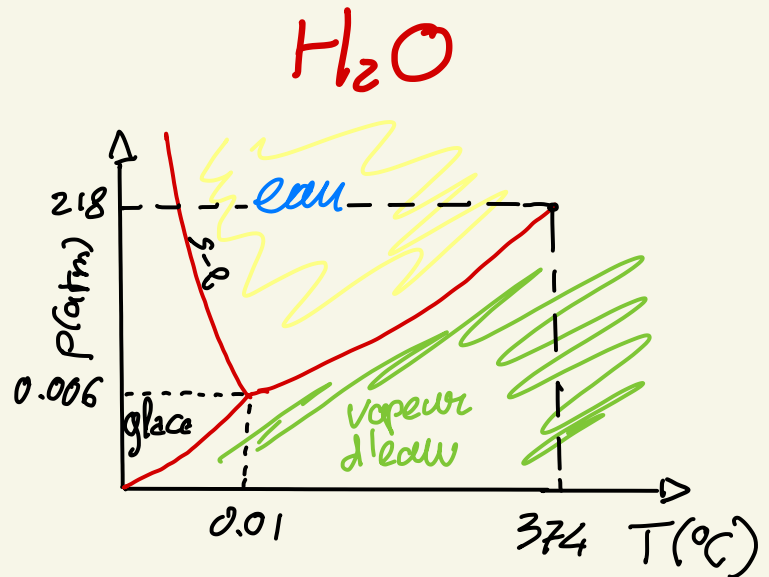
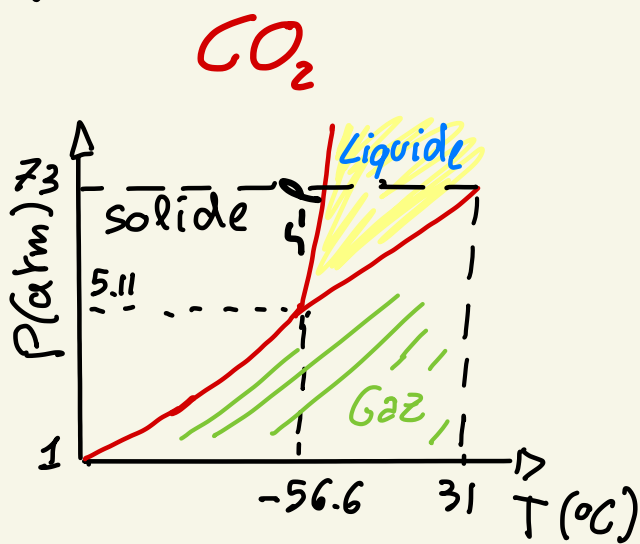


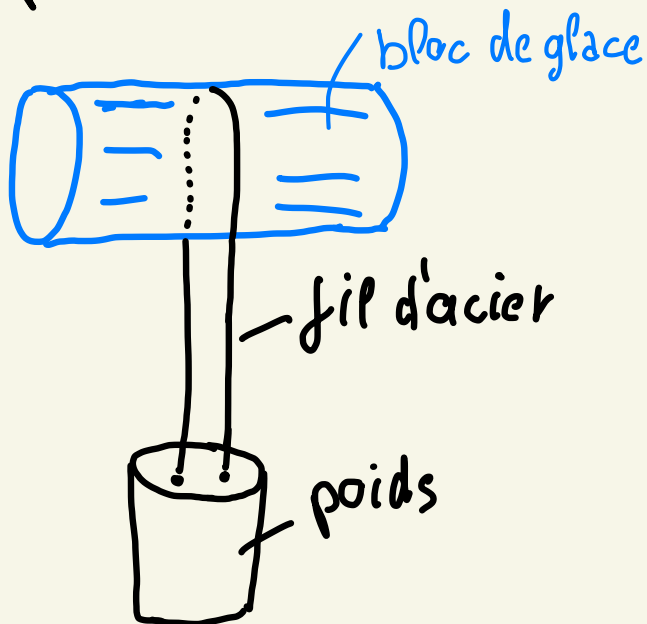
Equilibre entre phases

- Relation entre p et T à la transition de phase
- Clausius - Clapeyron
- Pression de vapeur saturante
- Ex. pratique

La pente de la courbe sur laquelle les deux phases coexistent sur le diagramme p - T est différente pour les différents éléments.



