

Deuxième partie

Les équilibres  
thermodynamiques :  
applications



Le second principe de la thermodynamique, et l'utilisation des propriétés qui s'en déduisent, en particulier celles qui se rapportent aux potentiels thermodynamiques (potentiels chimiques, potentiels hydriques et autres), permettent d'étudier les équilibres les plus généraux. Il est même possible d'en déduire le sens de l'évolution attendue à partir d'une situation hors équilibre.

On peut ainsi comprendre les mécanismes de changement d'état d'un corps pur, la migration des solvants et des solutés à travers les membranes biologiques, ou encore les phénomènes de capillarité. Ce sont ces aspects que nous étudions dans cette seconde partie.

Dans la troisième et dernière partie, nous étudierons la façon dont s'effectuent les transports de matière, de charge, de chaleur qui conduisent à l'équilibre.



## Chapitre 5 LES CHANGEMENTS D'ÉTAT D'UN CORPS PUR

Applications de la règle des phases. - Courbes d'équilibre. - Chaleurs latentes. - Ordre et désordre. - La formule de Clapeyron.

L'expression "changement d'état" pris au sens large s'applique à toutes modifications du système physique considéré. Dans un sens plus restreint il ne concerne que le changement de phase d'un corps pur, de sa phase liquide à sa phase vapeur par exemple. C'est dans ce sens que nous le comprenons ici.

Un corps pur peut se présenter généralement sous les trois formes : solide, liquide, gazeuse.

Le diagramme triangulaire ci dessous précise le vocabulaire employé pour désigner les divers changements d'état.

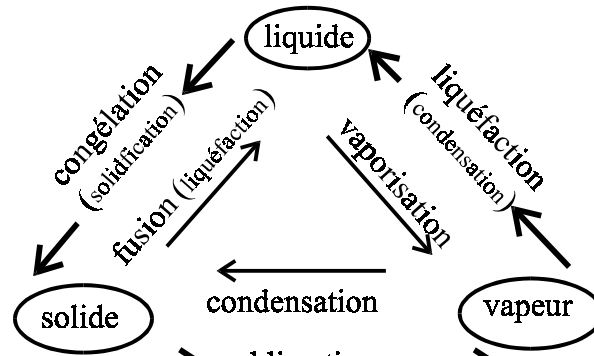


fig. 5.1 : Les changements d'état

### 5.1 La règle des phases et ses conséquences

Rappelons la règle des phases. Celle-ci donne le nombre,  $\mathcal{V}$ , de variables intensives indépendantes dont on peut fixer la valeur arbitrairement (voir la note page 46) :

$$\mathcal{V} = C + 2 - \phi$$

où  $C$  est le nombre de constituants et  $\phi$  le nombre de phases du système (voir la relation 4.21).

Le premier exemple que nous considérons est le cas d'une phase unique d'un corps pur. Dans ce cas,  $C = 1$  et  $\phi = 1$ , la variance est  $\mathcal{V} = 2$ . Par exemple, la pression et la température d'un gaz parfait peuvent être fixées arbitrairement, toutes les autre

variables intensives sont alors déterminées. Une situation analogue est valable pour un fluide quelconque. Cela signifie qu'il existe une équation d'état, relation entre la masse volumique, la température et la pression.

Le second exemple concerne un mélange de deux gaz parfaits. Ce mélange de gaz parfaits se comporte comme un gaz parfait de masse molaire  $M$ . Un mélange de deux gaz à l'équilibre thermodynamique constitue une seule phase :  $C = 2$  et  $\phi = 1$ . La variance est  $\mathcal{V} = 3$ . Nous pouvons fixer trois quantités arbitrairement

1. la pression  $P$ ,
2. la température  $T$ ,
3. la proportion moléculaire,  $x_1$ , de l'un des gaz par exemple (celle de l'autre gaz,  $x_2$ , s'en déduit :  $x_2 = 1 - x_1$ ; ce qui permet de déterminer  $M = x_1 M_1 + x_2 M_2$ ).

On peut alors déterminer la masse volumique du mélange gazeux,  $\rho$ , sa chaleur spécifique molaire, les pressions partielles ainsi que l'énergie interne d'une mole de mélange. Cependant on ne peut pas obtenir l'énergie interne totale de la phase considérée faute d'en connaître une variable extensive (le nombre de moles, la masse ou le volume).

Remarquons que sans être complètement fixé, le choix des trois variables indépendantes n'est pas complètement arbitraire non plus. Nous pouvons sélectionner la pression partielle  $P_1$  au lieu de  $x_1$ . La connaissance de  $P_1$  et  $P$  fournit  $x_1$  (car  $x_1 = P_1/P$ ). Les choix  $(T, P, P_1)$  et  $(T, P, x_1)$  sont donc équivalents.

Par contre si nous sélectionnons  $P$ ,  $x_1$  et  $x_2$  nous ne pouvons en déduire ni la température, ni la masse volumique, ni rien d'intéressant car  $x_1$  et  $x_2$  satisfont la relation  $x_1 + x_2 = 1$  (par définition). Malgré les apparences nous n'avons sélectionné que deux variables en sélectionnant  $P$ ,  $x_1$  et  $x_2$ . Ainsi la relation 4.21 nous dit le nombre de variables indépendantes mais ne nous dit pas précisément lesquelles ce sont.

Le troisième exemple concerne deux phases d'un même corps pur : une phase liquide en équilibre avec une phase vapeur.  $C = 1$  et  $\phi = 2 \Rightarrow \mathcal{V} = 1$ . Si l'on fixe la pression, l'équilibre *liquide*  $\rightleftharpoons$  *vapeur* ne peut être obtenu qu'à une température précise. Réciproquement, la pression à l'équilibre est une fonction de la température. Elle est appelée "**pression de vapeur saturante**". Nous retiendrons que **la pression de vapeur saturante est fonction de la température seulement** :  $P_s = P_s(T)$ .

De même l'équilibre entre le liquide et le solide intervient à la pression  $P_f = P_f(T)$ . La relation peut être inversée sous la forme  $T_f = T_f(P)$ .  $T_f$  est la **température de fusion à la pression  $P$** .

L'équilibre solide-gaz conduit lui aussi à une température de sublimation qui est une fonction de la seule pression.

Le quatrième exemple concerne l'équilibre solide-liquide-vapeur d'un corps pur. Un seul constituant et trois phases sont en présence :  $\mathcal{V} = 0$ . Aucune variable intensive n'est susceptible d'être fixée arbitrairement. Cela signifie que cet équilibre ne peut se réaliser que pour une pression  $P_3$  et une température  $T_3$  fixées.

Pour l'eau,  $T_3 = 273,16$  K et  $P_3 \simeq 623$  Pa. Pour le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ),  $T_3 \simeq 216,6$  K et  $P_3 \simeq 6,3 \times 10^5$  Pa. Pour l'oxygène et l'hydrogène les températures  $T_3$  sont respectivement voisines de 54,4 K et 13,8 K.

La propriété précédente permet de construire une **thermométrie**.

On *définit* la température  $T_3$  de l'eau comme étant la valeur 273,16 K. On réalise concrètement un système  $S_3$  formé d'un mélange  $\{\text{glace, eau, vapeur d'eau}\}$  en équilibre thermodynamique et on mesure le produit  $PV = (PV)_{T_3}$  pour une enceinte contenant

un gaz parfait en équilibre thermodynamique avec  $S_3$ . Pour connaître la température  $T$  d'un autre système  $S$  on utilise le même thermomètre en équilibre thermodynamique avec  $S$  et on mesure  $PV = (PV)_T$ . La loi des gaz parfaits fournit la relation  $\frac{T}{T_3} = \frac{(PV)_T}{(PV)_{T_3}}$ . La température  $T_3$  étant connue par définition, les quantités  $(PV)_T$  et  $(PV)_{T_3}$  étant mesurées, on en déduit  $T$ .

