

THERMODYNAMIQUE

PHYS-106 (b)

9. Systèmes ouverts, potentiel chimique

Structure du cours

1. Introduction à la thermodynamique
2. Théorie cinétique des gaz
3. Gaz parfaits, gaz réels et gaz de Van der Waals
4. Transitions de phase
5. Le premier principe
6. Le second principe
7. Cycles et machines thermiques
8. Diffusion, transfert de chaleur
9. Systèmes ouverts, potentiel chimique
10. Introduction à la relativité restreinte

Structure chapitre 9

9.1. Potentiel chimique

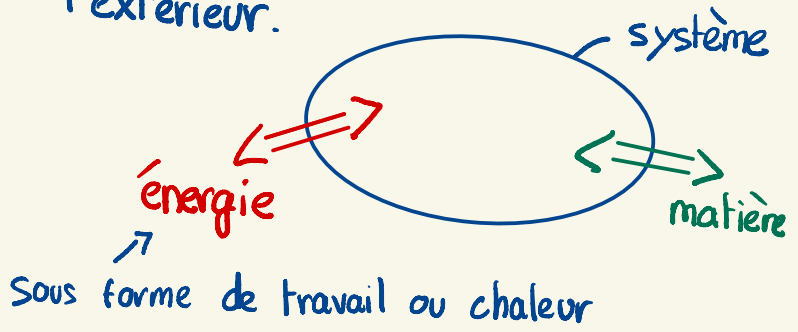
9.2. Equilibre chimique

9.3. Pression osmotique

9.1. Potentiel chimique

9.1.1. Système ouvert

Système ouvert : le système peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.



Le transfert de matière est décrit en terme de masse, de nombre de moles ou de molécules.

9.1.2. Potentiel chimique

En transférant de la matière, le système subit une variation de son : *

- énergie interne
- entropie

La variation d'entropie s'explique d'une part par l'entropie transportée par la matière entrante ou sortante, et d'autre part car une opération de mélange se produit lors du transfert.

Pour des transformations réversibles, les variations infinitésimales d'énergie interne dU et d'entropie dS :

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_i a_i dm_i \quad \textcircled{1}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \sum_i b_i dm_i \quad \textcircled{2}$$

dm_i : variation infinitésimale de masse du constituant i .

a_i et b_i : coefficients de proportionnalité.

De ② : $SQ = TdS - T \sum_i b_i dm_i$

En injectant dans ① :

$$dU = TdS - T \sum_i b_i dm_i - \underbrace{pdV}_{\delta W} + \sum_i a_i dm_i$$

$$dU = TdS - pdV + \underbrace{\sum_i (a_i - Tb_i)}_{\mu_i} dm_i$$

On définit μ_i , le potentiel chimique du constituant i :

$$\boxed{\mu_i = a_i - Tb_i}$$

$$[\mu_i] = J kg^{-1}$$

* μ_i est une grandeur intensive, m_i est la grandeur extensive qui lui est associée.

* μ_i est une fonction d'état, qui peut dépendre de la température, la pression, la composition du système,...

* μ_i correspond à la variation d'énergie interne lorsque seul un échange de masse du constituant i a lieu dans le système, c'est-à-dire lorsque l'entropie, le volume et la masse des autres constituants sont maintenus constants :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial m_i} \right|_{S, V, m_{j \neq i}}$$

* μ_i est parfois exprimé en fonction du nombre n_i de moles : $\mu_i dm_i \rightarrow \mu_i^* dn_i$

avec $\mu_i^* = \mu_i M_i$ $[\mu_i^*] = \text{J mol}^{-1}$

\uparrow masse molaire
 $[\text{kg mol}^{-1}]$

9.1.3. L'équation de Gibbs pour un système ouvert

Avec cette définition du potentiel chimique du constituant i ,

On peut écrire :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dm_i$$

équation de
Gibbs

Cette équation s'applique à :

- un système ouvert
- un système à plusieurs phases
- un système avec réactions chimiques

9.1.4. La fonction de Gibbs ou enthalpie libre

Les réactions chimiques se produisent généralement à température et pression constantes. Il est utile de donner l'expression de y_i en fonction des variables intensives T et p au lieu de S et V .