L'eau est un cas spécial : à la transition liquide-solide la pente $p(T)$ est négative ($dp/dT < 0$). Si on augmente la pression, on réduit la température de fusion de la glace.



Ex. fil d'acier peut faire fondre la glace grâce à la pression exercée (poids lourd).

Les outils mathématiques introduits pour décrire ces equil. permettent d'expliquer ces faits quantitativement.

Conséquences pour l'interface liquide-vapeur :
estimation de la pression de vapeur saturante

volume spécifique $\frac{dp}{dT} = \frac{mL}{(V_v - V_l)T}$ - chaleur latente de vaporisation

Comme $\left(\frac{V_v}{m}\right) \gg \frac{V_l}{m}$, et on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait : $V_v = \frac{nRT}{P}$, on peut écrire :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{mL}{(V_v - V_l)T} = \frac{mL}{V_v(1 - \frac{V_l}{V_v})T} \approx \frac{mL}{V_v T} = \frac{mL}{\frac{nRT^2}{P}} = \frac{mL P^2}{nRT^2}$$

Def: $\frac{m}{n} = M \rightarrow$ masse molaire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{ML}{RT^2} P \rightarrow \frac{dp}{P} = \frac{ML}{R} \frac{dT}{T^2}$$

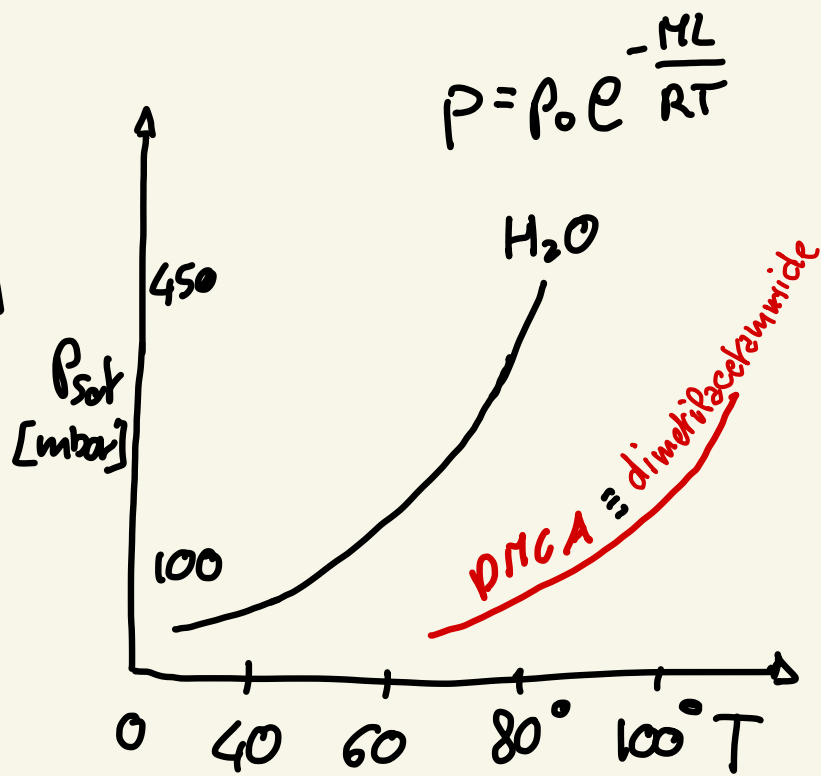
En intégrant : $\ln p = -\frac{ML}{TR} + \text{const}$ ou :

$$p = p_0 e^{-\frac{ML}{RT}}$$

Cette formule explique la variation de la pression saturante avec la température

H₂O

T (°C)	pression saturante [Pa]
-50	4.0
0	6.11×10^2
20	2.33×10^3
40	7.37×10^3
60	1.99×10^4
70	3.12×10^4
100	1.01×10^5



Cette loi explique aussi la variation du point d'ébullition avec la pression. En insérant les paramètres à $p = 1 \text{ atm}$ on obtient :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} \approx 36 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}$$

Donc : $\Delta T \sim \frac{\Delta P}{36 \frac{\text{mbar}}{\text{K}}}$

Ex. Lausanne $\left\{ \begin{array}{l} 1013 \text{ mbar} \\ T = 100^\circ\text{C} \end{array} \right.$

Mr. Blanc $\left\{ \begin{array}{l} 554 \text{ mbar} \\ \Delta T = 13^\circ\text{C} \end{array} \right.$

Interface solide-liquide

La même équation $\frac{dP}{dT} = \frac{S_V - S_L}{V_V - V_L}$ est valable

pour la transition solide-liquide.