Le seul problème c'est que les gaz parfaits n'existent pas ! A température constante, le produit  $PV$  d'une mole d'hydrogène n'est pas une constante mais une fonction de la pression. Cependant l'expérience montre que pour  $n$  moles d'un gaz réel, la limite  $PV/n$  à basse pression est la même pour tous les gaz en équilibre thermodynamique entre eux. Cet propriété permet de définir l'échelle des températures absolues,  $T_{Abs}$ . Plus précisément on pose  $RT_{Abs} := \lim_{P \rightarrow 0} (PV/n)$ . Dès lors, à basse pression, les gaz réels à la température absolue  $T_{Abs}$  se comportent comme des gaz parfaits de température  $T = T_{Abs}$  ce qui permet d'identifier  $T$  et  $T_{Abs}$ .

En utilisant la méthode évoquée ci-dessus, on mesure  $T$  au moyen d'un thermomètre à gaz réel sous diverses pressions et on extrapole les résultats obtenus à la limite  $P \rightarrow 0$ . Ce n'est pas très commode.

En pratique on détermine seulement la température de certains points fixes facilement reproductibles. On utilise alors des étalons secondaires que l'on étalonne à partir des points fixes (résistances fonctions de la température, thermocouples, etc.).

## 5.2 Changements d'état

### 5.2.1 Equilibre liquide vapeur

Considérons de l'eau liquide dans un récipient. Au dessus du liquide les molécules d'eau forment une phase gazeuse de vapeur d'eau. Les molécules d'eau sont soumises à la pesanteur terrestre et, dans le liquide, à des forces d'attraction mutuelles appelées "forces de van der Waals". Celles-ci assurent la cohésion du liquide. Si les lois de la mécanique prévalaient seules, toutes les molécules d'eau appartiendraient à la phase liquide afin que l'énergie potentielle dont dérivent les forces de van der Waals soit minimale et cette phase liquide occuperait le fond du récipient pour que l'énergie potentielle de pesanteur soit minimale. Un compromis entre les deux types de forces permettrait de déterminer la surface libre du liquide de façon à ce que l'énergie potentielle totale soit minimale (condition d'équilibre mécanique). Au contraire, si aucune interaction n'existait entre les molécules d'eau, celles-ci formeraient une seule phase occupant tout le volume disponible de façon à ce que l'entropie du système soit maximale. La situation physique telle que nous la connaissons résulte d'un compromis entre ces deux tendances.

Une molécule est attirée par les molécule voisines dont la distance est inférieure au *rayon d'action moléculaire* qui n'excède pas 100Å environ. Au sein du liquide, la force moyenne est nulle car l'environnement d'une molécule est isotrope. Par contre, lorsque la molécule se rapproche de la surface à une distance inférieure à son rayon d'action moléculaire, l'isotropie est rompue et la résultante des forces tend à la ramener au sein du liquide. Il en est de même lorsque la molécule quitte le liquide pour entrer dans la phase gazeuse, tant qu'elle ne s'est pas éloignée suffisamment de la surface de séparation des deux phases.

De ce qui précède, il résulte que pour extraire une molécule du liquide il faut lutter contre les forces de cohésion qui la retiennent et, par conséquent, lui fournir une certaine énergie. Pour une mole, cette énergie est  $\ell_v$ , appelée "**chaleur molaire latente**".

*de vaporisation*". De même, il faut fournir les **chaleurs molaires latentes de fusion ou de sublimation** pour assurer, à une mole, les changements d'états correspondants.

Une vache à eau est un récipient de toile qui laisse suinter l'eau qu'elle contient. L'eau qui suinte s'évapore, empruntant la chaleur latente nécessaire à l'eau du récipient elle-même, ce qui en assure le refroidissement. Sur le même principe, en été, la transpiration suivie d'une évaporation de la sueur contribue au refroidissement du corps humain, de façon à le maintenir à la température souhaitable de  $37^\circ\text{C}$ .

Les molécules qui sont sur la surface de séparation ont un statut particulier. Pour augmenter la surface de séparation entre les deux phases, il faut y amener des molécules d'eau et donc fournir un travail pour lutter contre les forces de cohésion, mais ce travail est susceptible d'une autre interprétation.

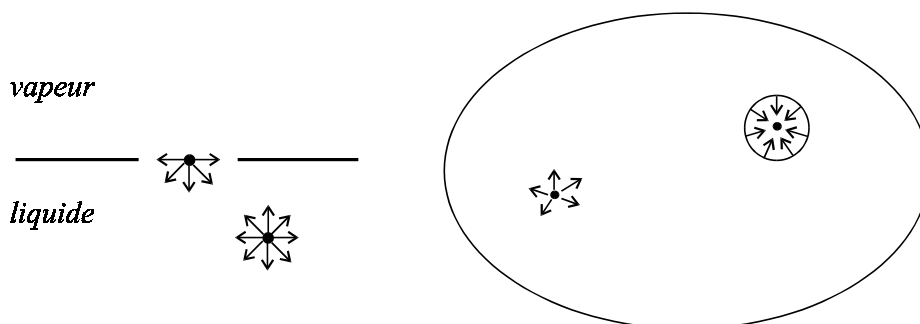


fig. 5.2 : Molécule à l'interface liquide/vapeur

À la surface de séparation, les molécules exercent une certaine attraction sur les molécules voisines. La tension superficielle qui en résulte permet d'assimiler la surface de séparation à une membrane. Le travail nécessaire pour augmenter la surface de séparation est le travail qu'il faut exercer contre la tension superficielle, comme pour une membrane en caoutchouc. Nous étudions ces phénomènes de tension superficielle au chapitre 8.

### 5.2.2 Un exemple de changement d'état

À titre d'exemple étudions la manière dont l'eau liquide se transforme en vapeur à la pression atmosphérique normale lorsqu'on la chauffe de façon quasi statique. Considérons l'expérience décrite par le schéma ci-dessous.

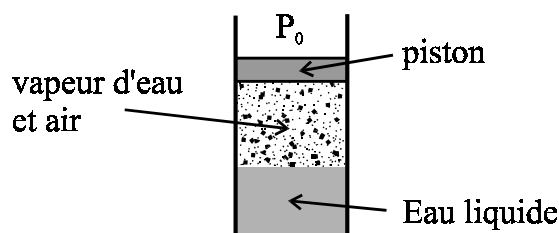


fig. 5.3 : Vaporisation à pression constante

Le piston glisse sans frottement, sa masse est négligeable si bien que la pression dans l'enceinte est la pression atmosphérique,  $P_0$ . Les parois de l'enceinte sont reliées à un thermostat de température variable entre  $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  par exemple.

Nous considérons les divers gaz comme des gaz parfaits. La phase gazeuse est caractérisée par sa température  $T$  et par les pressions partielles de vapeur d'eau ( $P_{VE}$ ), d'oxygène ( $P_{Ox}$ ) et d'azote ( $P_{Az}$ ).



La pression de la phase liquide,  $P_L$ , est connue<sup>†</sup> si on connaît les pressions partielles de la phase gazeuse ( $P_L = P_{VE} + P_{Ox} + P_{Az}$ ) en outre la condition d'équilibre nous assure que la température,  $T$ , du liquide est celle du gaz. Ainsi les trois pressions partielles et la température caractérisent complètement l'état du système. Or la pression totale est imposée,  $P_{VE} + P_{Ox} + P_{Az} = P_0$ , ainsi que le rapport  $P_{Az}/P_{Ox} = 4$  (car la composition de l'air est 4 moles d'azote pour une mole d'oxygène). Dans les conditions de l'expérience les deux variables  $P_{VE}$  et  $T$  caractérisent donc, à elles seules, l'état du système,  $P_0$  étant donné.

La variance du système est  $3+2-2 = 3$ . Nous pouvons donc choisir trois variables arbitrairement. Or nous avons déjà imposé deux relations entre ces variables ( $P_{Az}/P_{Ox} = 4$  et  $P_{VE} + P_{Ox} + P_{Az} = P_0$ ). Il nous reste donc la possibilité de fixer arbitrairement une variable supplémentaire, la valeur de  $T$ , par exemple; la valeur de  $P_{VE}$  s'en déduira.