On définit la fonction de Gibbs (ou enthalpie libre)

$$G = U + pV - TS$$

Sa différentielle s'écrit :

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

et comme $dU = TdS - pdV + \sum_i y_i dm_i$

=>

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i y_i dm_i$$

variation
élémentaire
de la fonction
de Gibbs

* On en déduit le potentiel chimique μ_i en fonction de G :

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

* Ainsi que la variation élémentaire de G dans le cas où l'évolution a lieu à température et pression constantes :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

• Avec la définition du potentiel chimique avec le nombre de moles, on a : $\mu_i^* = \mu_i M_i$ et

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i^* dn_i$$

9.2. Equilibre chimique

Lorsque l'équilibre thermique et mécanique est atteint, pression et température sont constants.

Rappel du chapitre 6 :

Dans ce cas l'énergie à minimiser est l'enthalpie libre G :

Le système va évoluer en diminuant son enthalpie libre ($dG \leq 0$). L'équilibre sera atteint lorsque G sera minimale.

On a vu précédemment que

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dm_i$$

A température et pression constantes :

$$dG = \sum_i \mu_i dm_i$$

Exemple : Considérons un système fermé de masse m d'un seul constituant, composé de deux phases α et β de masse m_α et m_β . L'échange de matière n'est pas avec l'extérieur mais entre les phases.

$$\Rightarrow dG = dG_\alpha + dG_\beta \quad \text{car } G \text{ est une fonction d'état et une variable extensive.}$$

$$m = m_\alpha + m_\beta$$

Une variation de masse de la phase β à α (exp: fusion), implique : $dm=0 = dm_\alpha + dm_\beta \Rightarrow -dm_\alpha = dm_\beta$

$$dG = \mu_\alpha dm_\alpha + \mu_\beta dm_\beta = dm_\alpha (\mu_\alpha - \mu_\beta) \leq 0$$

- La substance passe de la phase où son potentiel chimique est élevé à la phase où son potentiel est plus faible.
- A l'équilibre $dG=0 \Rightarrow \mu_\alpha = \mu_\beta$

L'équilibre correspond à l'égalisation des potentiels.

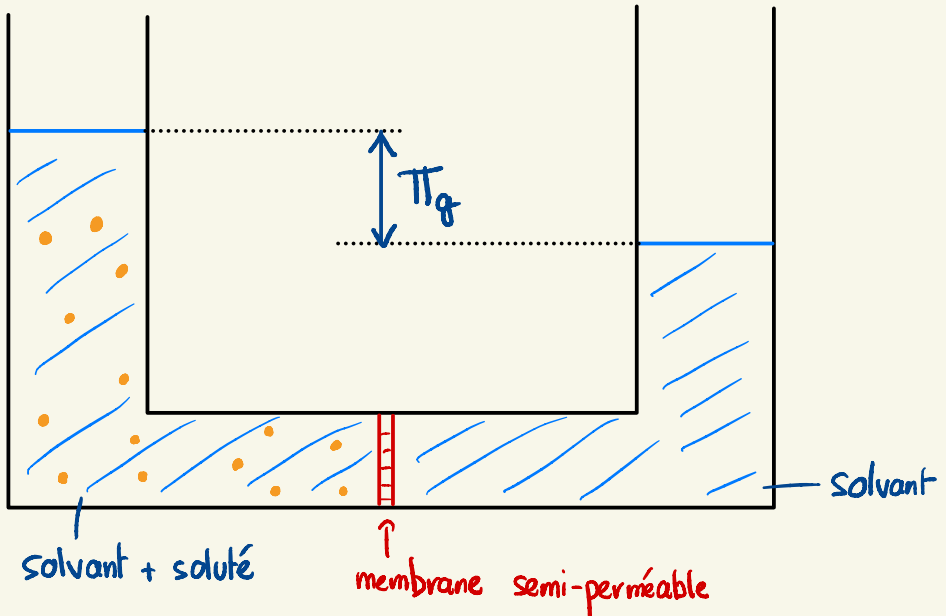
- Comme $\mu = \mu(T, p, \dots)$ l'équilibre entre les deux phases dépend de l'état du système, de sa pression, température, volume ...
C'est ce que nous avons vu au chapitre 3 et 4.