Il faut pourtant utiliser la chaleur latente de fusion et donc :

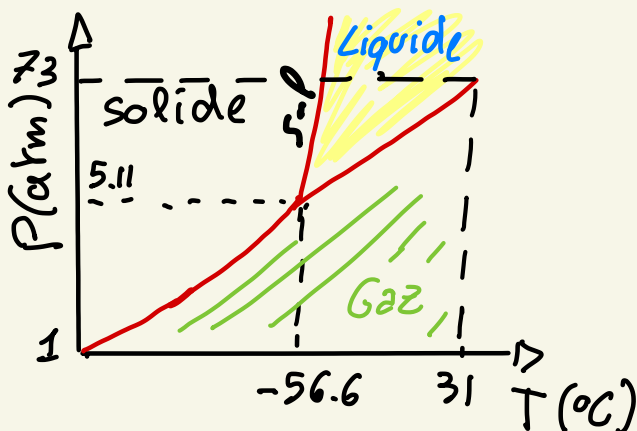
$$\frac{dP}{dT} = \frac{mL_f}{T(V_L - V_S)}$$

ou $\frac{V_L}{m} \equiv$ volume spécifique du liquide

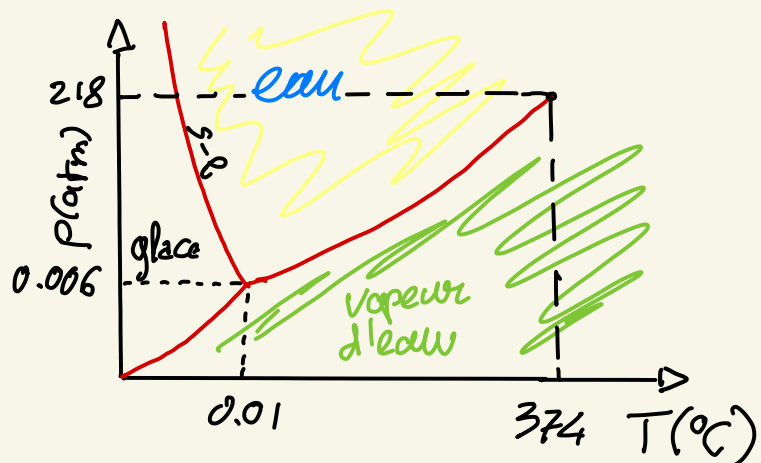
$\frac{V_S}{m} \equiv$ volume spécifique du solide

En général $V_L > V_S$ donc $\frac{dP}{dT} > 0$ (pente positive),
mais l'eau constitue une exception (Bismuth, germanium,
mercure, etc...). Pour l'eau $V_L < V_S \rightarrow dP/dT < 0$

CO_2



H_2O



Exemple : Nous avons vu que on peut glisser sur la glace grâce au fait que la glace fond sous l'effet de la pression des lames. Jusqu'à quelle température en dessous de $^{\circ}\text{C}$ on peut bien patiner ?

Considérons des petites variations de températures : ΔT

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{1}{T} \left(\frac{m L_f}{\Delta V} \right)_{\text{fusion}} \rightarrow \frac{\Delta T}{T} \approx \Delta P \left(\frac{\Delta V}{m L_f} \right)_{\text{fusion}}$$

On fait l'hypothèse que $\alpha = \left(\frac{\Delta V}{m L_f} \right)_{\text{fusion}} = \text{const.}$

est indépendant de P et T , on peut donc intégrer :

$$\frac{dT}{T} = dP \times \alpha$$

$$\ln T = \alpha P + \text{const} \rightarrow T(P) = T(P_0) e^{\alpha(P - P_0)}$$

On connaît $\alpha = -0.027 \text{ K bar}^{-1}$

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

$$P_0 = 1013 \text{ mbar}$$

Comme $\alpha(p - p_0) \ll 1$ on peut faire un développement en série :