A l'aide du thermostat, élevons, de façon quasi statique, la température dans le récipient. Au début, quelques rares molécules d'eau ont une agitation thermique suffisante pour s'affranchir des liaisons moléculaires qui assurent la cohésion du liquide. Ces molécules gagnent le volume au dessus du liquide et se mélangent à l'air où elles engendrent la pression  $P_{VE}$ (<sup>‡</sup>). Le nombre des molécules d'eau qui se libèrent du liquide augmente, le piston est repoussé. Les pressions  $P_{Ox}$  et  $P_{Az}$  diminuent, la pression  $P_{VE}$  s'élève (la température aussi). Le mécanisme ainsi décrit est un mécanisme d'évaporation.

Si le piston n'était pas là et si la vapeur d'eau était évacuée par un courant d'air,  $P_{VE}$  resterait constant au dessus du liquide. La température resterait constante. Nous serions en présence d'un autre scénario d'évaporation. Reprenons la description du scénario initial.

Les molécules de vapeur d'eau, de plus en plus nombreuses, repoussent le piston. Le volume au dessus de l'eau liquide devient si grand et la quantité de vapeur d'eau si élevée que la pression partielle de l'air peut y être négligée. On peut alors considérer que l'on est en présence d'un équilibre {eau liquide - eau vapeur} à la pression atmosphérique ( $P_{VE} \simeq P_0$ ). Ce phénomène se produit lorsque la pression de vapeur d'eau est égale à la pression de vapeur saturante  $P_s$  (voir le troisième exemple ci-dessus) :  $P_{VE} = P_s = P_0$ . L'égalité  $P_s = P_s(T) = P_0$  se produit à la température  $100^\circ\text{C}$  pour  $P_0 \simeq 10^5$  Pa. Cette température étant atteinte dans les conditions ci-dessus, la relation  $P_{VE} = P_s(T) = P_0$  reste satisfaite tant qu'il reste de l'eau liquide, ce qui fixe la température  $T$ . La vaporisation se poursuit donc à température constante et donne lieu à l'ébullition\*. On peut être tenté de monter la température du thermostat pour élever la température du système, mais cela ne marche pas. On provoque seulement une disparition très rapide de l'eau liquide tandis que la température reste voisine de  $100^\circ\text{C}$  et que le caractère quasi-statique de l'évolution est détruit. (c'est ce qui se passe quand on verse un peu d'eau sur une plaque de cuisinière électrique portée à haute température).

Lorsque toute l'eau liquide a disparu, rien n'impose plus la condition  $P_{VE} = P_s(T)$ . Une phase ayant disparu, la variance est alors 4 (au lieu de 3). Les trois pressions partielles sont maintenant fixées par les conditions de l'expérience ( $P_{Az} \simeq 0 \simeq P_{Ox}$  et  $P_{VE} \simeq P_0$ ). Il reste 1 paramètre qui peut être fixé arbitrairement, c'est la température.

<sup>†</sup>Plus précisément, lorsque la hauteur de liquide n'est pas négligeable, c'est la répartition des pressions au sein de la phase liquide qui est connue.

<sup>‡</sup>L'équilibre est statistique; cela signifie aussi que certaines molécules de vapeur d'eau sont parfois piégées par les forces moléculaires qui assurent la cohésion du liquide. Elles quittent alors le gaz pour entrer dans le liquide. Dans la description qui suit nous ne considérons que le phénomène dominant.

\*Dans l'expérience courante l'ébullition est accompagnée d'un bouillonnement lié à la présence d'air dissout dans l'eau et à l'hétérogénéité des températures qui dépassent  $100^\circ\text{C}$  au sein du liquide, près de la source de chaleur. Au sein du liquide la pression,  $P_L$ , est très peu supérieure à la pression atmosphérique  $P_0$  que nous supposons normale. La température étant elle-même supérieure par endroits à  $100^\circ\text{C}$ , la pression  $P_s$  peut y être supérieure à  $P_L$ , ce qui permet la formation de bulles de vapeur d'eau. Celles-ci ne peuvent pas apparaître lors de l'évaporation à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ .

La chaleur fournie par le thermostat produit une élévation de la température du gaz.

### 5.3 Courbes d'équilibre dans le plan $T$ - $P$ .

Des mécanismes analogues se produisent pour tous les changements d'état mentionnés dans le schéma fig. 5.1.

On représente les courbes d'équilibre,  $T \mapsto P$ , entre deux phases d'un même corps pur dans le plan  $T$ - $P$  (représentation de Clapeyron).

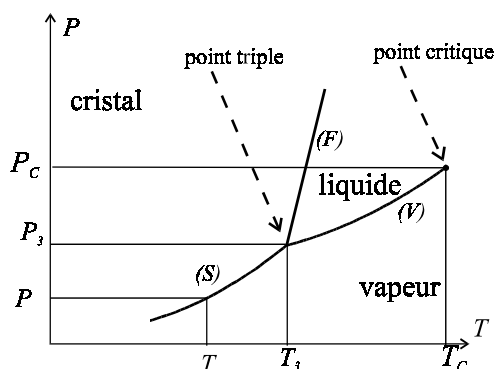


fig. 5.4 : Courbes d'équilibre

Nous considérons ici le cas d'un corps pur (pas d'air au dessus du piston de la fig. 5.3, seulement de la vapeur). Le plan  $T$ - $P$  est divisé en trois régions.

La région des basses températures et des hautes pressions est celle de la phase solide cristallisée.

La région des basses pressions et des hautes températures est celle de la phase vapeur.

La région intermédiaire est celle de la phase liquide.

Dans chacune des régions la variance est  $\mathcal{V} = 2$ ; on peut donc y fixer  $P$  et  $T$  arbitrairement sans modifier la nature de la phase.

Ces trois régions sont séparées par les courbes de sublimation  $(S)$ , de fusion  $(F)$  et de vaporisation  $(V)$ .

Quand un équilibre *vapeur*  $\rightleftharpoons$  *solide* existe à une température donnée  $T$ , la pression,  $P$ , est fixée car la variance est  $\mathcal{V} = 1$  dans ce cas. La courbe  $(S)$  est le graphe de la fonction  $T \mapsto P$  à l'équilibre.

Les courbes  $(V)$  et  $(F)$  reçoivent des interprétations similaires. La courbe  $(V)$  est le graphe de la fonction  $T \mapsto P_s$ , pression de vapeur saturante. Dans la région des hautes températures, la courbe  $(V)$  se termine au "**point critique**". Nous verrons l'interprétation qu'il convient de donner à cette propriété.

L'équilibre triphasé, solide-liquide-vapeur, est réalisé au "**point triple**", intersection des trois courbes d'équilibre  $(S)$ ,  $(V)$  et  $(F)$ . La variance est  $\mathcal{V} = 0$  dans ce cas (cf. le quatrième exemple du paragraphe 5.1, page 53).

A pression donnée, l'équilibre *liquide*  $\rightleftharpoons$  *solide* se produit à la température correspondante  $T$ , de la courbe  $(F)$ . Cependant, si on refroidit très lentement et avec précautions un liquide très pur, il est possible d'obtenir, à la même pression, la phase liquide à une température inférieure à  $T$ . Le liquide est alors dans un état de "**surfusion**". C'est un état dit "**métastable**" qui peut cesser sous l'effet de perturbations diverses (un choc par exemple). Les gouttelettes d'eau des brouillards givrants sont en surfusion. Elles peuvent se transformer très rapidement en glace, en heurtant le pare-brise d'une voiture.

5.3.1 Chaleurs latentes

**La pression étant fixée, les changement d'état d'un corps pur s'effectuent à température constante.** La quantité de chaleur,  $\delta Q$ , qu'il faut fournir au système pour assurer le passage d'une masse  $dm$  de la phase initiale à la phase final est égale à la variation d'enthalpie du système :  $\delta Q = dH$  (voir la relation 1.8) Cette quantité est proportionnelle à  $dm$  :  $\delta Q = dH = dm \times L$  où  $L$  est appelé "**chaleur latente**" de transformation. Ainsi sont définies la *chaleur latente de vaporisation*  $L_v$  (*liquide*  $\rightarrow$  *vapeur*), la *chaleur latente de fusion*  $L_f$  (*solide*  $\rightarrow$  *liquide*) et la *chaleur latente de sublimation*  $L_s$  (*solide*  $\rightarrow$  *vapeur*).

