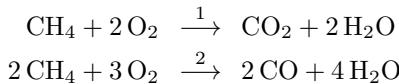


# Chimie et électrochimie

## 8.3 Réactions chimiques couplées

★☆★☆★ L'oxydation du méthane peut avoir lieu par une des deux réactions suivantes :



Lorsque les réactions s'arrêtent au temps  $t_f$  parce que tout le méthane a été brûlé, la masse totale des produits ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) est

$$M(t_f) = M_{\text{CO}_2}(t_f) + M_{\text{CO}}(t_f) + M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$$

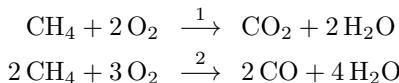
Déterminer les avancements finaux  $\xi_1(t_f)$  et  $\xi_2(t_f)$  des réactions chimiques couplées 1 et 2. En déduire la masse initiale de méthane  $M_{\text{CH}_4}(0)$  en termes de la masse totale  $M(t_f)$  des produits, de la masse d'eau  $M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$  à l'aide des masses molaires du méthane  $m_{\text{CH}_4}$ , de l'eau  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , du monoxyde de carbone  $m_{\text{CO}}$  et du dioxyde de carbone  $m_{\text{CO}_2}$ .

### Application numérique

$$M(t_f) = 24,8 \text{ g}, M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12,6 \text{ g}, m_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g mol}^{-1}, m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}, m_{\text{CO}} = 28 \text{ g mol}^{-1} \text{ et } m_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

#### 8.3 Solution

Les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique,



sont  $\nu_{1,\text{CH}_4} = -1$ ,  $\nu_{1,\text{O}_2} = -2$ ,  $\nu_{1,\text{CO}_2} = 1$ ,  $\nu_{1,\text{H}_2\text{O}} = 2$ ,  $\nu_{2,\text{CH}_4} = -2$ ,  $\nu_{2,\text{O}_2} = -3$ ,  $\nu_{2,\text{CO}} = 2$  et  $\nu_{2,\text{H}_2\text{O}} = 4$ . D'après la relation (8.14), l'évolution temporelle

du nombre de moles d'une substance  $A$  qui prend part aux réactions couplées 1 et 2 est donnée par,

$$N_A(t) = N_A(0) + \nu_{1,A} \xi_1(t) + \nu_{2,A} \xi_2(t)$$

Les réactions s'arrêtent au temps  $t_f$  lorsque tout le méthane est consommé. Ainsi, d'après la relation (8.14),

$$N_{\text{CH}_4}(t_f) = N_{\text{CH}_4}(0) + \nu_{1,\text{CH}_4} \xi_1(t_f) + \nu_{2,\text{CH}_4} \xi_2(t_f) = 0$$

ce qui implique que le nombre initial de moles de méthane s'écrit,

$$N_{\text{CH}_4}(0) = \xi_1(t_f) + 2 \xi_2(t_f)$$

Initialement, il n'y a pas d'eau, c'est-à-dire  $N_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 0$ . Ainsi, d'après la relation (8.14), on écrit,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = N_{\text{H}_2\text{O}}(0) + \nu_{1,\text{H}_2\text{O}} \xi_1(t_f) + \nu_{2,\text{H}_2\text{O}} \xi_2(t_f)$$

Comme  $M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12,6 \text{ g}$  et  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ , on obtient l'identité suivante,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = 2 \xi_1(t_f) + 4 \xi_2(t_f) = 0,7 \text{ mol}$$

Initialement, il n'y a ni dioxyde ni monoxyde de carbone, c'est-à-dire  $N_{\text{CO}_2}(0) = 0$  et  $N_{\text{CO}}(0) = 0$ . D'après la relation (8.7), l'évolution temporelle du dioxyde et du monoxyde de carbone sont données par,

$$\begin{aligned} N_{\text{CO}_2}(t_f) &= N_{\text{CO}_2}(0) + \nu_{1,\text{CO}_2} \xi_1(t_f) = \xi_1(t_f) \\ N_{\text{CO}}(t_f) &= N_{\text{CO}}(0) + \nu_{2,\text{CO}} \xi_2(t_f) = 2 \xi_2(t_f) \end{aligned}$$

La masse totale finale des produits  $M(t_f)$  est le produit de leur nombre de moles et de leurs masses molaires,

$$M(t_f) = N_{\text{CO}_2}(t_f) m_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}}(t_f) m_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) m_{\text{H}_2\text{O}} = 24,8 \text{ g}$$

ce qui implique que,

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{M(t_f)} N_{\text{CO}_2}(t_f) + \frac{m_{\text{CO}}}{M(t_f)} N_{\text{CO}}(t_f) + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M(t_f)} N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 1$$

qui peut être mis sous la forme,

$$\left( \frac{m_{\text{CO}_2}}{M(t_f)} + 2 \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M(t_f)} \right) \xi_1(t_f) + \left( 2 \frac{m_{\text{CO}}}{M(t_f)} + 4 \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M(t_f)} \right) \xi_2(t_f) = 1$$

Comme  $M(t_f) = 24,8 \text{ g}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $m_{\text{CO}} = 28 \text{ g mol}^{-1}$  et  $m_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}$ , on obtient les identités suivantes,

$$3,23 \xi_1(t_f) + 5,16 \xi_2(t_f) = 1 \text{ mol}$$

En résolvant le système d'équations,

$$\begin{aligned} 2 \xi_1(t_f) + 4 \xi_2(t_f) &= 0,7 \text{ mol} \\ 3,23 \xi_1(t_f) + 5,16 \xi_2(t_f) &= 1 \text{ mol} \end{aligned}$$

on trouve que,

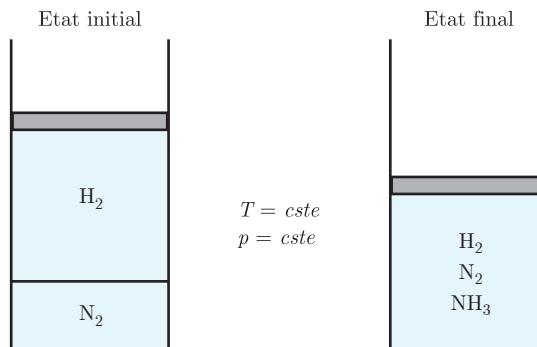
$$\xi_1(t_f) = 0,15 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_2(t_f) = 0,10 \text{ mol}$$

Comme  $m_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g mol}^{-1}$ , la masse initiale de méthane  $M_{\text{CH}_4}(0)$  consommée dans cette réaction est,

$$M_{\text{CH}_4}(0) = N_{\text{CH}_4}(0) m_{\text{CH}_4} = (\xi_1(t_f) + 2 \xi_2(t_f)) m_{\text{CH}_4} = 5,6 \text{ g}$$

## 8.9 Équilibre chimique

★★★★ Dans un cylindre, on place  $N_{\text{N}_2}$  moles d'azote moléculaire  $\text{N}_2$  et  $N_{\text{H}_2}$  moles d'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  qui peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Le système est fermé par un piston. Les gaz parfaits sont initialement séparés par une paroi imperméable de masse négligeable (fig. 8.1). Ils sont maintenus à température constante  $T$  et à pression constante  $p$ . Lorsque la paroi est enlevée, une réaction chimique, notée  $a$ , a lieu grâce à un catalyseur que l'on peut ignorer dans l'analyse. La réaction chimique produit de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui peut être considéré comme un gaz parfait. On suppose que la température et la pression sont constantes lors de la réaction chimique.



