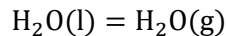


Préliminaire : Étude de l'équilibre de transition de phase

Cette partie préliminaire à l'approche documentaire n'introduit aucune notion nouvelle au cours sur le second principe. Il s'agit d'une application de ce qui a été vu à un cas simple : la **transition de phase**. Il peut s'agir par exemple d'un simple changement d'état d'un corps pur, tel que la vaporisation de l'eau :



Considérons l'équilibre de transition de phase d'un constituant B pur, d'une phase α vers une phase β . Comme nous le démontrerons dans le chapitre III à l'aide de la notion de variance (vous l'avez également vu en première année), **le changement d'état d'un corps pur est une transformation isobare, isotherme et réversible**.

On modélise la transformation par l'équation :

$$B(\alpha) = B(\beta)$$

L'enthalpie libre étant une grandeur extensive, l'enthalpie libre du système constitué des deux phases est la somme des enthalpies libres de chacune des phases : $G = G_\alpha + G_\beta$

Par différentiation, il vient :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

Rappelons l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre, dans la phase α par exemple (on peut écrire le même type d'expression pour dG_β) :

$$dG_\alpha(T, P, n_1, n_2 \dots n_N) = V_\alpha dP - S_\alpha dT + \sum_{i=1}^N \mu_{i(\alpha)} dn_{i(\alpha)}$$

Dans ce cas, étant donné qu'on a un unique constituant, à T et P fixées l'expression devient :

$$dG_\alpha = \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)}$$

Et dans la phase β , on a :

$$dG_\beta = \mu_{B(\beta)} dn_{B(\beta)}$$

La différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$dG = \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \mu_{B(\beta)} dn_{B(\beta)}$$

D'après la conservation de la matière en constituant B nous avons nécessairement $n_{B(\alpha)} + n_{B(\beta)} = n_{B(\text{TOT})}$ soit $dn_{B(\alpha)} + dn_{B(\beta)} = 0$ ou encore $dn_{B(\alpha)} = -dn_{B(\beta)} = dn$, d'où :

$$dG = (\mu_{B(\alpha)} - \mu_{B(\beta)}) dn$$

On reconnaît dans l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G = \mu_{B(\alpha)} - \mu_{B(\beta)}$, donc :

$$dG = \Delta_r G dn$$

➤ Condition d'équilibre et de transfert de phase

Dans les conditions isobares isothermes, l'enthalpie libre G décroît au cours d'une évolution spontanée ($dG < 0$) et devient minimale à l'équilibre ($dG = 0$). En utilisant la relation $dG = (\mu_{B(\alpha)} - \mu_{B(\beta)}) dn$, on en déduit la condition d'évolution spontanée et la condition d'équilibre.

Ainsi :

- Si $\mu_{B(\alpha)} = \mu_{B(\beta)}$ alors $dG = 0$ il y a équilibre des deux phases.
- Si $\mu_{B(\alpha)} > \mu_{B(\beta)}$ alors la condition $dG < 0$ implique que $dn_{B(\alpha)} = -dn_{B(\beta)} < 0$ donc il y a transfert du constituant B de la phase α vers la phase β .
- Si $\mu_{B(\alpha)} < \mu_{B(\beta)}$ alors la condition $dG < 0$ implique que $dn_{B(\alpha)} = -dn_{B(\beta)} > 0$ donc il y a transfert du constituant B de la phase β vers la phase α .

Autrement dit, le transfert de matière s'effectue de la phase de potentiel chimique le plus élevé vers la phase de potentiel chimique le plus bas.

Le potentiel chimique est une grandeur pertinente pour décrire l'équilibre de transition de phase d'un constituant. Cependant, comme nous l'avons vu en cours, la condition sur dG ne se traduit pas aussi simplement lorsque le système est siège d'une transformation chimique (pas de lien direct entre toutes les quantités de matière), on utilise dans ce cas l'affinité chimique (ou de manière équivalente l'enthalpie libre de réaction).