Ces diverses quantités dépendent de la pression à laquelle s'effectue la transformation. Celle-ci est une fonction de la température ; on peut donc considérer que les chaleurs latentes sont des fonctions de la température (et de la nature du corps considéré).

Par exemple, pour l'eau, à la pression atmosphérique normale ( $\sim 1,033 \cdot 10^5$  Pa) la température d'ébullition est environ 373 K et  $L_v \simeq 2,25 \cdot 10^6$  J kg<sup>-1</sup>, tandis que pour l'éthanol (alcool) la température est 351 K et  $L_v \simeq 9,03 \cdot 10^5$  J kg<sup>-1</sup>.

A une température  $t$  voisine de 0°C, la chaleur latente de vaporisation de l'eau est  $L_v \simeq 2,5 \cdot 10^6$  J kg<sup>-1</sup>, elle est  $L_v \simeq 1,5 \cdot 10^5$  J kg<sup>-1</sup> pour  $T = 647$  K tandis que la température du point critique est 647,25 K pour laquelle  $L_v = 0$ .

Pour effectuer les transformations considérées ci-dessus, il faut chauffer le corps pur. La chaleur  $\delta Q$  étant reçue par le système, elle est comptée positivement. Par contre pour les transformations inverses, la condensation par exemple (*vapeur*  $\rightarrow$  *liquide*), il faut "calmer" l'agitation thermique et prendre de l'énergie au système. Dans ces conditions la chaleur reçue par le système est négative:  $\delta Q = -dm L_v$  est la chaleur "reçue" (négative) nécessaire pour assurer la condensation d'une masse  $m$  de vapeur<sup>†</sup> ;  $dm L_v$  est la chaleur "dégagée" (fournie à l'extérieure) par la condensation.

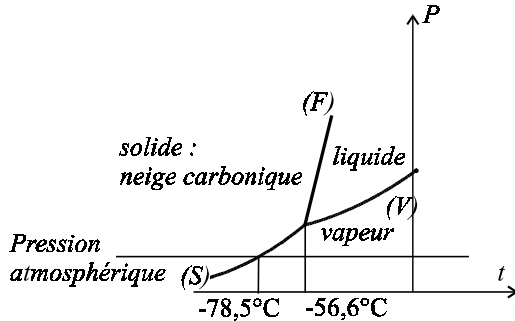


fig. 5.5 : Sublimation de CO<sub>2</sub>

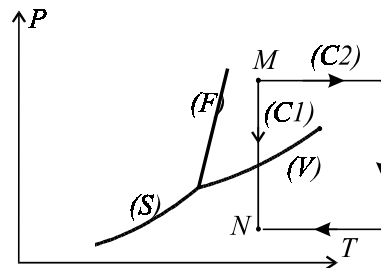


fig. 5.6 : Liquide  $\rightarrow$  vapeur

A la pression atmosphérique certains corps (assez rares) ont une température de **sublimation** inférieure à la température du point triple (cf. fig. 5.5). C'est le cas du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). A la pression atmosphérique, les seules phases possibles sont donc la phase solide (neige carbonique) et la phase vapeur (gaz). Les "montagnes" de neige carbonique déversées sur les pistes en prévision de l'atterrissage difficile d'un avion ne donnent naissance à aucune flaque liquide. C'est aussi le cas du naphthalène (antimites).

5.3.2 Calcul d'entropies

Effectuons quelques calculs d'entropie à titre d'exercice. Ce faisant nous reverrons certaines des formules établies précédemment. Considérons un système dont la pression  $P$  reste constante, constitué par un corps de masse  $m$ , de chaleur massique à pression constante égale

<sup>†</sup>On aurait pu introduire la chaleur latente de condensation  $L_c$ , et écrire  $\delta Q = dm \times L_c$  avec  $L_c = -L_v$ .

à  $c_p$  et dont les chaleurs latentes de fusion et de vaporisation sont  $L_f$  et  $L_v$ . La pression étant fixée, les températures de fusion et de vaporisation sont fixées ainsi que  $L_f$  et  $L_v$ . Par contre  $c_p$  est une fonction de la température,  $T$ .

Considérons ce corps dans les conditions initiales  $\{P, T_0\}$  et finale  $\{P, T_1\}$ . L'entropie étant une fonction d'état, sa variation,  $\Delta S$ , ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour calculer  $\Delta S$  nous imaginons une transformation réversible qui conduit le corps de l'état initial à l'état final. Les transformations se déroulent à pression constante on en déduit  $\delta Q = dH$  (voir la relation 1.8). La définition de  $H = U + PV$  (rel. 1.6) et l'identité thermodynamique  $dU = TdS - PdV$  (rel. 2.5) donnent  $dH = TdS + VdP$  soit  $dH = TdS = \delta Q$  (car  $dP = 0$ ).

Supposons pour fixer les idées que l'état initial est un état cristallin tandis que dans l'état final le corps est sous forme de vapeur. Dans l'évolution réversible à la pression constante  $P$ , on distingue 5 phases différentes

1. Le solide est porté de la température  $T_0$  à sa température de fusion,  $T_f$  :  $dH = mc_{ps}dT \Rightarrow dS = mc_{ps}\frac{dT}{T}$ . Ici la chaleur massique du solide à pression constante est notée  $c_{ps}$ .

2. La masse  $dm$  de solide fond. La température,  $T_f$ , reste constante car la pression est fixée :  $dH = L_f dm \Rightarrow dS = \frac{L_f}{T_f} dm$ . La température et la pression restant constantes,  $\frac{L_f}{T_f}$  reste

constant. Lors de la fusion complète de  $m$  l'entropie du système s'accroît donc de  $\Delta S_2 = m\frac{L_f}{T_f}$ .

3. Le liquide est porté de la température  $T_f$  à sa température de vaporisation  $T_v$  :  $dH = mc_{pl}dT \Rightarrow dS = mc_{pl}\frac{dT}{T}$ , ici  $c_{pl}$  est la chaleur massique à pression constante du liquide.

4. Le liquide se vaporise à température,  $T_v$ , constante :  $\Delta S_4 = m\frac{L_v}{T_v}$ .

5. La vapeur est portée à la température finale  $T_1$  :  $dH = mc_{pv}dT \Rightarrow dS = mc_{pv}\frac{dT}{T}$  où  $c_{pv}$  est la chaleur massique de la vapeur.

La variation d'entropie est la somme des variations d'entropie enregistrées au cours des divers processus :

$$\Delta S := S_1 - S_0 = m \int_{T_0}^{T_f} \frac{c_{ps}(T)}{T} dT + m \frac{L_f}{T_f} + m \int_{T_f}^{T_v} \frac{c_{pl}(T)}{T} dT + m \frac{L_v}{T_v} + m \int_{T_v}^{T_1} \frac{c_{pv}(T)}{T} dT$$

La variation d'entropie peut être calculée à partir des observations expérimentales qui fournissent, à la pression  $P$ , les chaleurs latentes  $L_v$  et  $L_f$  ainsi que la fonction  $c_p(T)$ . Par contre l'entropie  $S_1$  ne peut être connue que si l'on connaît  $S_0$ . Le troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst) postule que l'entropie est nulle au zéro absolu (voir page 16).

A 25 °C, sous la pression atmosphérique on obtient par exemple les valeurs suivantes

	C (graphite)	C (diamant)	Cu	H <sub>2</sub> O (liquide)	O <sub>2</sub> (gaz)
S (en J K <sup>-1</sup> moles <sup>-1</sup> )	5,7	2,4	33,3	70	205

L'application du principe de Nernst est cependant délicate si l'on veut prendre en compte la structure réelle de la matière en particulier la nature quantique des atomes et des noyaux. Le plus souvent ce sont les variations d'entropie qui présentent de l'intérêt. Il suffit alors de choisir un état de référence plus facilement accessible que le zéro absolu et d'exprimer les entropies à partir de cet état de référence pris pour origine.