9.3. Pression osmotique

Dans un récipient, une solution composée d'un solvant et d'un soluté est en contact avec le même solvant au travers d'une membrane.

Cette membrane est perméable au solvant, mais pas au soluté.

On observe expérimentalement une différence de hauteur entre les deux branches du récipient :



Essayons d'expliquer cette observation.

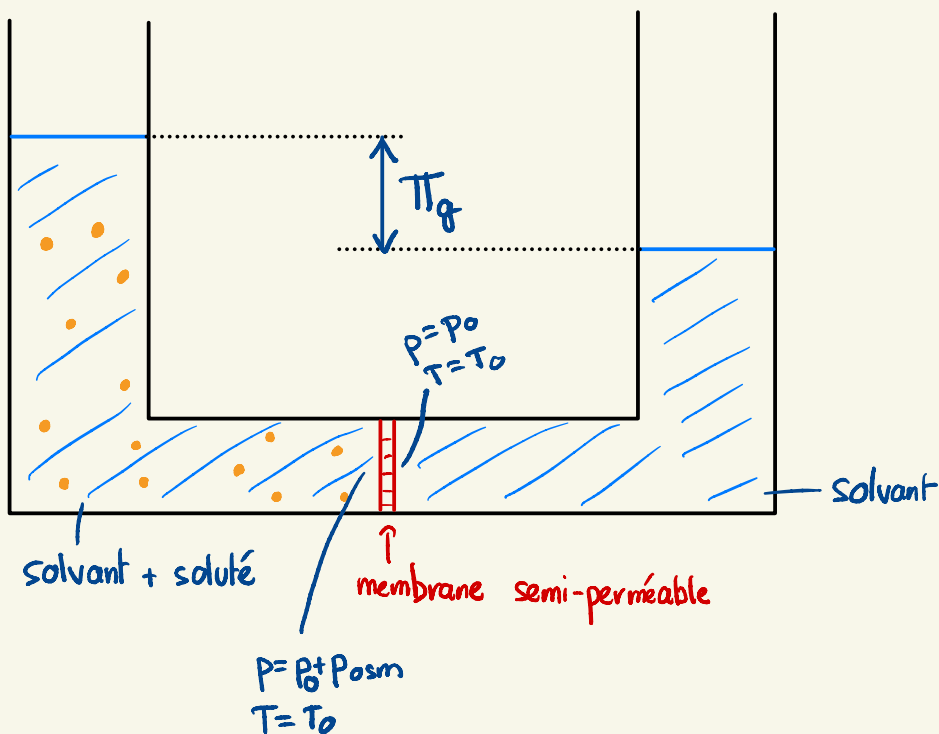
On peut approximer le potentiel chimique d'une substance quasiment pure (quasiment uniquement du solvant) par l'expression

$$\boxed{\mu_i^* = \mu_{i,pure}^* + RT \ln(x_i)} \quad \textcircled{1} \Rightarrow \mu_i^* = \mu(p, T, x_i)$$

Avec : $\mu_{i,pure}^*$ = potentiel chimique de la substance pure
elle dépend notamment de T et p $[\text{J mol}^{-1}]$

$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{N_i}{N}$ la fraction molaire du composant "i" dans le mélange.

A l'équilibre, les potentiels chimiques à gauche et à droite de la membrane doivent s'égaliser pour le solvant, mais pas pour le soluté (qui ne peut pas passer à travers la membrane).