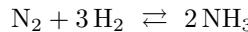
**Fig. 8.1** Dans l'état initial, de l'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  et de l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  sont séparés par une paroi dans un cylindre fermé par un piston. Après avoir retiré la paroi, une réaction chimique produit de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

- 1) Définir la réaction chimique  $a$  et déterminer les coefficients stœchiométriques  $\nu_{\text{aN}_2}$ ,  $\nu_{\text{aH}_2}$  et  $\nu_{\text{aNH}_3}$ .

- 2) Dans le cas particulier où le système est constitué initialement de  $N$  moles d'azote moléculaire et de  $3N$  moles d'hydrogène moléculaire qui se transforment entièrement en ammoniac, déterminer le rapport des volumes  $V_{\text{NH}_3} / (V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2})$ .
- 3) Déterminer la condition d'équilibre des potentiels chimiques en supposant qu'il s'agit d'un mélange idéal.
- 4) Exprimer cette condition d'équilibre en fonction de la constante d'équilibre  $K_a$  de la réaction chimique  $a$ .

### 8.9 Solution

- 1) Les coefficients stoechiométriques de la réaction chimique  $a$  sont  $\nu_{\text{aN}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{aH}_2} = -3$  et  $\nu_{\text{aNH}_3} = 2$ ,



- 2) Dans le cas particulier où la réaction chimique transforme entièrement l'azote et l'hydrogène moléculaires en ammoniac, les volumes initiaux de gaz parfaits  $V_{\text{N}_2}$ ,  $V_{\text{H}_2}$  et le volume final de gaz parfait  $V_{\text{NH}_3}$  sont donnés par,

$$V_{\text{N}_2} = \frac{NRT}{p} \quad \text{et} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{3NRT}{p} \quad \text{et} \quad V_{\text{NH}_3} = \frac{2NRT}{p}$$

Par conséquent, le rapport des volumes de gaz parfaits est donné par,

$$\frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2}} = \frac{1}{2}$$

Cela implique que la réaction chimique  $a$  provoque la diminution du volume de gaz lors de la production d'ammoniac.

- 3) Compte tenu de l'expression explicite des coefficients stoechiométriques, la condition d'équilibre (8.19) des potentiels chimiques s'écrit,

$$-\mu_{\text{N}_2}(T, p, c_{\text{N}_2}) - 3\mu_{\text{H}_2}(T, p, c_{\text{H}_2}) + 2\mu_{\text{NH}_3}(T, p, c_{\text{NH}_3}) = 0$$

- 4) D'après la définition (8.92) des potentiels chimiques en fonction de la concentration,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{N}_2}(T, p, c_{\text{N}_2}) &= \mu_{\text{N}_2}(T, p) + RT \ln(c_{\text{N}_2}) \\ \mu_{\text{H}_2}(T, p, c_{\text{H}_2}) &= \mu_{\text{H}_2}(T, p) + RT \ln(c_{\text{H}_2}) \\ \mu_{\text{NH}_3}(T, p, c_{\text{NH}_3}) &= \mu_{\text{NH}_3}(T, p) + RT \ln(c_{\text{NH}_3}) \end{aligned}$$

et du fait que la concentration d'ammoniac est liée aux concentrations d'azote et d'hydrogène moléculaires,

$$c_{\text{NH}_3} = 1 - c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2}$$

la condition d'équilibre chimique est mise sous la forme,

$$-\mu_{\text{N}_2}(T, p) - 3\mu_{\text{H}_2}(T, p) + 2\mu_{\text{NH}_3}(T, p) = -RT \ln \left( \frac{(1 - c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3} \right)$$

La constante d'équilibre (8.107) de la réaction chimique  $a$  s'écrit,

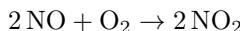
$$K_a = c_{\text{N}_2}^{\nu_{a\text{N}_2}} c_{\text{H}_2}^{\nu_{a\text{H}_2}} c_{\text{NH}_3}^{\nu_{a\text{NH}_3}} = \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1 - c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})^2}{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}$$

Ainsi, la condition d'équilibre chimique s'écrit en fonction de la constante d'équilibre  $K_a$  comme,

$$-\mu_{\text{N}_2}(T, p) - 3\mu_{\text{H}_2}(T, p) + 2\mu_{\text{NH}_3}(T, p) = -R T \ln(K_a)$$

## 8.10 Mélange d'oxydes d'azote

★★★★ Dans l'état initial, on considère un système isolé formé de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi diatherme, immobile et imperméable. Le sous-système simple 1, de volume  $V_1$ , contient  $N_{\text{NO}}(0)$  moles de monoxyde d'azote NO et le sous-système simple 2, de volume  $V_2$ , contient  $N_{\text{O}_2}(0)$  moles d'oxygène moléculaire O<sub>2</sub>. Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> sont considérés comme des gaz parfaits. Les deux sous-systèmes ont initialement la même température  $T_i$  et la même pression  $p$ . Au temps  $t = 0$ , la paroi entre les deux sous-systèmes est subitement retirée et les gaz parfaits se mélangent. On admet que ce mélange devient homogène dès que la paroi a été retirée de sorte que le système peut alors être considéré comme un système simple de volume  $V = V_1 + V_2$ . Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> participent alors à une réaction chimique qui produit spontanément du dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, considéré comme un gaz parfait, selon les proportions suivantes,



①	Etat	initial	②	Etat final		
		$N_{\text{NO}}(0)$	$N_{\text{O}_2}(0)$	$N_{\text{NO}}(t_f)$	$N_{\text{O}_2}(t_f)$	$N_{\text{NO}_2}(t_f)$
		$T_i p V_1$	$T_i p V_2$			$T_f p V$

Fig. 8.2 État initial et état final du système simple

Durant la réaction chimique, on constate que la variation de pression est négligeable de sorte que la pression  $p$  du système peut être considérée comme constante. Dans l'état final, au temps  $t = t_f$ , le système simple atteint un état d'équilibre chimique à température  $T_f$  et pression  $p$ . Le système simple, considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits, contient alors  $N_{\text{NO}}(t_f)$  moles de monoxyde d'azote NO,  $N_{\text{O}_2}(t_f)$  moles d'oxygène moléculaire O<sub>2</sub> et  $N_{\text{NO}_2}(t_f)$  moles de dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>.