**Attention!** Pour calculer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  d'un système, il suffit de connaître le travail et la chaleur qu'il reçoit. Dans ce cas il n'est pas nécessaire d'avoir des informations sur le système lui-même. Ce n'est pas le cas pour le calcul de  $\Delta S$ .

Considérons un système constitué de deux corps. Le système est isolé, nous savons donc que  $\Delta U = 0$ . Cela ne suffit pas pour calculer  $\Delta S$ .

Supposons que les capacités calorifiques de ces corps soient les constantes  $C_1$  et  $C_2$  et que ces corps échangent de la chaleur seulement. Les températures initiales sont  $T_1$  et  $T_2$ .

En utilisant le premier et le second principe, nous montrons qu'il existe une température final dont la valeur est  $T = (C_1 T_1 + C_2 T_2) / (C_1 + C_2)$ . Pour le premier corps,  $\Delta S_1 = \int_{T_1}^T C_1 dT/T$  pour le second corps  $\Delta S_2 = \int_{T_2}^T C_2 dT/T$ . L'entropie étant une variable extensive, on en déduit  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln(T/T_1) + C_2 \ln(T/T_2)$ .

Ainsi, pour calculer  $\Delta S$  il a fallu considérer les mécanismes des échanges de chaleur au sein du système lui-même.

### 5.4 Ordre et désordre

Certains corps (le soufre par exemple) peuvent cristalliser sous diverses formes (soufre  $S_\alpha$  et soufre  $S_\beta$  dont les réseaux cristallins sont différents). Dans le plan  $T$ - $P$ , il existe une courbe d'équilibre  $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$  et la transformation d'une variété dans l'autre met en jeu une chaleur latente.

Sur cet exemple il apparaît clairement que la notion de "solide" est insuffisante pour décrire un cristal. La façon dont sont ordonnés les atomes dans le réseau est très importante.

Tandis que deux réseaux cristallins différents du même corps représentent deux phases ordonnées différentes, le liquide et la vapeur représentent deux phases désordonnées qu'il est parfois impossible de distinguer.

Les courbes ( $V$ ) des figures 5.4 à 5.6 sont limitées par le point triple et par le point critique (voir la figure 5.4).

Considérons un liquide dont l'état à la pression atmosphérique est représenté par le point  $M$  du plan (fig. 5.6). Conservons la température constante et abaissons la pression. Le liquide étant enfermé dans un cylindre muni d'un piston, il suffit de tirer sur le piston pour diminuer l'effet de la pression atmosphérique (fig. 5.7). Le point représentatif, se déplace suivant le chemin ( $C1$ ).

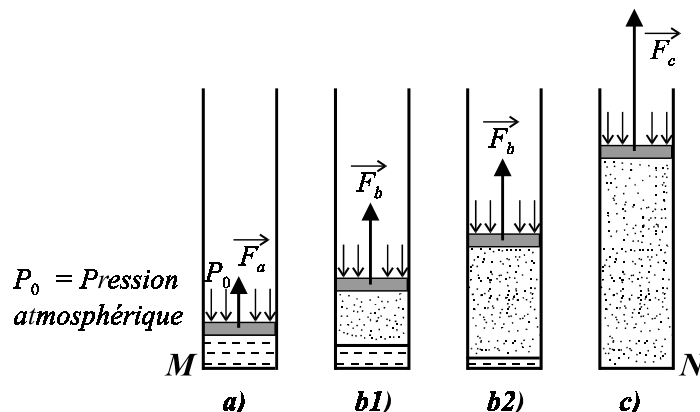


fig. 5.7 : Liquide  $\rightarrow$  vapeur avec une interface visible

La vaporisation se produit au point d'intersection des courbes ( $V$ ) et ( $C1$ ). Le liquide et la vapeur se séparent. La température étant fixée, la pression reste constante pendant la durée de la vaporisation (fig. 5.7b1) et 5.7b2)). Lorsque tout le liquide est vaporisé, la pression décroît de nouveau (fig. 5.7c)). L'état final est représenté par le point  $N$  de la figure 5.6.

Il est possible d'emprunter un autre chemin et de contourner le point critique. Le long de la courbe  $(C2)$  de la figure 5.6, on élève la température à pression constante puis on abaisse la pression à température constante et, enfin, on abaisse la température à pression constante. A aucun moment la courbe  $(V)$  n'a été coupée par  $(C2)$ . A aucun moment une surface de séparation entre deux phases n'est apparue : le phénomène de vaporisation n'a pas eu lieu (fig. 5.8). C'est une conséquence de l'existence du point critique.

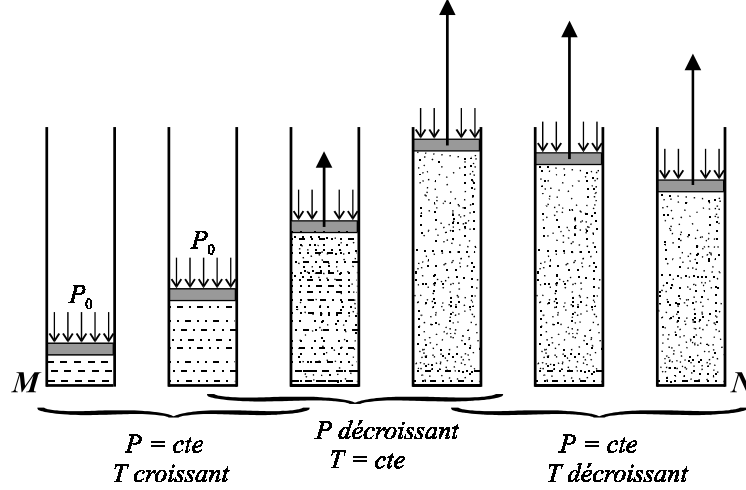


fig. 5.8 : Liquide  $\rightarrow$  vapeur sans apparition d'interface

La phase, liquide au début, est devenue moins dense sans que jamais on ne puisse dire à quel moment elle est devenue gazeuse. Il n'est pas possible en empruntant le chemin  $(C2)$  de la figure 5.6, de distinguer un liquide d'un gaz. Par contre, la courbe de séparation entre les phases désordonnées et la phase cristalline ordonnée coupe tout le plan en deux régions et il n'est pas possible de passer de la phase cristalline à une phase désordonnée (liquide ou vapeur) sans s'en apercevoir.

La chaleur latente de vaporisation décroît lorsque la température croît. Elle est nulle à la température du point critique ( $\simeq 374^\circ\text{C}$  pour l'eau) tandis que la notion même de vaporisation perd tout sens à une température supérieure.

L'exemple précédent montre l'importance des notions d'ordre et de désordre en physique.

### 5.5 Formule de Clapeyron

Considérons sur la courbe  $(V)$  deux points d'équilibre voisins de coordonnées  $\{T_0, P_0\}$  et  $\{T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P\}$ . L'équilibre thermodynamique implique que les potentiels chimiques soient les mêmes pour une molécule du corps étudié (cf. la rel. 4.15). Cette propriété est équivalente à l'égalité des enthalpies libres dans les deux phases en équilibre (cf. rel. 4.6 dans le cas d'un seul constituant). Nous notons  $G_L$  et  $G_V$  l'enthalpie libre d'une mole dans l'état liquide et dans l'état vapeur, respectivement. Les conditions d'équilibre s'écrivent sous la forme  $G_L(T_0, P_0) = G_V(T_0, P_0)$  et  $G_L(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P) = G_V(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P)$ . En soustrayant membres à membres il vient

$$G_L(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P) - G_L(T_0, P_0) = G_V(T_0 + \Delta T, P_0 + \Delta P) - G_V(T_0, P_0) \text{ soit}$$

$$\frac{\partial G_L}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial G_L}{\partial P} \Delta P = \frac{\partial G_V}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial G_V}{\partial P} \Delta P \quad (5.1)$$

Cette dernière égalité peut s'écrire sous la forme

$$(S_L - S_V) \Delta T = (V_L - V_V) \Delta P \quad (5.2)$$

où  $S_L$ ,  $V_L$  et  $S_V$ ,  $V_V$  sont l'entropie molaire et le volume molaire dans l'état liquide et dans l'état vapeur.