La température est la même à gauche et à droite
mais la pression est différente : $\Delta p = P_{0sm}$

- $P_{0sm} \ll P_0$
- Dans la partie droite, qui ne contient que le solvant : $\mu_{sol,d}^*(p, T) = \mu_{sol,pure}^*(P_0, T_0)$

- Dans la partie gauche :

$$\mu_{\text{sol},g}^*(p,T) = \mu_{\text{sol,pure}}^*(p_0 + p_{\text{osm}}, T_0) + RT \ln(1-x)$$

avec x la fraction molaire du soluté ($x \ll 1$)

Comme $\ln(1-x) \underset{x \rightarrow 0}{\approx} -x$

$$\Rightarrow \mu_{\text{sol},g}^*(p,T) = \mu_{\text{sol,pure}}^*(p_0 + p_{\text{osm}}, T_0) - RTx$$

$$p_{\text{osm}} \ll p_0 \Rightarrow \mu^*(T_0, p_0 + p_{\text{osm}}) \approx \mu^*(T_0, p_0) + p_{\text{osm}} \cdot \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_{T=\text{cte}}$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{sol},g}^*(p,T) = \mu_{\text{sol,pure}}^*(p_0, T_0) + \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_{T=\text{cte}} p_{\text{osm}} - RTx$$

Que vaut $\frac{\partial \mu}{\partial p} \Big|_{T=\text{cte}}$?

On a $dG = V dp - S dT + \mu^* dn$ $G = G(p, T, n)$

et donc $\frac{\partial G}{\partial n} \Big|_{p,T} = \mu^*$ et $\frac{\partial G}{\partial p} \Big|_{T,n} = V$

La deuxième dérivée partielle :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n} = \frac{\partial \mu^*}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial p} = \frac{\partial V}{\partial n}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial n} = \frac{\partial \mu^*}{\partial p}$$

pour une mole : $\frac{\partial \mu^*}{\partial p} = V_{\text{molaire du solvant}}$

On a donc $\mu_{\text{sol},g}^*(p,T) \approx \mu_{\text{sol,pure}}^*(p_0,T_0) + V_{\text{mol,sol}} \cdot p_{\text{osm}} - RTx$

- $\mu_{\text{sol},d}^*(p,T) = \mu_{\text{sol},g}^*(p,T)$

$$\Rightarrow V_{\text{mol,sol}} \cdot p_{\text{osm}} - RTx = 0$$

$$p_{\text{osm}} = \frac{RTx}{V_{\text{mol,sol}}}$$

$$* \quad x = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{total}}} \approx \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}}$$

$$p_{\text{osm}} = RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{sol}}} \cdot \frac{1}{V_{\text{mol,sol}}}$$

$$* n_{\text{sol}} \cdot V_{\text{mol, sol}} = V_{\text{solvant}} \approx V$$

$$\Rightarrow P_{\text{osm}} = RT \frac{n_{\text{soluté}}}{V}$$

$$P_{\text{osm}} = RT c_s$$

Equation de
Van't Hoff.

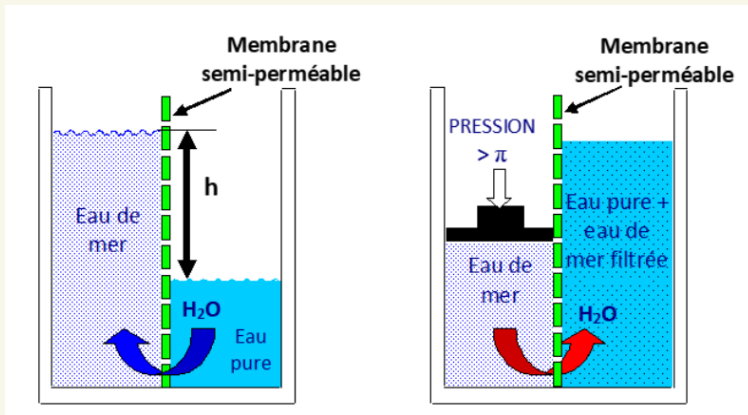
$$c_s = \frac{n_{\text{soluté}}}{V} = \text{concentration du soluté}$$

- La pression osmotique dépend de T et c_s
- L'équilibre résulte de la compétition entre
 - la diminution de μ pour le mélange
 - l'augmentation de μ avec la pression

Application : désalement de l'eau de mer

L'effet de pression osmotique est utilisé pour désaler l'eau de mer.

Osmose inverse : en appliquant une pression sur la solution concentrée (soluté + solvant), on peut diminuer le flux de solvant vers la solution concentrée. En augmentant encore cette pression ($p > p_{osm}$), on inverse le flux de solvant. \Rightarrow on obtient de l'eau pure



Osmose

Osmose inverse