- 1) Déterminer les coefficients stœchiométriques  $\nu_{\text{NO}}$ ,  $\nu_{\text{O}_2}$  et  $\nu_{\text{NO}_2}$ . En déduire l'évolution temporelle des nombres de moles des gaz parfaits  $N_{\text{NO}}(t)$ ,  $N_{\text{O}_2}(t)$  et  $N_{\text{NO}_2}(t)$  en fonction de l'avancement de la réaction  $\xi(t)$ .

- 2) Calculer la puissance dissipée  $T(t)\Sigma_S(t)$  au temps  $t$ , i.e.  $0 < t < t_f$ , durant la réaction chimique en termes de la vitesse de réaction chimique  $\Omega(t)$ .
- 3) Déterminer la condition d'équilibre chimique et l'exprimer au temps  $t_f$  en termes des potentiels chimiques des gaz parfaits purs  $\mu_{\text{NO}}(T_f, p)$ ,  $\mu_{\text{O}_2}(T_f, p)$  et  $\mu_{\text{NO}_2}(T_f, p)$  ainsi que de leurs concentrations finales  $c_{\text{NO}}(t_f)$ ,  $c_{\text{O}_2}(t_f)$  et  $c_{\text{NO}_2}(t_f)$ .
- 4) Déterminer l'avancement de la réaction chimique  $\xi(t_f)$  dans l'état final d'équilibre chimique entre les trois gaz parfaits en termes des nombres initiaux de moles de gaz parfaits  $N_{\text{NO}}(0)$  et  $N_{\text{O}_2}(0)$  en se basant sur l'extensivité du volume et en écrivant la pression totale comme somme des pressions partielles. En déduire une condition sur la température finale  $T_f$ .

### 8.10 Solution

- 1) Les coefficients stoechiométriques  $\nu_{\text{NO}}$ ,  $\nu_{\text{O}_2}$  des réactifs sont négatifs et le coefficient stoechiométrique  $\nu_{\text{NO}_2}$  du produit est positif,

$$\nu_{\text{NO}} = -2 \quad \text{et} \quad \nu_{\text{O}_2} = -1 \quad \text{et} \quad \nu_{\text{NO}_2} = 2$$

Compte tenu des coefficients stoechiométriques, l'évolution temporelle des nombres de moles des gaz parfaits  $N_{\text{NO}}(t)$ ,  $N_{\text{O}_2}(t)$  et  $N_{\text{NO}_2}(t)$  s'écrit,

$$\begin{aligned} N_{\text{NO}}(t) &= N_{\text{NO}}(0) + \nu_{\text{NO}} \xi(t) = N_{\text{NO}}(0) - 2\xi(t) \\ N_{\text{O}_2}(t) &= N_{\text{O}_2}(0) + \nu_{\text{O}_2} \xi(t) = N_{\text{O}_2}(0) - \xi(t) \\ N_{\text{NO}_2}(t) &= N_{\text{NO}_2}(0) + \nu_{\text{NO}_2} \xi(t) = 2\xi(t) \end{aligned}$$

car  $N_{\text{NO}_2}(0) = 0$ .

- 2) La source d'entropie au temps  $t$  s'écrit,

$$\Sigma_S(t) = \frac{1}{T(t)} \mathcal{A}(t) \Omega(t) \geq 0$$

L'énergie libre de Gibbs du système simple est,

$$G(t) = \mu_{\text{NO}} N_{\text{NO}}(t) + \mu_{\text{O}_2} N_{\text{O}_2}(t) + \mu_{\text{NO}_2} N_{\text{NO}_2}(t)$$

Compte tenu des coefficients stoechiométriques, des équations d'évolution temporelle et de l'énergie libre de Gibbs, l'affinité de la réaction chimique s'écrit,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(t) &= -\frac{\partial G(t)}{\partial \xi(t)} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \xi(t)} \left( \mu_{\text{NO}} N_{\text{NO}}(t) + \mu_{\text{O}_2} N_{\text{O}_2}(t) + \mu_{\text{NO}_2} N_{\text{NO}_2}(t) \right) \\ &= -\nu_{\text{NO}} \mu_{\text{NO}}(t) - \nu_{\text{O}_2} \mu_{\text{O}_2}(t) - \nu_{\text{NO}_2} \mu_{\text{NO}_2}(t) \\ &= 2\mu_{\text{NO}}(t) + \mu_{\text{O}_2}(t) - 2\mu_{\text{NO}_2}(t) \end{aligned}$$

Compte tenu de l'affinité chimique des gaz parfaits et de la source d'entropie, la puissance dissipée s'écrit,

$$T(t) \Sigma_S(t) = \mathcal{A}(t) \Omega(t) = \left(2\mu_{\text{NO}}(t) + \mu_{\text{O}_2}(t) - 2\mu_{\text{NO}_2}(t)\right) \Omega(t) > 0$$

où l'inégalité stricte est due au fait que le système n'a pas encore atteint l'état d'équilibre chimique.

- 3) À l'équilibre chimique au temps  $t = t_f$ , l'affinité s'annule, i.e.  $\mathcal{A}(t_f) = 0$ , ce qui donne la condition d'équilibre chimique,

$$2\mu_{\text{NO}}(t_f) + \mu_{\text{O}_2}(t_f) - 2\mu_{\text{NO}_2}(t_f) = 0$$

Les potentiels chimiques des gaz parfaits dans le mélange dans l'état d'équilibre final à température  $T_f$  et pression  $p$  s'écrivent en termes de leurs concentrations finales  $c_{\text{NO}}(t_f)$ ,  $c_{\text{O}_2}(t_f)$  et  $c_{\text{NO}_2}(t_f)$  comme,

$$\begin{aligned}\mu_{\text{NO}}(t_f) &= \mu_{\text{NO}}\left(T_f, p, c_{\text{NO}}(t_f)\right) = \mu_{\text{NO}}(T_f, p) + RT_f \ln\left(c_{\text{NO}}(t_f)\right) \\ \mu_{\text{O}_2}(t_f) &= \mu_{\text{O}_2}\left(T_f, p, c_{\text{O}_2}(t_f)\right) = \mu_{\text{O}_2}(T_f, p) + RT_f \ln\left(c_{\text{O}_2}(t_f)\right) \\ \mu_{\text{NO}_2}(t_f) &= \mu_{\text{NO}_2}\left(T_f, p, c_{\text{NO}_2}(t_f)\right) = \mu_{\text{NO}_2}(T_f, p) + RT_f \ln\left(c_{\text{NO}_2}(t_f)\right)\end{aligned}$$

