),$$

soit en regroupant les termes

$$U_i = T(S_1 + S_2) - p \underbrace{(V_1 + V_2)}_{=V} + N_1 \mu_1(p, T, 1) + N_2 \mu_2(T, p, 1).$$

Pour l'état final, on a, en introduisant les fractions molaires

$$U_f = TS - pV + \mu_1(T, p, x_1) N_1 + \mu_2(T, p, x_2) N_2.$$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur peut être exprimé comme fonction de la température et de la pression du système thermodynamique, et celui d'un gaz parfait dans un mélange idéal comme fonction de la température, de la pression, et de la fraction molaire x_i du gaz dans le système¹. Le potentiel chimique pour un mélange idéal de gaz parfaits est donné par

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i(T, p, 1) + RT \ln(x_i),$$

et donc

$$\Delta U_{if} = T \underbrace{(S - S_1 - S_2)}_{=\Delta S_{if}} + \sum_{i=1}^2 (\mu_i(T, p, x_i) - \mu_i(T, p)) N_i = 0.$$

1. Noter que dans le livre d'Ansermet/Brechet, la notation c_i est utilisée pour désigner la fraction molaire ; elle peut porter à confusion car c est communément utilisée pour désigner une concentration molaire, dont les unités sont des moles par unité de volume.

Avec cette précédente relation et la relation (2), on arrive à l'expression

$$T\Delta S_{\text{if}} + \sum_{i=1}^2 RT \ln(x_i) N_i = 0 \implies \Delta S_{\text{if}} = -R \sum_{i=1}^2 N_i \ln x_i. \quad (2)$$

Par définition, $x_i = N_i/(N_1 + N_2)$, d'où, en remplaçant N_i par $x_i(N_1 + N_2)$:

$$\Delta S_{\text{if}} = -R(N_1 + N_2) \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i. \quad (3)$$

Comme $x_i \in [0, 1]$, alors $\Delta S_{\text{if}} \geq 0$: l'entropie augmente. Cette expression de la variation d'entropie est analogue à l'entropie de *von Neumann*.

Solution 2

1. La concentration d'eau dans l'eau salée est $1 - x$, on peut alors développer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée :

$$\mu_e^\ell(T, p_0, 1 - x) = \mu_e^\ell(T, p_0, 1) + RT \ln(1 - x) \simeq \mu_e^\ell(T, p_0, 1) - RTx,$$

où l'on a développé le logarithme en utilisant $x \ll 1$.

2. On a un équilibre entre l'eau dans la solution et la vapeur d'eau (pas de sel dans la vapeur) :

$$\mu_e^\ell(T, p_0, 1) - RTx = \mu_e^v(T, p_0, 1).$$

À la température T_0 et p_0 , l'eau pure ($x = 0$) est en équilibre avec la vapeur d'eau :

$$\mu_e^\ell(T_0, p_0, 1) = \mu_e^v(T_0, p_0, 1).$$

En faisant la différence de ces deux expressions, on obtient

$$\mu_e^\ell(T_0, p_0, 1) - \mu_e^\ell(T, p_0, 1) + RTx = \mu_e^v(T_0, p_0, 1) - \mu_e^v(T, p_0, 1).$$

On utilise maintenant $\mu_A = h_A - Ts_A$. La différence de potentiels chimiques du membre de gauche est

$$\mu_e^\ell(T_0, p_0, 1) - \mu_e^\ell(T, p_0, 1) = h_e^\ell(T_0, p_0, 1) - T_0 s_e^\ell(T_0, p_0, 1) - h_e^\ell(T, p_0, 1) + T s_e^\ell(T, p_0, 1),$$

expression que l'on peut alléger car h_e^ℓ et s_e^ℓ ne dépendent pas de la température :

$$\mu_e^\ell(T_0, p_0, 1) - \mu_e^\ell(T, p_0, 1) + RTx = -T_0 s_e^\ell + T s_e^\ell + RTx.$$

De même pour le membre de droite, on a

$$\mu_e^v(T_0, p_0, 1) - \mu_e^v(T, p_0, 1) = -T_0 s_e^v + T s_e^v.$$

On a donc

$$T_0 s_e^\ell + T s_e^\ell + RTx = -T_0 s_e^v + T s_e^v,$$

soit finalement

$$T - T_0 = \frac{RTx}{s_e^v - s_e^\ell},$$

où s_e^v et s_e^ℓ dénotent les entropies molaires de l'eau pure à T_0 .

3. Pour N moles, on a

$$S_e^v - S_e^\ell = \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_0} = \frac{L_{\text{vap}}}{T_0},$$

qui en version molaire devient

$$s_e^v - s_e^\ell = \frac{\ell_{\text{vap}}}{T_0}.$$

On obtient donc

$$T - T_0 = \frac{RTT_0x}{\ell_{\text{vap}}}.$$

En fait $T - T_0 \ll T_0$, donc on peut remplacer T par T_0 dans le membre de droite, on obtient donc finalement :

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2x}{\ell_{\text{vap}}}.$$

Solution 3

Tout est à T_0 . La pression dans la cellule est p_f , la concentration de sel est x et la concentration d'eau est donc $1 - x$. La pression dans l'eau pure est p_0 . Les potentiels chimiques de l'eau sont $\mu_e(T_0, p_0, 1)$ dans l'eau pure, et dans la cellule :

$$\mu_e(T_0, p_f, 1 - x) = \mu_e(T_0, p_f, 1) + RT_0 \ln(1 - x) \simeq \mu_e(T_0, p_f, 1) - RT_0x.$$

À l'équilibre, $\mu_e(T_0, p_0, 1) = \mu_e(T_0, p_f, 1 - x)$, ce qui donne

$$\mu_e(T_0, p_0, 1) = \mu_e(T_0, p_f, 1) - RT_0x.$$

La différentielle de l'enthalpie libre

$$dG = -S dT + V dp + \sum_A \mu_A dN_A$$

donne

$$\frac{\partial V}{\partial N_A} = \frac{\partial \mu_A}{\partial p} = v_A.$$

Le volume molaire v_e de l'eau ne dépend pas de p car l'eau est incompressible. On peut donc intégrer entre p_0 et p_f :

$$v_e(p_f - p) = \mu_e(T_0, p_f, 1) - \mu_e(T_0, p_0, 1) = RTx.$$

La concentration étant faible, on peut écrire $v_e \simeq V/N_e$ et $x = N_s/(N_s + N_e) \simeq N_s/N_e$ où N_e est le nombre de moles d'eau dans la cellule et V volume de la cellule. On trouve donc bien

$$p_f - p_0 = \frac{RTN_s}{V}.$$