En effet en utilisant la définition de  $G$  (voir la relation 4.7 :  $G = U + PV - TS$ ) ainsi que l'identité thermodynamique (rel. 2.5), il vient  $dG = -SdT + VdP$ , d'où on déduit les expressions  $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$  et  $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ . Ce sont ces expressions qui, reportées dans l'équation 5.1 donnent l'équation 5.2.

Or  $S_V - S_L = \frac{\Delta H}{T_0}$  (voir la relation  $dH = TdS + VdP$  page 60, avec  $dP = 0$  lors du changement d'état). En introduisant la chaleur molaire latente de vaporisation,  $\ell_V$ , il vient  $S_V - S_L = \frac{\ell_V}{T_0}$ . A la limite où  $\Delta T \rightarrow 0$ , la relation 5.2 s'écrit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_L - S_V}{V_L - V_V} = \frac{\ell_{L \rightarrow V}}{T(V_V - V_L)}$$

valide en tout point de la courbe (V). Des expressions similaires peuvent être établies le long des courbes (S) et (F).





## Chapitre 6 LES MIGRATIONS DU SOLVANT

Où nous montrons qu'une différence de pression compense la différence de concentration de part et d'autre d'une paroi semi perméable, ce que l'on connaît comme étant la loi de Van't Hoff. Alors que les équilibres des potentiels hydriques expliquent aussi l'origine de la pression osmotique, nous montrons qu'ils permettent, en outre, de comprendre l'expérience de Dixon et l'aspiration foliaire dans les plantes.

### 6.1 La pression osmotique

#### 6.1.1 La loi de Van't Hoff

Nous nous proposons d'étudier le système physique décrit par la figure 6.1 ci-dessous.

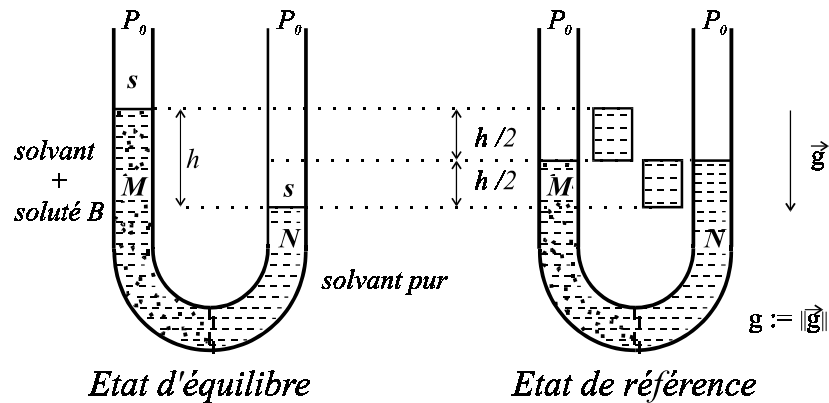


fig. 6.1 : La pression osmotique

Ce système est analogue à celui de la figure 4.2, exception faite du soluté A qui a disparu.

Deux méthodes d'étude s'offrent à nous : la méthode évoquée au paragraphe 4.2, page 37 ou l'utilisation du potentiel hydrique et de son expression 4.13.

La première méthode nécessite le calcul de la variation de l'énergie libre entre un état de référence et un état caractérisé par la dénivelée  $h$ . On trouve  $\Delta F := F - F_0 = \Delta(U - T_0 S) = \rho g s h^2 / 4 - k_B T_0 N \cdot \ln(V/V_0)$  où  $s$  est la section du tube,  $\rho$  la masse volumique du solvant,  $T_0$  la température,  $N$  le nombre de molécules de soluté B tandis que  $V$  et  $V_0$  représentent le volume de la branche de gauche et le volume de cette même branche dans l'état de référence.

La condition d'équilibre s'écrit  $dF/dh = 0$  soit  $\frac{\rho g s h}{2} - k_B T_0 \frac{N}{V} \frac{dV}{dh} = 0$ . La relation  $dV = s \cdot dh/2$  conduit à la condition d'équilibre  $\rho g h = N k_B T_0 / V$ . Si nous comparons

les pressions hydrostatiques des deux côtés de la paroi nous trouvons une différence  $\pi$ , appelée "**pression osmotique**" :  $\pi := \rho gh = Nk_B T_0 / V \Leftrightarrow \pi V = Nk_B T_0 = nRT_0$  où  $n$  est le nombre de moles de soluté qui occupent le volume  $V$  de solvant. On introduit la concentration molaire  $[B] = n/V$  en particules  $B$ , et on utilise la notation  $\pi_B$  de préférence à  $\pi$ , et  $T$  de préférence à  $T_0$ . Il vient

$$\boxed{\boxed{\pi_B = [B] RT}} \quad (6.1)$$

Cette loi est la **loi de Van't Hoff**.

La seconde méthode que nous privilégions, conduit à la loi de Van't Hoff directement.

Le potentiel hydrique de l'eau liquide dans la solution est  $\psi = \mu_w \times \frac{\rho}{m} = -RT[C] + \rho gz + P + \mu_L^0(T)$  où  $P$  est une fonction de  $z$ . A gauche la pression hydraulique est  $P_G(z)$ , la concentration est  $[C] = [B]$  (uniforme en première approximation). A droite la concentration est  $[C] = 0$  et la pression hydraulique est  $P_D(z)$ . Le système étant initialement dans l'état de référence de la figure 6.1, l'eau est attirée vers la branche de gauche, région où  $\psi$  est initialement minimal car, de part et d'autre de la paroi, on a  $\psi_G - \psi_D = -RT[B] < 0$  où  $\psi_G$  et  $\psi_D$  sont les potentiels hydriques à gauche et à droite. Après un certain temps l'équilibre s'établit<sup>†</sup>. L'équilibre thermodynamique est obtenu lorsque  $\psi_G = \psi_D$ , de part et d'autre de la paroi à l'altitude  $z_p$ . Cette relation s'écrit  $-RT[B] + \rho gz_p + P_G(z_p) + \mu_L^0(T) = +\rho gz_p + P_D(z_p) + \mu_L^0(T)$ . La différence de pression que nous avons appelé  $\pi_B$  s'exprime donc sous la forme  $\pi_B := P_G(z_p) - P_D(z_p) = RT[B]$  : c'est la loi de Van't Hoff. Remarquons que, dans chaque branche,  $\psi$  doit également être uniforme ; ce qui implique  $P(z) + \rho gz = cte$  (indépendant de  $z$ ). Cette relation n'est rien d'autre que l'expression du théorème de Pascal :  $P(z_2) - P(z_1) = \rho g(z_1 - z_2)$ .

Lorsque l'équilibre est atteint il vient  $P_G(z_p) - P_D(z_p) > 0$ . La pression s'est élevée dans la branche de gauche qui contient le soluté. **Le solvant a diffusé, "par osmose"**, à travers la paroi de la droite vers la gauche.

La loi de Van't Hoff appelle plusieurs remarques

**1.** Pour le calcul de  $[B]$ , il faut tenir compte des particules présentes dans la solution et non des molécules dont elles proviennent. Ainsi, en solution aqueuse, la concentration d'une mole de chlorure de sodium par  $m^3$  conduit à  $[B] = 2 \text{ mol m}^{-3}$  car une molécule de  $NaCl$  fournit deux ions,  $Na^+$  et  $Cl^-$ , à la solution.

Les biologistes expriment les concentrations en "*osmoles*". Une osmole est une concentration de  $N_{Av} \simeq 6,02 \cdot 10^{23}$  particules par litre de solution quelle qu'en soit l'origine et la nature (molécule ou ion). Dans le système international les concentrations s'expriment en  $m^{-3}$  ou en  $\text{mol m}^{-3}$  (la formule de conversion est la suivante : 1 osmole = 1 mol/l =  $10^3 \text{ mol m}^{-3}$ ).

Lorsqu'on s'intéresse aux charges des ions, on utilise "la charge électrique équivalente" (eq. ou meq. =  $10^{-3}$  eq.). Si  $z$  est la charge du ion  $A^z$ , il vient  $[A^z]_{eq} = |z| \times [A^z]_{osmol}$ .