En substituant ces relations dans la condition d'équilibre chimique, on obtient,

$$2\mu_{\text{NO}}(T_f, p) + \mu_{\text{O}_2}(T_f, p) - 2\mu_{\text{NO}_2}(T_f, p) + RT_f \ln\left(\frac{c_{\text{NO}}(t_f)^2 c_{\text{O}_2}(t_f)}{c_{\text{NO}_2}(t_f)^2}\right) = 0$$

La constante d'équilibre (8.106) de la réaction s'écrit,

$$K(t_f) = \frac{c_{\text{NO}_2}(t_f)^2}{c_{\text{NO}}(t_f)^2 c_{\text{O}_2}(t_f)}$$

Compte tenu de la constante d'équilibre, la condition d'équilibre se réduit à,

$$2\mu_{\text{NO}}(T_f, p) + \mu_{\text{O}_2}(T_f, p) - 2\mu_{\text{NO}_2}(T_f, p) - RT_f \ln(K(t_f)) = 0$$

- 4) Dans l'état initial, les volumes  $V_1$  et  $V_2$  occupés par les gaz parfaits sont liés à leur nombre initial de moles respectifs  $N_{\text{NO}}(0)$  et  $N_{\text{O}_2}(0)$  ainsi qu'à la température initiale  $T_i$  et à la pression  $p$  par l'équation d'état de ces gaz parfaits,

$$V_1 = \frac{N_{\text{NO}}(0) R T_i}{p} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{N_{\text{O}_2}(0) R T_i}{p}$$

Le volume total du système est la somme des volumes des sous-systèmes,

$$V = V_1 + V_2 = \frac{(N_{\text{NO}}(0) + N_{\text{O}_2}(0)) R T_i}{p}$$

Dans l'état final, les pressions partielles des trois gaz parfaits s'écrivent,

$$p_{\text{NO}} = \frac{N_{\text{NO}}(t_f) R T_f}{V} \quad \text{et} \quad p_{\text{O}_2} = \frac{N_{\text{O}_2}(t_f) R T_f}{V}$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{N_{\text{NO}_2}(t_f) R T_f}{V}$$

La pression totale est la somme des pressions partielles des gaz parfaits,

$$p = p_{\text{NO}} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{NO}_2} = \frac{\left( N_{\text{NO}}(t_f) + N_{\text{O}_2}(t_f) + N_{\text{NO}_2}(t_f) \right) R T_f}{V}$$

Compte tenu des équations d'évolution temporelle évaluées au temps  $t = t_f$  et de la pression totale, le volume total du système s'écrit,

$$V = \frac{\left( N_{\text{NO}}(0) + N_{\text{O}_2}(0) - \xi(t_f) \right) R T_f}{p}$$

En identifiant les deux expressions pour le volume, on obtient la relation,

$$\left( N_{\text{NO}}(0) + N_{\text{O}_2}(0) \right) T_i = \left( N_{\text{NO}}(0) + N_{\text{O}_2}(0) - \xi(t_f) \right) T_f$$

On déduit de cette équation que l'avancement de la réaction  $\xi(t_f)$  à l'équilibre chimique est donné par,

$$\xi(t_f) = \left( N_{\text{NO}}(0) + N_{\text{O}_2}(0) \right) \left( 1 - \frac{T_i}{T_f} \right)$$

Comme la réaction chimique produit spontanément du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , l'avancement de la réaction doit être positif, i.e.  $\xi(t_f) > 0$ . Compte tenu de l'avancement de la réaction chimique, la température du système simple doit augmenter au cours de la réaction,

$$T_f > T_i$$

ce qui signifie qu'elle est exothermique. De manière équivalente, comme le système est isolé et que la puissance dissipée est non nulle, la température augmente durant la réaction chimique.

### 8.13 Entropie et énergie libre de Gibbs de mélange

★★★★★ Un système isolé de volume  $V$  est constitué de deux sous-systèmes simples de volumes  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une paroi diatherme fixe dans l'état initial  $i$ . La température  $T$  et la pression  $p$  sont constantes et les mêmes dans les deux sous-systèmes. Le volume total  $V$  est fixe. Initialement, il y a  $N_1$  moles d'un gaz parfait 1 dans un sous-système et  $N_2$  moles d'un gaz parfait 2 dans

l'autre. On laisse les gaz parfaits diffuser et se mélanger en enlevant la paroi<sup>(1)</sup>. Dans l'état final  $f$ , le mélange est homogène. Il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz parfaits.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{i \rightarrow f}$  du système lors du mélange.
- 2) Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H_{i \rightarrow f}$  du système lors du mélange.
- 3) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S_{i \rightarrow f}$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est positive.
- 4) Déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{i \rightarrow f}$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est négative.

### 8.13 Solution

- 1) Comme le système est isolé, la variation d'énergie interne (1.47) lors du mélange est nulle,

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = 0$$

- 2) D'après l'expression (5.86), la variation d'enthalpie d'un gaz parfait lors d'un processus isotherme est nulle. Par conséquent, la variation d'enthalpie totale lors du mélange est nulle,

$$\Delta H_{i \rightarrow f} = 0$$

- 3) Compte tenu de l'expression (5.93) de la variation d'entropie pour un processus isotherme, la variation d'entropie du système s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{1,i \rightarrow f} + \Delta S_{2,i \rightarrow f} = N_1 R \ln \left( \frac{V_f}{V_{1,i}} \right) + N_2 R \ln \left( \frac{V_f}{V_{2,i}} \right)$$

Avant le mélange les gaz parfaits satisfont les équations d'état (5.66),

$$V_{1,i} = V_1 = \frac{N_1 R T}{p} \quad \text{et} \quad V_{2,i} = V_2 = \frac{N_2 R T}{p} \quad \text{et} \quad V_f = V$$

En sommant les deux équations précédentes on obtient une expression pour le volume total  $V$ ,

$$V = V_1 + V_2 = \frac{(N_1 + N_2) R T}{p}$$

En substituant les deux équations précédentes dans l'expression de  $\Delta S_{i \rightarrow f}$ , on obtient,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = N_1 R \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$$

---

<sup>(1)</sup> Howard Reiss, *Methods of Thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York, 1996, sect. 5.39 et suivantes.

D'après l'expression (8.48), les concentrations de gaz parfaits sont définies comme,

$$c_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

En substituant les deux équations précédentes dans l'expression de  $\Delta S$ , on obtient,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = -N_1 R \ln(c_1) - N_2 R \ln(c_2) = -R \ln(c_1^{N_1} c_2^{N_2})$$

Or,

$$\ln(c_1^{N_1} c_2^{N_2}) = \sum_{A=1}^2 N_A \ln(c_A) < 0$$

À l'aide de l'expression (8.35) pour la concentration  $c_A$ , on obtient l'entropie du mélange isotherme,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = -R \sum_{A=1}^2 N_A \ln(c_A) = -NR \sum_{A=1}^2 c_A \ln(c_A) > 0$$

où  $N = N_1 + N_2$ . Par conséquent, l'entropie augmente lors du mélange. Cette inégalité signifie que dans un système isolé le mélange est un processus irréversible comme on le comprend intuitivement.