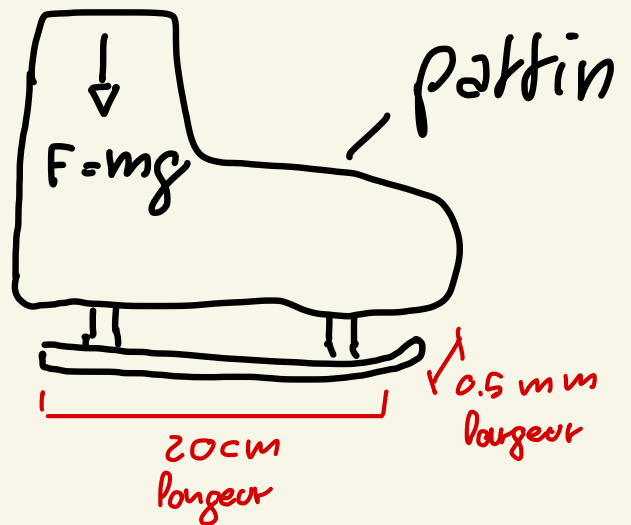
$$\begin{aligned}
 T(p) &\approx T(p_0) + \alpha(p - p_0)T(p_0) = \\
 &= 273 \text{ K} - 0.027 \times p [\text{kbar}] \times 273 + \\
 &\quad + \underline{0.027 \times 10^{13} \times 10^{-6} \times 273} \approx \text{négligeable} \\
 &= 273 \text{ K} - 7.4 \times p [\text{kbar}]
 \end{aligned}$$

Prenons en exemple :

longueur 20 cm

largeur 0.5 mm

patineur 80 kg = m



$$\text{pression : } \frac{mg}{\text{surface}} = \frac{80 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m/s}^2}{0.2 \text{ m} \times 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 7.84 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 =$$

$$= 7.84 \cdot 10^6 \text{ Pa} \approx 0.078 \text{ kbar} \qquad 1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$1 \text{ Pa} \sim 10^{-5} \text{ bar} = 10^{-8} \text{ kbar}$$

Donc en remplaçant dans la formule :

$$T(p) \approx 273 - 7.4 \times 0.078 \approx (273 - 0.6) \text{ K}$$

nous trouvons que le patin peut fondre la glace à $T \approx -0.6^\circ \text{C}$, qui n'est pas genial!

Pour patiner à température plus basse, il faut augmenter la pression !

Deux possibilités :

- 1) grossir !
- 2) affûter la lame
largeur 0.1 mm
(très difficile)



$$p = 5 \times 0.078 \text{ kbar}$$

$$T(p) \approx 273 - 7.4 \times 0.078 \times 5 \text{ K} = (273 - 2.9) \text{ K} = -2.9^\circ \text{C}$$

Cela semble difficile ! Quelle serait une explication possible ?

- 1) Frottement des patins $\rightarrow$ transfert de chaleur
- 2) Transfert de chaleur avec l'environnement

Mélange et osmose

- lien entre potentiel chimique et S
- potentiel chimique d'un mélange
- Osmose : loi de Van't Hoff

Mélanges : entropie et potentiel chimique

En pratique, nous avons affaire presque toujours avec des mélanges de substances différentes.

Pour les mélanges aussi l'équilibre est atteint quand les potentiels chimiques sont égaux. Mais comment calculer μ pour des mélanges ?

L'approche qu'on utilise est basé sur l'estimation de μ à partir de l'entropie en termes microscopiques.

Pour les systèmes ouverts nous avons trouvé l'équation de Gibbs :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dm_i, \quad \mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial m_i} \right|_{m_{i \neq j} = \text{const}, V, S = \text{const}}$$

En divisant par T :

$$\frac{dU}{T} = dS - \frac{P}{T} dV + \sum_i \frac{\mu_i}{T} dm_i$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dm_i \rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial m_i} \right|_{U, V, m_{i \neq j}} = - \frac{\mu_i}{T}$$

En connaissant l'entropie, on peut calculer μ .