➤ Relation entre grandeurs standard de changement d'état

Les potentiels chimiques vérifiant l'expression $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$, on peut écrire :

$$\Delta_r G = \mu_{B(\alpha)} - \mu_{B(\beta)} = [\mu_{B(\alpha)}^0(T) - \mu_{B(\beta)}^0(T)] + RT \ln\left(\frac{a_{B(\alpha)}}{a_{B(\beta)}}\right)$$

On retrouve bien évidemment la relation vue en cours :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$$

Plaçons-nous maintenant dans la situation où les constituants sont pris dans leur état physique standard, ce qui implique que leur activité est égale à un. On a alors $Q = 1$ et la température est fixée par la température de transition de phase T_{tr} .

On a donc $\Delta_r G = \Delta_r G^0(T_{tr})$.

Dans ce cas précis, la condition d'équilibre $\Delta_r G = 0$ devient :

$$\Delta_r G^0(T_{tr}) = 0$$

On a alors :

$$\Delta_r H^0 - T_{tr} \Delta_r S^0 = 0$$

Donc, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$T_{tr} = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

Application : Calculer l'entropie standard de fusion et de vaporisation de l'eau.

Données : $\Delta_{fus} H^0_{H_2O} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\Delta_{vap} H^0_{H_2O} = 2265 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Approche documentaire

Le phénomène d'osmose

Le travail consiste à prendre connaissance des différents documents proposés pour répondre aux questions posées en fin d'énoncé.

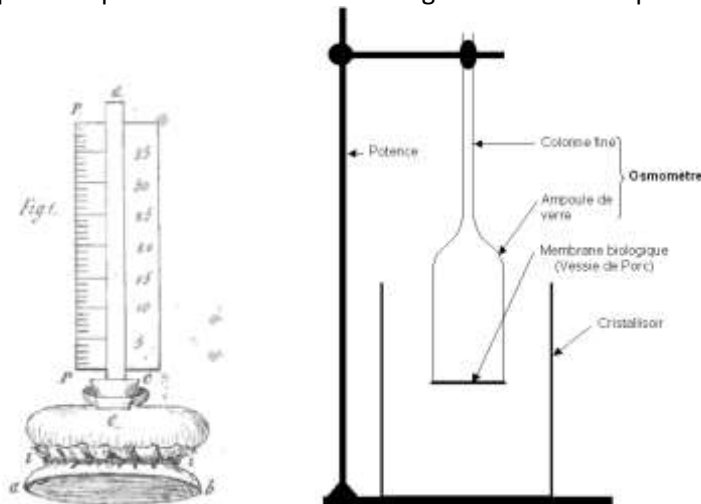
Le but de cette approche documentaire est de discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique au travers du phénomène d'osmose et d'en voir différentes applications.

Document 1

OSMOSE & PRESSION OSMOTIQUE (Référence [1])

Osmose : Mouvement de solvant qui se produit entre deux solutions d'inégales concentrations au travers d'une membrane hémiperméable qui ne laisse passer que le solvant et non les solutés.

L'osmose fut découverte par Dutrochet (1826) qui imagina un appareil (osmomètre) constitué d'un réservoir de verre, sorte de cylindre vertical dont la base est obturée par une membrane hémiperméable (vessie de porc) et dont la partie supérieure est reliée à un long tube vertical de petit calibre.



Osmomètre de Dutrochet : la membrane semi-perméable est en *ab* et la hauteur de l'eau est mesurée sur la graduation en *cd* (Référence [2])

Si ce récipient est rempli d'une solution sucrée colorée et plongé dans un cristallisoir contenant de l'eau, les deux concentrations, interne et externe, ont tendance à s'égaliser, mais comme seule l'eau peut franchir la membrane, les échanges se réduisent à une entrée d'eau dans l'osmomètre, et le liquide monte dans le tube. Tout se passe comme si les molécules de sucre attiraient l'eau extérieure. Le mouvement se poursuit jusqu'à ce que la pression hydrostatique créée par la dénivellation dans le tube équilibre l'attraction exercée sur l'eau par la solution. Cette pression est dite pression osmotique (*p.o.*) de la solution. Plus elle est élevée, plus l'attraction exercée sur l'eau est grande. Deux solutions de *p.o.* égales sont dites isotoniques ; mises de part et d'autre d'une membrane hémiperméable, elles ne donnent lieu à aucun échange d'eau. Quand une solution a une *p.o.* plus élevée qu'une autre, elle est dite hypertonique par rapport à la seconde, celle-ci étant hypotonique par rapport à la première.