- 4) D'après les équations (4.31) et (4.39) pour un processus isotherme, la variation d'enthalpie  $\Delta H_{i \rightarrow f}$  du mélange est nulle et la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{i \rightarrow f}$  s'écrit,

$$\begin{aligned} \Delta G_{i \rightarrow f} &= \Delta H_{i \rightarrow f} - T \Delta S_{i \rightarrow f} - S \Delta T_{i \rightarrow f} = -T \Delta S_{i \rightarrow f} \\ &= NRT \sum_{A=1}^2 c_A \ln(c_A) < 0 \end{aligned}$$

Par conséquent, la variation d'énergie libre de Gibbs lors d'un mélange isotherme est négative. Cette inégalité précédente signifie que le mélange à pression et température constantes est un processus spontané comme on le comprend aussi intuitivement.

## 8.14 Évolution de l'entropie lors d'un mélange

★★★★ Un récipient rigide et adiabatiquement fermé de volume  $V$  est divisé en deux compartiments de volumes identiques  $V/2$  par une paroi diatherme, imperméable et fixe. Initialement, le compartiment 1 contient un gaz parfait  $A$  et le compartiment 2 contient un gaz parfait  $B$  (fig. 8.3). Les gaz dans les deux compartiments sont à l'équilibre thermique et mécanique, c'est-à-dire qu'ils ont une température  $T$  et une pression  $p$  identiques. Lorsque la paroi est enlevée, le système évolue progressivement vers l'équilibre chimique. Durant le mélange,

①	Etat	initial	②
$N_{A,1} = \frac{N}{2}$		$N_{A,2} = 0$	
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = \frac{N}{2}$	

①	Etat	final	②
$N_{A,1} = \frac{N}{4}$		$N_{A,2} = \frac{N}{4}$	
$N_{B,1} = \frac{N}{4}$		$N_{B,2} = \frac{N}{4}$	

**Fig. 8.3** État initial et état final du mélange des gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans les compartiments 1 et 2.

la température et la pression du système sont constantes. Il n'y a ni réaction chimique, ni interaction entre les deux gaz parfaits. Par conséquent, le mélange est également un gaz parfait.

- 1) Montrer les identités suivantes,

$$\frac{N}{2} \equiv N_{A,1} + N_{B,1} = N_{A,2} + N_{B,2} = \text{cste}$$

$$N_{A,2} = \frac{N}{2} - N_{A,1} \quad \text{et} \quad N_{B,2} = \frac{N}{2} - N_{B,1}$$

où  $N_{A,1}$ ,  $N_{A,2}$ ,  $N_{B,1}$  et  $N_{B,2}$  sont les nombres de moles de gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans les compartiments 1 et 2.

- 2) Déterminer les variations infinitésimales d'énergie interne  $dU_1$  et  $dU_2$  dans les deux compartiments durant le mélange des gaz parfaits  $A$  et  $B$ .
- 3) En déduire la variation infinitésimale de l'entropie  $dS$  du système de deux gaz parfaits  $A$  et  $B$  en termes de leurs concentrations molaires  $c_{A,1}$ ,  $c_{A,2}$  et  $c_{B,1}$ ,  $c_{B,2}$  dans les deux compartiments durant le mélange.
- 4) Montrer que la variation infinitésimale d'entropie peut être mise sous la forme suivante,

$$dS = -NR \left( \ln(c_{A,1}) - \ln(1 - c_{A,1}) \right) dc_{A,1}$$

- 5) À l'équilibre dans l'état final, montrer que le mélange est homogène,

$$c_{A,1} = c_{B,1} = c_{A,2} = c_{B,2} = \frac{1}{2}$$

- 6) Montrer que la variation d'entropie durant le mélange s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = NR \ln 2 > 0$$

- 7) En déduire que cette variation d'entropie  $\Delta S_{i \rightarrow f}$  est l'entropie de mélange déterminée dans les exercices 8.12 et 8.13.

#### 8.14 Solution

- 1) À l'aide de l'équation d'état du gaz parfait (5.66), on obtient la condition suivante pour les nombres de moles du mélange de gaz parfaits dans les deux compartiments de volume  $V/2$ , de pression  $p$  et de température  $T$ ,

$$N_{A,1} + N_{B,1} = N_{A,2} + N_{B,2} \equiv \frac{N}{2} = \frac{pV}{2RT} = \text{cste}$$

Initialement, le gaz parfait  $A$  se trouve entièrement dans le compartiment 1 contenant  $N/2$  moles de gaz, et le gaz parfait  $B$  se trouve entièrement dans le compartiment 2 contenant aussi  $N/2$  moles de gaz. Lorsque les gaz parfaits se mélangent, les nombres de moles de chaque gaz parfait restent constants dans le système. Ainsi,

$$\frac{N}{2} = N_{A,1} + N_{A,2} = N_{B,1} + N_{B,2}$$

- 2) La relation de Gibbs (4.1) pour les gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans les compartiments 1 et 2 de volume  $V/2$  fixé durant le mélange s'écrit,

$$\begin{aligned} dU_1 &= dU_{A,1} + dU_{B,1} = T(dS_{A,1} + dS_{B,1}) \\ &\quad + \mu_{A,1}(T, p, c_{A,1}) dN_{A,1} + \mu_{B,1}(T, p, c_{B,1}) dN_{B,1} \\ dU_2 &= dU_{A,2} + dU_{B,2} = T(dS_{A,2} + dS_{B,2}) \\ &\quad + \mu_{A,2}(T, p, c_{A,2}) dN_{A,2} + \mu_{B,2}(T, p, c_{B,2}) dN_{B,2} \end{aligned}$$

- 3) La variation infinitésimale d'entropie du système durant le mélange s'écrit,

$$dS = dS_1 + dS_2 = dS_{A,1} + dS_{B,1} + dS_{A,2} + dS_{B,2}$$

Étant donné que le récipient est rigide et adiabatiquement fermé, la variation infinitésimale d'énergie interne durant le mélange est nulle,

$$dU = dU_1 + dU_2 = dU_{A,1} + dU_{B,1} + dU_{A,2} + dU_{B,2} = 0$$

Comme le système est fermé et qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les deux gaz parfaits, le nombre  $N_A$  de moles de gaz parfait  $A$  et le nombre  $N_B$  de moles de gaz parfait  $B$  sont constants,

$$dN_A = dN_{A,1} + dN_{A,2} = 0 \quad \text{et} \quad dN_B = dN_{B,1} + dN_{B,2} = 0$$