Calculons l'entropie à partir de sa définition statistique. On considère deux types de particules "1" et "2" qui se mélangent. Si N_1 et N_2 sont les nombres de particules de types "1" et "2", le nombre d'états nouveaux est :

$$W_{N_1}^N = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad \text{car } N = N_1 + N_2$$

Donc l'entropie du mélange est :

$$S_M = k_B \ln W_{N_1}^N = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2!} =$$

en utilisant
la formule de
Stirling

$$\approx k_B [N \ln N - \cancel{N} - N_1 \ln N_1 + \cancel{N_1} - N_2 \ln N_2 + \cancel{N_2}] =$$

$$= k_B [N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2] = \quad N = N_1 + N_2$$

$$= k_B [(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

$$\mu_{i,H} = -T \frac{\partial S_H}{\partial m_i}$$

Note : $m_i = M_{mol,i} N_i$, $M_{mol,i}$ = masse d'une molécule "i"

$$\text{Donc } \mu_{i,H} = -T \frac{\partial S_H}{\partial m_i} = -T \frac{1}{M_{mol,i}} \frac{\partial S_H}{\partial N_i} =$$

$$= - \frac{T}{M_{mol,i}} K_B \frac{\partial}{\partial N_i} \left[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \right] =$$

$$= - \frac{T}{M_{mol,i}} K_B \left[\ln(N_1 + N_2) + \cancel{1} - \ln N_1 - \cancel{1} \right] =$$

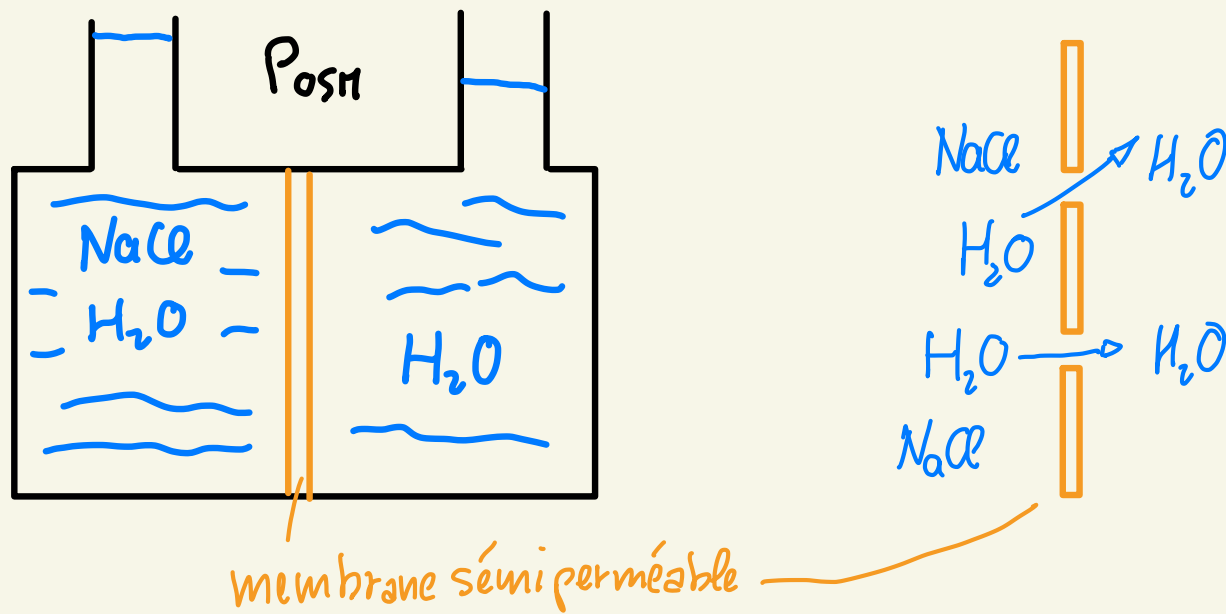
$$= - \frac{T}{M_{mol,i}} K_B \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) = \frac{T}{M_{mol,i}} K_B \ln \left(\frac{N_1}{N} \right)$$

Déf: $\frac{N_i}{N} = \frac{n_i}{n_{tot}} = x_i$ fraction molaire du composant "i" dans le mélange.

Si $x_i = 1 \rightarrow$ substance pure

Donc en général : $\mu_i = \mu_{i,pur} + K_B \frac{T}{M_{moli}} \ln x_i$

Osmose et pression osmotique



Une membrane sémi perméable laisse passer certaines molécules ou ions de manière sélective (ex. film à l'intérieure d'un oeuf).