L'osmose est un cas particulier de la diffusion, mouvement spontané des particules d'un système qui tend à homogénéiser les potentiels chimiques des constituants dans les différentes parties. Quand deux solutions sont séparées par une membrane hémiperméable, le potentiel chimique de l'eau est plus bas dans la solution hypertonique que dans l'autre, d'où l'attraction exercée.

Document 2

Film D'eau et de sel (2011) de Serge Bigot (2011) (durée 14 min)

disponible auprès de vidéothèque du CNRS

http://videothèque.cnrs.fr/index.php?urlaction=doc&id_doc=2887 (consulté en juillet 2014)

Pour voir le film, cliquer sur « visionner » à côté de l'icône .

On précise que la pression osmotique de l'eau de mer est voisine de 25 bars (Référence [3]).

Document 3 : Hydratation pour le sportif

Extrait de la présentation faite en 2013 par le Dr Jean-Michel Serra, médecin des équipes de France d'athlétisme : Hydratation et sport de haut niveau (Référence [4])

Voir les références à la dernière page de ce document.

Exemple de produit trouvé dans le commerce :



ENERGIZ'HEURE® TEMPS TEMPÉRÉ	100 g	40g soit 2 cuillères	VNR* pour 40g
Energie KJ	1590	636	
Energie Kcal	374	150	
Matières grasses (g)	0	0	
dont acides gras saturés (g)	0	0	
Glucides (g)	93,5	37,4	
dont sucres (g)	73,2	29,3	
Fibres alimentaires (g)	0,1	0	
Protéines (g)	0	0	
Sel (g)	1,8	0,72	
Potassium (mg)	2	1	0,5%
Vitamine B1 (mg)	1,07	0,43	39%
Vitamine B2 (mg)	0,68	0,27	19%
Vitamine B3 (mg)	7,8	3,1	19%
Vitamine B5 (mg)	0,68	0,27	19%

* Valeurs Nutritionnelles Recommandées

Document 4 : Influence de la pression sur le potentiel chimique

Dans le cours, nous avons donné une expression approchée du potentiel chimique d'un constituant en mélange solide ou liquide en mélange idéal :

$$\mu_i(T, P, \text{compo}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$$

Nous avons négligé l'influence de la pression, ce qui est généralement raisonnable. Mais celle-ci ne doit plus être négligée si on veut étudier le phénomène d'osmose. L'expression utilisée est alors :

$$\mu_i(T, P, \text{compo}) = \mu_i^\circ(T) + V_m(P - P^\circ) + RT \ln(x_i)$$

Avec V_m le volume molaire du solvant. ; $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Document 5 : Les transports d'eau à travers la membrane plasmique

Sur la chaîne Youtube de BioLogique :

<https://www.youtube.com/watch?v=uZjicQ81PKU>

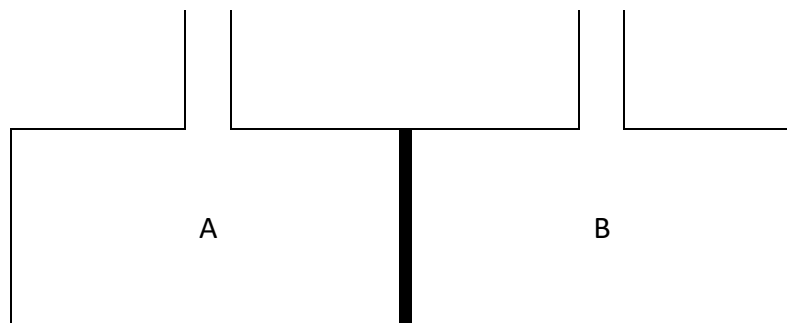
Cela va un peu plus loin que les attendus du programme (notion de potentiel hydrique, etc), mais c'est bien expliqué et très intéressant.