Ainsi,

$$dN_{A,2} = -dN_{A,1} \quad \text{et} \quad dN_{B,2} = -dN_{B,1}$$

Par conséquent, la variation infinitésimale d'entropie durant le mélange est obtenue en sommant les relations de Gibbs pour chaque compartiment,

$$\begin{aligned} dS &= -\frac{1}{T} \left( \mu_{A,1}(T, p, c_{A,1}) - \mu_{A,2}(T, p, c_{A,2}) \right) dN_{A,1} \\ &\quad - \frac{1}{T} \left( \mu_{B,2}(T, p, c_{B,2}) - \mu_{B,1}(T, p, c_{B,1}) \right) dN_{B,2} \end{aligned}$$

Compte tenu de la relation (8.92), les potentiels chimiques des gaz parfaits dans chaque compartiment s'écrivent,

$$\begin{aligned} \mu_{A,1}(T, p, c_{A,1}) &= \mu_{A,1}(T, p) + RT \ln(c_{A,1}) \\ \mu_{A,2}(T, p, c_{A,2}) &= \mu_{A,2}(T, p) + RT \ln(c_{A,2}) \\ \mu_{B,1}(T, p, c_{B,1}) &= \mu_{B,1}(T, p) + RT \ln(c_{B,1}) \\ \mu_{B,2}(T, p, c_{B,2}) &= \mu_{B,2}(T, p) + RT \ln(c_{B,2}) \end{aligned}$$

où les potentiels chimiques des gaz parfaits purs  $A$  et  $B$  sont les mêmes dans les deux compartiments.

$$\mu_{A,1}(T, p) = \mu_{A,2}(T, p) \quad \text{et} \quad \mu_{B,1}(T, p) = \mu_{B,2}(T, p)$$

Ainsi, la variation infinitésimale d'entropie durant le mélange devient,

$$dS = -R \left( \ln(c_{A,1}) - \ln(c_{A,2}) \right) dN_{A,1} - R \left( \ln(c_{B,2}) - \ln(c_{B,1}) \right) dN_{B,2}$$

- 4) Compte tenu des relations entre les concentrations molaires (8.48) des gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans les deux compartiments,

$$c_{A,2} = \frac{N_{A,2}}{\frac{N}{2}} = \frac{\frac{N}{2} - N_{A,1}}{\frac{N}{2}} = 1 - c_{A,1}$$

$$c_{B,1} = \frac{N_{B,1}}{\frac{N}{2}} = \frac{\frac{N}{2} - N_{B,2}}{\frac{N}{2}} = 1 - c_{B,2}$$

et des variations infinitésimales des concentrations molaires,

$$dc_{A,1} = d \left( \frac{N_{A,1}}{\frac{N}{2}} \right) = \frac{dN_{A,1}}{\frac{N}{2}} \quad \text{et} \quad dc_{B,2} = d \left( \frac{N_{B,2}}{\frac{N}{2}} \right) = \frac{dN_{B,2}}{\frac{N}{2}}$$

la variation infinitésimale d'entropie durant le mélange prend la forme suivante,

$$dS = -\frac{N}{2}R \left( \ln(c_{A,1}) - \ln(1 - c_{A,1}) \right) dc_{A,1} - \frac{N}{2}R \left( \ln(c_{B,2}) - \ln(1 - c_{B,2}) \right) dc_{B,2}$$

Compte tenu des relations entre les concentrations molaires des gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans les deux compartiments,

$$c_{B,2} = \frac{N_{B,2}}{\frac{N}{2}} = \frac{\frac{N}{2} - N_{A,2}}{\frac{N}{2}} = 1 - c_{A,2} = c_{A,1}$$

Par conséquent, la variation infinitésimale d'entropie durant le mélange se réduit à,

$$dS = -NR \left( \ln(c_{A,1}) - \ln(1 - c_{A,1}) \right) dc_{A,1}$$

- 5) La variation infinitésimale d'entropie peut être mise sous la forme suivante,

$$dS = NR \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) dc_{A,1}$$

D'après la condition d'équilibre du deuxième principe (2.2), l'entropie est maximale à l'équilibre. Ainsi, à l'équilibre,

$$\frac{dS}{dc_{A,1}} = NR \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) = 0 \quad (\text{équilibre})$$

ce qui implique que,

$$c_{A,1} = 1 - c_{A,1} \quad (\text{équilibre})$$

Cela signifie que le mélange est homogène à l'équilibre,

$$c_{A,1} = c_{B,1} = c_{A,2} = c_{B,2} = \frac{1}{2} \quad (\text{équilibre})$$

- 6) Compte tenu des conditions initiale et finale sur la concentration molaire du gaz parfait  $A$  durant le mélange  $i \rightarrow f$ ,

$$c_{A,1}(t_i) = 1 \quad \text{et} \quad c_{A,1}(t_f) = \frac{1}{2}$$

La variation d'entropie durant le mélange s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \int_i^f dS = NR \int_1^{\frac{1}{2}} \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) dc_{A,1}$$

Le résultat formel de cette intégrale est,

$$\int_1^{\frac{1}{2}} \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) dc_{A,1} = \left( (1 - c_{A,1}) \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) - \ln(c_{A,1}) \right) \Big|_1^{\frac{1}{2}}$$

qui se réduit à,

$$\int_1^{\frac{1}{2}} \ln \left( \frac{1 - c_{A,1}}{c_{A,1}} \right) dc_{A,1} = - \ln \left( \frac{1}{2} \right) = \ln 2$$

Par conséquent, la variation d'entropie durant le mélange devient,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = NR \ln 2$$

- 7) Les concentrations molaires des gaz parfaits  $A$  et  $B$  dans le système sont constants durant le mélange,

$$c_A = c_B = \frac{N}{2} = \frac{1}{2}$$

Ainsi, l'entropie de mélange  $\Delta S_{i \rightarrow f}$  déterminée dans les exercices 8.12 et 8.13 pour un mélange de  $N$  moles de gaz parfait à l'équilibre s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = -NR \left( c_A \ln(c_A) + c_B \ln(c_B) \right) = -NR \ln \left( \frac{1}{2} \right) = NR \ln 2 > 0$$

## 8.16 Température d'ébullition de l'eau salée

★★★★ On considère un mélange d'eau et de sel avec une faible concentration de sel. Utiliser la loi des mélange idéaux (8.92) pour évaluer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée. D'après la relation (8.68), pour toute substance  $A$  dans n'importe quelle phase,  $\mu_A(T) = h_A - T s_A$ . Supposer 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. Déterminer la variation de la température d'ébullition  $T - T_0$  comme fonction de la concentration de sel  $c_A$ .