Enfin, on utilise parfois la ppm (partie par million) lorsque les concentrations sont faibles : concentration en ppm =  $10^6 \times \frac{m_{soluté}}{m_{solvant}}$ . Par exemple, dans une solution aqueuse de  $20 \text{ mg l}^{-1}$  la concentration en soluté est  $10^6 \times \frac{20 \times 10^{-3}}{10^3} = 20 \text{ ppm}$  (un litre de

<sup>†</sup>Le processus est lent, il faut souvent plusieurs heures pour que l'équilibre soit atteint. L'équilibre est un équilibre statistique ; une fois atteint les molécules d'eau continuent à circuler dans les deux sens à travers la paroi, les deux flux se compensant.

solution a pratiquement la même masse qu'un litre d'eau, soit  $10^3$  g). Si dans cette solution le soluté se présente sous la forme d'ions, de molécules ou d'atomes de masse molaire 40 g, l'osmolarité est  $\frac{20 \times 10^{-3}}{40} = 0,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = 0,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Supposons que le soluté est constitué de ions  $Ca^{++}$  dont la masse molaire est précisément 40 g. La concentration (en équivalent de charges) est  $2 \times 0,5 = 1 \text{ meq/l} = 10^{-3} \text{ eq/l}$ .

Nous nous sommes intéressé aux diverses façons d'exprimer la concentration en ions  $Ca^{++}$ . Considérons maintenant une solution aqueuse d'acide acétique,  $CH_3CO_2H$ , dont la concentration est  $6 \text{ g l}^{-1}$  (solution dite "décimolaire" car une mole d'acide acétique a pour masse 60 g). Dans les conditions de température où nous opérons ( $T \sim 290 \text{ K}$ ) le coefficient de dissociation est  $\alpha = 0,015$ . Pour déterminer l'osmolarité de la solution il faut déterminer le nombre de particules par litre. Ces particules sont des molécules qui ne se sont pas ionisées (il y en a  $n_m$  mole par litre), les ions  $H^+$  (il y a  $n_+$  mole d'ions de ce type par litre) et les ions  $CH_3CO_2^-$  ( $n_-$  moles d'ion par litre). On néglige la dissociation de l'eau. Soit  $n_0$  le nombre de mole d'acide acétique par litre d'eau (ici  $n_0 = 0,1$ ). Il vient  $n_+ = \alpha n_0 = n_-$  et  $n_m = (1 - \alpha)n_0$ . Le nombre total de moles par litre est  $n_+ + n_- + n_m = (1 + \alpha)n_0$ .

2. La loi de Van't Hoff est similaire à la loi des gaz parfaits, cela tient à la similarité du calcul de l'entropie dans les deux cas mais **on ne peut pas interpréter  $\pi_B$  comme une vraie pression** qu'engendrerait le choc des particules de soluté sur la paroi d'un manomètre. Pour s'en convaincre, il suffit de plonger dans la mer. La pression osmotique y est de l'ordre de 30 fois la pression atmosphérique. Si c'était une vraie pression elle produirait le même effet qu'une immersion brutale sous 300 mètres d'eau douce... Que de bourdonnements d'oreille en mettant la tête sous l'eau!

3. Alors que la pression osmotique n'est pas une "vraie" pression, la différence de pression hydrostatique au niveau de la paroi est une "vraie" différence de pression, due à la différence des hauteurs de liquide dans les deux branches. Il se trouve que cette différence de pression est numériquement égale à la pression osmotique.

6.1.2 Condition générale d'équilibre

Considérons le fond du tube en U. On peut schématiser les fluides en présence en introduisant des pistons imaginaires plutôt que des colonnes de liquide

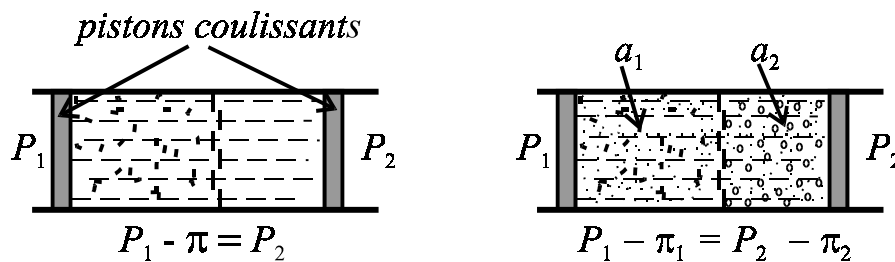


fig. 6.2 : Désalinisation de l'eau de mer

La condition d'équilibre au niveau de la paroi s'écrit  $P_1 = P_2 + \rho gh = P_2 + \pi$  où  $P_1$  et  $P_2$  sont les pressions de part et d'autre de la paroi.

On préfère la forme  $P_1 - \pi = P_2$

Dans le cas général  $[a_1]$  et  $[a_2]$  étant les concentrations molaires en particules de soluté à gauche et à droite de la paroi, la condition d'équilibre s'écrit

$$\boxed{P_1 - [a_1] RT = P_2 - [a_2] RT} \tag{6.2}$$

*N.B.*  $P_1$  et  $P_2$  sont de "vraies" pressions.

Remarquons que  $[a] = C_1 + C_2 + \dots$  est la somme des concentrations molaires des diverses espèces qui constituent le soluté. Si la paroi est perméable pour une espèce donnée, les concentrations à gauche et à droite de la paroi sont les mêmes. Par conséquent, dans l'expression 6.2 n'apparaissent dans  $[a_1]$  et  $[a_2]$  que les concentrations des espèces qui sont arrêtées par la paroi.

Premier exemple. Une cellule est constituée d'une membrane perméable à l'eau. Elle enferme une solution aqueuse de concentration 0,25 osmoles. La cellule est immergée dans l'eau pure (fig. 6.3 b)).

Dans les unités du système international il vient  $[C] = 0,25 \cdot 10^3 \text{ m}^{-3}$ . A la température 293 K (soit 20 °C), la pression osmotique est

$[C] RT = 0,25 \cdot 10^3 \times 8,3 \times 293 \simeq 6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (environ six fois la pression atmosphérique). Cette quantité est la différence des (vraies) pressions (hydrostatiques) intérieure et extérieure à la cellule. Elle est due à l'eau qui tente de pénétrer la cellule afin d'en diluer le soluté qui la constitue, pour assurer autant que possible l'égalité des concentrations des deux côtés de la paroi.

Si la membrane était assez peu élastique pour que le volume de la cellule reste constant et assez résistante pour supporter une telle différence de pression, une quantité infinitésimale d'eau entrerait dans la cellule. Celle-ci prendrait une forme sphérique et le flux entrant se tarirait, bien avant que l'égalité des concentration ne soit réalisée. La cellule resterait en l'état comme un ballon gonflé à la pression  $6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (environ trois fois la pression de gonflage d'un pneumatique d'automobile). Cette différence de pression permettrait d'assurer l'équilibre, selon la loi de Van't Hoff (voir 6.2), sans que l'égalité des concentrations ne soit nécessaire.

Ce n'est pas le cas. L'eau s'introduit dans la cellule pour diluer la solution. La cellule se dilate, la pression osmotique diminue mais la membrane n'étant pas assez résistante, la cellule explose.

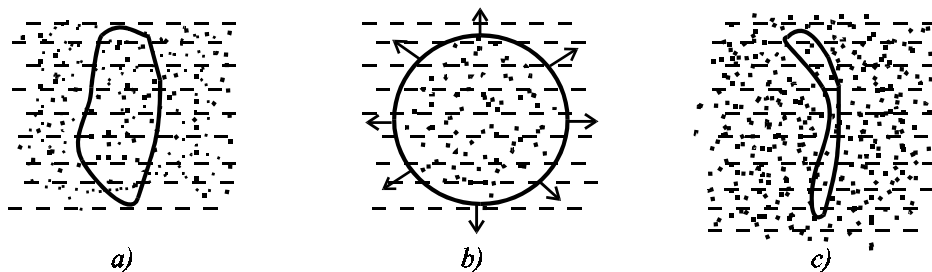


fig. 6.3 : Une cellule dans un liquide isotonique, hypotonique ou hypertonique

Si par contre la cellule est immergée dans une solution aqueuse de concentration supérieure à 0,25 osmoles, elle se vide de son eau (fig. 6.3 c)).