Questions

Question 1 : Définir une membrane semi-perméable et donner des exemples.

Question 2 : Lorsque deux solutions de concentrations différentes sont de part et d'autre d'une membrane semi-perméable, qu'observe-t-on en termes de migration d'espèces ?

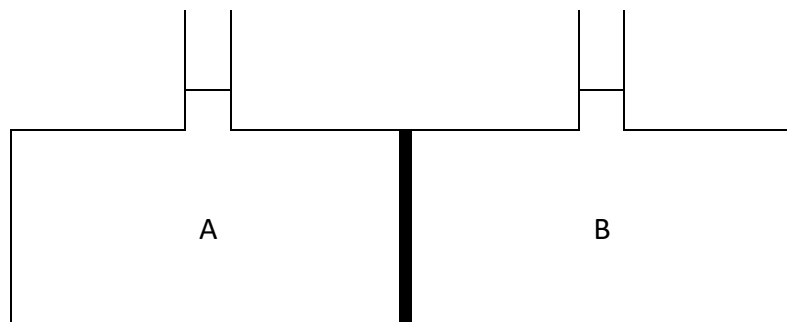
Question 3 : On considère le dispositif suivant :



Deux compartiments A et B identiques sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules de solvant, le soluté demeurant dans le compartiment dans lequel il a été introduit.

On introduit dans le compartiment A du solvant pur, et dans le compartiment B du solvant et un soluté, l'ensemble constituant une solution idéale très diluée de même volume que le solvant introduit dans A.

La situation initiale est la suivante :



- Que se passe-t-il ? Dessiner les niveaux dans les compartiments A et B à l'équilibre. Que dire des pressions en deux points de même altitude, l'un dans le compartiment A (appelée P_A) et l'autre dans B (appelée P_B) ?
- Donner l'expression du potentiel chimique du solvant dans le compartiment A puis celle du solvant dans le compartiment B. Montrer qu'à l'équilibre, la différence de pression entre les deux compartiments (appelée pression osmotique) notée π s'exprime en fonction de la température T et de la concentration C en soluté :

$$\pi = RTC$$

Indication : On pourra utiliser un développement limité à l'ordre 1.

c) Sachant que lorsqu'un solvant a dissous plusieurs solutés, c'est la somme des concentrations de toutes les espèces dissoutes qui intervient dans l'expression de la pression osmotique, retrouver la valeur de la pression osmotique pour une eau de mer contenant 30 g de sel par litre d'eau.

On donne les masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

d) Établir une expression littérale de la différence d'altitudes h entre les deux surfaces supérieures des compartiments. On précisera les éventuelles hypothèse et approximations. Faire l'application numérique et commenter.

Question 4 : Le phénomène d'osmose permet d'expliquer des observations faites dans le domaine du sport.

Expliquer quel type de boisson il convient de choisir pour vous accompagner lors d'une activité physique de longue durée. Proposer une préparation. On indique que dans la cellule, la concentration en solutés (en particulier sel et sucres ...) est d'environ 60 g/L.

Question 5 : Définir et expliquer qualitativement (éventuellement à l'aide de schémas) le phénomène d'osmose inverse.

Question 6 : Donner les avantages et les inconvénients du dessalement de l'eau de mer à l'aide du phénomène de l'osmose inverse.