### 8.16 Solution

Étant donné que la concentration de sel est  $c_A$ , la concentration d'eau est  $1 - c_A$ , où  $c_A \ll 1$ . Comme le mélange est supposé idéal, le potentiel chimique de l'eau s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) = \mu_A^{(\ell)}(T) + RT \ln(1 - c_A) \simeq \mu_A^{(\ell)}(T) - RTc_A$$

Lorsque la vapeur d'eau et l'eau salée sont à l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau dans les phases liquide et gazeuse sont égaux. Ainsi, on a pour de l'eau pure à la température d'ébullition  $T_0$ ,

$$\mu_A^{(\ell)}(T_0) = \mu_A^{(g)}(T_0)$$

Lorsque la solution d'eau salée est à la température d'ébullition  $T$ , la même condition d'équilibre s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) = \mu_A^{(g)}(T)$$

La différence entre ces deux conditions s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) - \mu_A^{(\ell)}(T_0) = \mu_A^{(g)}(T) - \mu_A^{(g)}(T_0)$$

Compte tenu de la relation pour un mélange idéal, on obtient,

$$\mu_A^{(\ell)}(T) - \mu_A^{(\ell)}(T_0) - RTc_A = \mu_A^{(g)}(T) - \mu_A^{(g)}(T_0)$$

À présent, on exprime les potentiels chimiques en termes des enthalpies molaires et des entropies molaires,

$$h_A^{(\ell)} - T s_A^{(\ell)} - h_A^{(g)} + T_0 s_A^{(\ell)} - RTc_A = h_A^{(g)} - T s_A^{(g)} - h_A^{(g)} + T_0 s_A^{(g)}$$

qui se réduit à,

$$(T - T_0) s_A^{(\ell)} + RTc_A = (T - T_0) s_A^{(g)}$$

Ainsi, compte tenu de la température de la chaleur latente molaire de vaporisation (6.68), la variation de la température d'ébullition de l'eau en présence de sel est,

$$T - T_0 = \frac{RTc_A}{s_A^{(g)} - s_A^{(\ell)}} = \frac{RT^2 c_A}{\ell_{\ell \rightarrow g}}$$

## 8.17 Osmose gazeuse

★★★★★ Un système isolé est constitué de deux sous-systèmes rigides de volumes  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une membrane rigide et poreuse. L'hélium (He) peut diffuser à travers la membrane, mais pas l'oxygène (O<sub>2</sub>). On dénote l'hélium  $A$  et l'oxygène  $B$ . Le système est à l'équilibre thermique en tout temps. Chaque gaz peut être considéré comme un gaz parfait qui satisfait les équations d'état (5.58) et (5.66). Le mélange de gaz obéit la relation des mélanges idéaux (8.92). Ainsi,

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p, c_A) &= \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \\ \mu_B(T, p, c_B) &= \mu_B(T, p) + RT \ln(c_B)\end{aligned}$$

où  $\mu_A(T, p)$  et  $\mu_B(T, p)$  sont les potentiels chimiques substances  $A$  et  $B$  pures,  $c_A$  et  $c_B$  sont les concentrations de  $A$  et  $B$ . Initialement, le système contient  $N_0$  moles d'hélium dans le sous-système 1 et  $N_0$  moles d'oxygène dans le sous-système 2 (fig. 8.4). La pression initiale  $p_i$  est la même dans les deux sous-systèmes. En tout temps, chaque sous-système est supposé être homogène. On note  $N_1$  et  $N_2$  le nombre de moles d'hélium dans les sous-systèmes 1 et 2, respectivement.

①	Etat	initial	②
$N_{A,1} = N_0$		$N_{A,2} = 0$	
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = N_0$	

①	Etat	final	②
$N_{A,1} =$ $N_0 - N_2$		$N_{A,2} = N_2$	
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = N_0$	

Fig. 8.4 Un système est divisé en deux sous-systèmes par une membrane osmotique qui laisse diffuser la substance  $A$ , mais pas la substance  $B$ .

- 1) À l'équilibre, montrer que  $\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A)$ .
- 2) Déduire du résultat précédent une relation entre les pressions  $p_1$  et  $p_2$  lorsque les deux sous-systèmes atteignent l'équilibre. Exprimer  $c_A$ ,  $p_1$  et  $p_2$  en termes de  $N_2$ . Déterminer  $p_1$  et  $p_2$  en termes de la pression initiale  $p_i$  sous la condition de volume égal, c'est-à-dire  $V_1 = V_2 = V_0$ .

### 8.17 Solution

- 1) À l'aide de la relation (2.19) pour l'hélium dans chaque sous-système, on obtient,

$$\dot{U}_1 = T \dot{S}_1 + \mu_1 \dot{N}_1 \quad \text{et} \quad \dot{U}_2 = T \dot{S}_2 + \mu_2 \dot{N}_2$$

ce qui implique que,

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{1}{T} (\dot{U}_1 + \dot{U}_2) - \frac{\mu_1}{T} \dot{N}_1 - \frac{\mu_2}{T} \dot{N}_2$$

Comme le système est isolé  $\dot{U} = 0$ , cela implique que  $\dot{U}_1 = -\dot{U}_2$ . La loi de conservation de l'hélium implique que  $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$ . Ainsi,

$$\dot{S} = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \dot{N}_1$$

et, de manière équivalente,

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{T}$$

D'après le deuxième principe, l'entropie totale  $S$  du système est maximale à l'équilibre. Ainsi, à l'équilibre,

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (\text{équilibre})$$

ce qui implique que  $\mu_1 \equiv \mu_A(T, p_1)$  est égal à  $\mu_2 \equiv \mu_A(T, p_2, c_A)$ ,

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A) \quad (\text{équilibre})$$

2) La relation (8.92) pour un mélange idéal,

$$\mu_A(T, p_2, c_A) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln(c_A)$$

implique qu'à l'équilibre chimique,

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln(c_A)$$

De plus, d'après la relation (8.80),

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

En comparant les deux relations précédentes et en utilisant la définition de la concentration  $c_A$ , on obtient,

$$c_A = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{et} \quad c_A = \frac{N_2}{N_2 + N_0}$$

L'équation d'état du gaz parfait implique que les pressions finales dans les deux sous-systèmes sont,

$$p_1 = \frac{(N_0 - N_2) RT}{V_0} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{(N_0 + N_2) RT}{V_0}$$

À l'aide des quatre équations précédentes, on obtient,

$$N_2 = \frac{N_0}{2}$$

Ainsi,

$$p_1 = \frac{N_0 RT}{2 V_0} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{3 N_0 RT}{2 V_0}$$

De plus, comme,

$$p_i = \frac{N_0 RT}{V_0}$$

on en déduit que,

$$p_1 = \frac{1}{2} p_i \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{3}{2} p_i$$

## 8.18 Centrale osmotique

★★★★ Au niveau de la mer, l'eau d'un fleuve est détournée vers une centrale osmotique. Dans cette centrale, une turbine est installée le long de la conduite qui amène l'eau douce vers la membrane osmotique séparant l'eau douce du fleuve de l'eau salée de la mer. On modélise cette centrale comme un système constitué de deux sous-systèmes simples : l'eau douce dénotée 1 et l'eau salée dénotée 2. Ces sous-systèmes sont séparés par une membrane semi-perméable d'aire  $A$  et d'épaisseur  $\ell$  qui laisse passer uniquement l'eau douce et par une turbine (fig. 8.5). L'écoulement de l'eau douce à travers la membrane se fait en régime stationnaire. L'eau salée et l'eau douce sont à l'équilibre thermique à température  $T$ . La thermodynamique de ce problème est similaire à celle développée en exercice 4.16 excepté qu'ici le courant de chaleur à travers la centrale est nul, c'est-à-dire  $I_Q = 0$ , étant donné que la température est constante.