Deuxième exemple. Le plasma sanguin présente une concentration de 0,3 osmoles environ. Les hématies sont en équilibre avec le plasma. Pour maintenir cet équilibre lors d'une perfusion il faut éviter de modifier la concentration sanguine. On utilise donc des solutions présentant la même osmolarité que le plasma. C'est le cas du sérum physiologique dont la concentration en chlorure de sodium,  $NaCl$ , est dosée à 9 g par l.

En effet une mole de  $NaCl$  a pour masse  $23 + 35 = 58 \text{ g}$ . Le nombre de moles par litre est donc  $9/58 = 0,15$ ; chaque molécule fournit deux ions en solution aqueuse. L'osmolarité est donc  $2 \times 0,15 = 0,3$  osmoles.

Troisième exemple. Les saumons venus de la mer séjournent dans les estuaires avant de remonter les fleuves. En effet, ils sont imbibés d'eau de mer dont l'osmolarité est

environ 1,2 osmoles. S'ils entraient au contact de l'eau douce d'un fleuve sans précautions, l'afflux d'eau douce dans leur corps provoquerait un phénomène semblable à celui décrit par la figure 6.3.b), ce qui les mettraient en péril. C'est donc progressivement qu'ils se désalinisent pour s'habituer à leur nouvel environnement.

Quatrième exemple. Des pays de plus en plus nombreux éprouvent la nécessité de désaliniser l'eau de mer pour produire de l'eau douce. Plusieurs procédés sont utilisés. L'une des méthodes consiste à vaporiser l'eau de mer ; le sel reste en dépôt. La vapeur ainsi formée est alors condensée en eau pure. La chaleur latente de vaporisation de l'eau est  $2,25 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$  ; cette valeur fixe un ordre de grandeur de l'énergie dépensée pour obtenir un kilogramme d'eau désalinisée par cette méthode.

Un autre procédé consiste à utiliser le dispositif décrit par la première figure 6.2. Le piston de gauche repousse l'eau vers la droite tandis que la membrane semi perméable retient les sels en solution.

Pour faire traverser la paroi par un kilogramme d'eau, il faut déplacer les deux pistons vers la droite. Le volume qu'ils balayent est  $V = 10^{-3} \text{ m}^3$  (car 1 kg d'eau occupe ce volume).

Le travail fourni est alors  $P_1V - P_2V = \pi V$  où  $\pi$  est la pression osmotique.

L'eau de mer présente une salinité de 35 g/l environ, due pour l'essentiel au chlorure de sodium (*NaCl*). 35 g représentent  $35/58 \simeq 0,6$  moles. Chaque molécule de chlorure de sodium donne deux ions ; l'osmolarité est donc de 1,2 osmoles et la concentration  $[C]$  est  $1,2 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ . La pression osmotique  $\pi$  est donc  $\pi = [C] RT$  soit pratiquement  $3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$  à la température ordinaire. Le travail nécessaire pour produire un kilogramme d'eau désalinisée est donc  $[C] RTV \simeq 3 \cdot 10^6 \times 10^{-3} = 3 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1}$ . L'énergie dépensée est environ mille fois plus faible que dans le procédé par évaporation. La difficulté est ici de trouver des parois semi-perméables efficaces et assez robustes pour résister aux pressions élevées mises en jeu.

## 6.2 La transpiration des plantes

L'expérience de Dixon (1895) fournit un modèle qui explique la montée de la sève dans les grands arbres. Cette expérience est schématisée sur la figure 6.4.

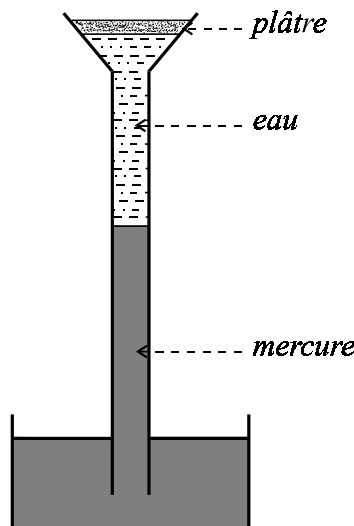


fig. 6.4 : Expérience de Dixon

La colonne d'eau est "collée" sur le plâtre et la colonne de mercure est "collée" sur la colonne d'eau. Comment ces colonnes sont-elles collées? Il suffit pour cela d'éviter toute bulle d'air; l'utilisation de tubes de petites sections facilite l'expérience. La colonne de mercure obtenue par Dixon atteignait 1 m. Ainsi, dans cette expérience, l'eau est sous tension, soumise à une pression négative  $P$  au niveau du plâtre. Dans la nature, il n'y a pas de mercure mais la colonne d'eau est beaucoup plus grande. L'utilisation du mercure très dense, permet d'augmenter le poids de la colonne à tirer sans augmenter exagérément sa longueur 1 m de mercure correspond à 13,6 m d'eau.

Le plâtre est assez poreux pour permettre l'évaporation de l'eau car dans le plâtre, l'eau circule dans ce que l'on peut considérer comme des vaisseaux capillaires et nous verrons que dans ce cas les forces de tension superficielles mises en jeu permettent de tenir le poids une colonne d'eau de plus de 100 m. De même nous verrons pourquoi la colonne d'eau ne se rompt pas (chapitre 8).

Dans les conditions de l'expérience décrite, Dixon observe que l'évaporation de l'eau "tire" le mercure qui monte progressivement dans le tube.

Cette expérience est semblable à la montée de la sève dans une plante. Le plâtre joue le rôle des feuilles tandis que la colonne d'eau représente les canaux où circule la sève dans le tronc des arbres. Cette circulation de la sève du sol jusqu'aux feuilles les plus hautes, est mise en évidence dans la nature au moyen de traceurs radioactifs.

Laissant à plus tard l'explication de la solidité mécanique de l'ensemble, nous voulons, ici, expliquer les raisons de la circulation de l'eau.

Le potentiel hydrique au niveau du plâtre est donné par 4.13 pour le liquide et 4.14 pour la vapeur :

$$\begin{aligned}\psi_L &= -RT [C] + \rho gz + P + \mu_L^0(T) \\ \psi_v &= k_B \frac{\rho}{m} T \ln \frac{p}{p_{sat}} + \rho gz + \mu_v^0(T)\end{aligned}$$

Nous considérons l'équilibre liquide-vapeur de l'eau pure étudié précédemment (chapitre 5). Dans ce cas  $[C] = 0$ . L'équilibre thermodynamique est obtenu pour  $P = p = p_{sat}$ . Dans ce cas  $\psi_L = \psi_v$ . On en déduit  $p_{sat} + \mu_L^0(T) = \mu_v^0(T)$ . On remplace  $\mu_L^0(T)$  par  $\mu_v^0(T) - p_{sat}$ . Dans l'expérience de Dixon, la condition d'évaporation s'écrit

$$\psi_v < \psi_L \Leftrightarrow k_B \frac{\rho}{m} T \ln \frac{p}{p_{sat}} < -RT [C] + P - p_{sat}$$

Avec un degré hygrométrique  $p/p_{sat} \sim 0,95$  et une température  $T \sim 300$  K, il vient  $k_B \frac{\rho}{m} T \ln \frac{p}{p_{sat}} \sim -7 \cdot 10^6$  Pa.  $P_0$  étant la pression atmosphérique normale, dans la nature, les relations  $p_{sat} < P_0 \simeq 10^5$  Pa  $\ll 7 \cdot 10^6$  Pa et  $RT [C] < 2 \cdot 10^5$  Pa  $\ll 7 \cdot 10^6$  Pa sont généralement satisfaites. On en déduit la condition d'évaporation sous la forme  $P > -7 \cdot 10^6$  Pa = -70 bar (70 atmosphères). Cette tension est celle que provoquerait une colonne d'eau de 700 m environ. L'aspiration provoquée par la transpiration foliaire est donc suffisante pour assurer la montée de la sève jusqu'au sommet d'arbres de plus de 100 m de hauteur.