[Correction détaillée en vidéo](#)



Références

[1] René HELLER, « OSMOSE & PRESSION OSMOTIQUE, *biologie* », *EncyclopædiaUniversalis* [en ligne], consulté en août 2014

URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/osmose-et-pression-osmotique-biologie/>

[2] Article : « L'osmose et la vie selon Dutrochet » de *Jacques Bolard - Directeur de recherche honoraire au CNRS*

URL : <http://www.bibnum.education.fr/sciences-de-la-vie/biologie>

Nouvelles observations sur l'endosmose et l'exosmose, et sur la cause de ce double phénomène
consulté en août 2014

[3] Livre : « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioabsorption et oxydation chimique » par Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, Presses universitaires de Franche-Comté, 2007, page 82

[4] Diapositives 3, 4, 6 à 9, 13 et 14 du document « Hydratation et sport de haut niveau » par le Dr Jean-Michel Serra, médecin des équipes de France d'athlétisme.

URL : http://www.athle.fr/pdf/PerfJ/2013/STAGEBOULOURIS/Hydratation_et_sport_de_Haut_Niveau.pdf
consulté en juillet 2014

[5] Vidéo de cours sur le transport de l'eau à travers la membrane plasmique, par BioLogique :

<https://www.youtube.com/watch?v=uZjicQ81PKU>

Extrait du programme officiel

En seconde année, comme en première année, le programme de physique-chimie prévoit un certain nombre **d'approches documentaires**, identifiées comme telles dans la colonne « capacités exigibles » de la partie « formation disciplinaire ».

L'objectif de ces activités reste le même puisqu'il s'agit :

- dans la perspective d'une formation tout au long de la vie, d'habituer les étudiants à se cultiver en utilisant des documents variés (texte, schéma, graphe, vidéo, photo,...), démarche dans laquelle ils sont acteurs de leur formation ;
- d'acquérir des éléments de culture (construction du savoir scientifique, histoire des sciences, étapes d'une démarche scientifique, raisonnements, ordres de grandeurs, avancée de la recherche sur des sujets contemporains, ouverture sur les problèmes sociétaux...) dans les domaines de la physique et de la chimie des XX^{ème} et XXI^{ème} siècles et de leurs applications ;
- de mobiliser et de développer des compétences liées à la recherche, à l'extraction, à l'organisation, à l'analyse et à la synthèse de l'information recueillie ou fournie, compétences essentielles pour les futurs ingénieurs et chercheurs scientifiques. Ces compétences et des exemples de capacités associées sont présentés dans le tableau ci-dessous. Elles peuvent servir de support pour la formation et l'évaluation des étudiants.

À l'issue de l'activité documentaire, une synthèse finale est indispensable pour bien identifier les nouvelles connaissances, les nouveaux modèles et les éléments de culture générale que les étudiants doivent s'approprier.

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - Dégager la problématique principale - Acquérir de nouvelles connaissances en autonomie - Identifier la complémentarité d'informations présentées sous des formes différentes (texte, graphe, tableau,...)
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les idées essentielles et leurs articulations - Relier qualitativement ou quantitativement différents éléments du ou des documents - Identifier une tendance, une corrélation, une grandeur d'influence - Conduire un raisonnement scientifique qualitatif ou quantitatif.
	<ul style="list-style-type: none"> - S'appuyer sur ses connaissances et savoir-faire et sur les documents proposés pour enrichir l'analyse
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> - Extraire une information d'un texte, d'un graphe, d'un tableau - Trier et organiser des données, des informations - Tracer un graphe à partir de données - Schématiser un dispositif, une expérience, une méthode de mesure,... - Décrire un phénomène à travers la lecture d'un graphe, d'un tableau,... - Conduire une analyse dimensionnelle - Utiliser un modèle décrit
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - Faire preuve d'esprit critique - Confronter le contenu du document avec ses connaissances et savoir-faire - Repérer les points faibles d'une argumentation (contradiction, partialité, incomplétude,...) - Estimer des ordres de grandeur et procéder à des tests de vraisemblance
Communiquer à l'écrit comme à l'oral	<ul style="list-style-type: none"> - Rédiger/présenter une synthèse, une analyse, une argumentation,... (clarté, justesse, pertinence, exhaustivité, logique) - Résumer un paragraphe sous la forme d'un texte, d'un schéma, d'une carte mentale - Illustrer son propos par des schémas, des graphes, des développements mathématiques