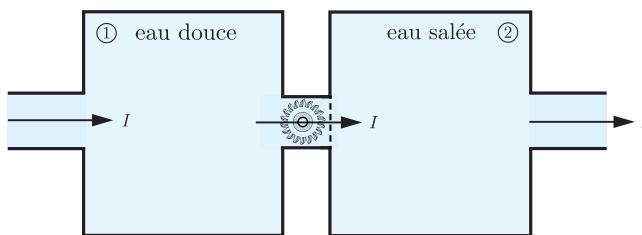


Fig. 8.5 L'osmose de l'eau douce d'un fleuve 1 vers l'eau salée de la mer 2 génère un courant d'eau  $I$  qui permet d'entraîner une turbine avec une puissance  $P^{\text{ext}}$ .

On peut garder de l'exercice 4.16 que la puissance extérieure  $P^{\text{ext}}$  de la turbine est,

$$P^{\text{ext}} = (h_2 - h_1) I$$

où  $h_1$  et  $h_2$  sont les enthalpies molaires de l'eau douce et de l'eau salée, et  $I$  est le courant d'eau douce à travers la turbine et la membrane. Le courant d'entropie à travers la membrane osmotique est,

$$I_S = (s_2 - s_1) I$$

où  $s_1$  et  $s_2$  sont les entropies molaires de l'eau douce et de l'eau salée. La concentration de sel  $c$  est considérée comme suffisamment faible, c'est-à-dire  $c \ll 1$ . Pour une faible différence de pression  $p_1 - p_2 \ll 1$ , la loi de Fick (3.75) se réduit au premier ordre à

$$I = F \frac{A}{\ell} \frac{\partial \mu}{\partial p} (p_1 - p_2) \equiv \sigma (p_1 - p_2)$$

où le coefficient de conductance osmotique  $\sigma$  s'écrit,

$$\sigma = F \frac{A}{\ell} \frac{\partial V}{\partial N} = F \frac{A}{\ell} v$$

compte tenu de la relation de Maxwell (8.75).

- 1) Exprimer la puissance extérieure de la turbine  $P^{\text{ext}}$  en termes des potentiels chimiques de l'eau douce  $\mu_1$  et de l'eau salée  $\mu_2$ .
- 2) En déduire une expression de la puissance extérieure de la turbine  $P^{\text{ext}}$  en termes de la variation de pression  $p_1 - p_2$  et du coefficient de conductance osmotique  $\sigma$ .

### 8.18 Solution

- 1) Compte tenu de l'enthalpie molaire (8.67), la puissance extérieure  $P^{\text{ext}}$  de la turbine devient,

$$P^{\text{ext}} = (\mu_2 - \mu_1) I + T(s_2 - s_1) I$$

À température constante  $T$ , le courant de chaleur (2.39) nul est lié au courant d'entropie  $I_S$  de la manière suivante,

$$I_Q = T I_S = T(s_2 - s_1) I = 0$$

Par conséquent, la puissance extérieure se réduit à,

$$P^{\text{ext}} = (\mu_2 - \mu_1) I = \Delta\mu I$$

- 2) Compte tenu de la relation (8.92), pour une faible concentration de sel, c'est-à-dire  $c \ll 1$ , le potentiel chimique de l'eau salée s'écrit au 1<sup>er</sup> ordre en termes de la concentration de sel  $c$  comme,

$$\mu_2(T, p_2, 1 - c) = \mu_2(T, p_2) + RT \ln(1 - c) = \mu_2(T, p_2) - RTc$$

La puissance de la turbine devient alors,

$$P^{\text{ext}} = (\mu_2(T, p_2, 1 - c) - \mu_1(T, p_1)) I = (\mu_2(T, p_2) - \mu_1(T, p_1) - RTc) I$$

En intégrant la relation de Maxwell (8.75),

$$\frac{\partial\mu(T, p)}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} = \frac{V}{N} = v$$

déduite du théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre de Gibbs  $G(T, p, N)$ , de la pression  $p_1$  de l'eau douce à la pression  $p_2$  de l'eau salée, en négligeant la faible variation de volume molaire  $v$  de l'eau due à la présence de sel à température  $T$  constante, on obtient,

$$\mu_2(T, p_2) - \mu_1(T, p_1) = \int_{\mu_1(T, p_1)}^{\mu_2(T, p_2)} d\mu(T, p) = v \int_{p_1}^{p_2} dp = (p_2 - p_1) v$$

Par conséquent, la puissance de la turbine devient,

$$P^{\text{ext}} = -((p_1 - p_2)v + RTc) I < 0$$

À l'équilibre, lorsque le courant d'eau douce est nul, c'est-à-dire  $I = 0$ , et que la puissance extérieure est nulle, c'est-à-dire  $P^{\text{ext}} = 0$ , on retrouve la loi de van't Hoff (8.118). En présence d'un courant d'eau  $I > 0$ , la puissance de la turbine est la somme de deux termes négatifs qui contribuent à générer une puissance mécanique par la centrale osmotique. Il est remarquable que même à l'équilibre mécanique, c'est-à-dire  $p_1 = p_2$ , on peut générer une puissance mécanique, c'est-à-dire  $P^{\text{ext}} < 0$  dû à l'osmose. Hors équilibre, contenu de la loi de Fick (3.75) au premier ordre en  $p_1 - p_2$ ,

$$I = \sigma (p_1 - p_2) > 0$$

la puissance de la turbine devient,

$$P^{\text{ext}} = -\sigma \left( (p_1 - p_2)^2 v + RTc(p_1 - p_2) \right)$$

Dans la mesure où la centrale osmotique est établie au bord de la mer, une région présumée sans dénivellation importante, alors la différence de pression  $p_1 - p_2$  est petite. Dans ce cas, c'est le second terme qui domine,

$$P^{\text{ext}} = -\sigma RTc(p_1 - p_2) < 0$$