NaCl $\rightarrow$ soluté $x \equiv$ fraction molaire soluté ($x \ll 1$)
 H₂O $\rightarrow$ Solvant $(1-x) \equiv$ fraction molaire solvant ($1-x \sim 1$)

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

$$\begin{aligned} \text{Gauche} \quad \mu_s &= \mu_{\text{pur}} + \mu_M = \mu_{\text{pur}} + \frac{k_B T}{M_{\text{mol}}} \ln(1-x) \simeq \\ &\simeq \mu_{\text{pur}} - \frac{k_B T}{M_{\text{mol}}} x, \quad \text{car } \ln(1-x) \sim -x \quad x \rightarrow 0 \end{aligned}$$

La température est la même à gauche et à droite mais les pressions sont légèrement différentes ($\Delta p = p_{osm}$)

Equilibre gauche-droite

$$\mu_{pur}(T, p) = \mu_{pur}(T, p + p_{osm}) - \frac{k_B T}{M_{mol}} x \quad \text{mais } p_{osm} \ll p$$

$$\mu_{pur}(p, T) = \mu_{pur}(T, p) + \left[\frac{\partial \mu_{pur}}{\partial p} \right]_{T=const} p_{osm} - \frac{k_B T}{M_{mol}} x$$

$$\text{donc } p_{osm} = \frac{k_B T}{M_{mol}} x \cdot \frac{1}{\left[\frac{\partial \mu_{pur}}{\partial p} \right]_{T=const}} \quad \begin{matrix} D \\ 0 \end{matrix}$$

On doit trouver $\left[\frac{\partial \mu}{\partial p} \right]_{T=const}$ en termes de quantités pratiques.

Reprenons la loi : $dG = V dp - S dT + \mu dm$

$$\frac{\partial G}{\partial m} = \mu \quad \text{et} \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V \quad ; \quad G = G(p, T, m)$$

En calculant la deuxième dérivée :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial m \partial p} = \frac{\partial V}{\partial m} \rightarrow \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p}$$

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m} \text{ pour 1 mole} \quad \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{V_{\text{mole}}}{M_{\text{1mole}}}$$

$$P_{\text{osm}} = x \frac{K_B T}{M_{\text{mol}}} \frac{1}{\frac{V_{\text{mole}}}{M_{\text{1mole}}}} = x \frac{K_B T}{V_{\text{mole}}} N_A, \text{ car } M_{\text{1mole}} = M_{\text{mol}} N_A$$

$$P_{\text{osm}} = x \frac{K_B T N_A}{V_{\text{mole}}} = x \frac{RT}{V_{\text{mole}}} \quad N_A K_B = R$$

mais $x = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}}$ car $n_{\text{solvant}} \gg n_{\text{soluté}}$

donc
$$P_{\text{osm}} = \frac{RT}{V_{\text{mole}}} \cdot \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}} = \frac{RT}{V_{\text{gauche}}} n_{\text{soluté}}$$

V_{gauche}

$$P_{\text{osm}} = RT \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{gauche}}} \quad \text{Loi de Van't Hoff}$$

~~~~~  
concentration  
molaire

## Petit résumé

Nous avons trouvé la valeur de la pression osmotique en

- calculant l'augmentation d'entropie d'un mélange
- " " la diminution du  $\mu$  du solvant en présence du soluté
- posant l'équilibre  $\equiv$  égalité de  $\mu(\text{solvant})$  des deux coté de la membrane
- équilibre résulte de la compétition entre
  - diminution de  $\mu$  pour le mélange
  - augmentation de  $\mu$  avec la pression

Ex.1

En biologie la pression osmotique est très importante car beaucoup de membranes (ex. paroi des cellules) sont semi-perméables (l'eau passe, mais pas les molécules organiques ou les ions).

Solution isotonique : même concentration du soluté que la cellule vivante qu'y est placée.

Solution hypotonique : concentration du soluté inférieure à la cellule. La cellule absorbe de l'eau par osmose et se gonfle.

Solution hypertonique : concentration du soluté plus grande que dans la cellule. La cellule peut se rétrécir.

C'est pour cela que boire de l'eau salée (trop salée) ne satisfait pas notre besoin d'eau !



Ex.2

Dessalement

Qu'est ce qu'il passe si l'on applique une pression du côté "solvant + soluté" pour contraster la pression osmotique ?

On force l'eau de passer à travers la membrane, en laissant le sel de l'autre côté → on peut obtenir de l'eau pur en partant de l'eau de mère en dépensant de l'énergie.