

Chapitre 3

LES GAZ PARFAITS : EXEMPLES DE CALCULS DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Entropie de mélange. - Evolution adiabatique. - Autres évolutions réversibles et irréversibles.

*L'ensemble de ce chapitre doit être étudié à titre d'exercice. Les méthodes employées doivent être assimilées mais la connaissance des divers résultats propres à ce chapitre n'est pas exigée pour l'examen. Il est cependant recommandé de **savoir rapidement retrouver** les expressions des quantités mentionnées en caractères gras et de connaître les formules encadrées deux fois.*

Nous considérons n moles de gaz parfaits qui occupent le volume V à la pression P . La température est alors T . Rappelons diverses expressions déjà obtenues dans le cadre de la théorie cinétique des gaz :

$$\text{Loi des gaz parfaits : } PV = nRT$$

$$\text{Energie interne : } U = nC_v T$$

$$\text{Enthalpie : } H = nC_p T$$

$$\text{Relation de Mayer : } C_p - C_v = R$$

R est la constante des gaz parfaits, C_v et C_p sont les chaleurs spécifiques molaires à volume et pression constantes.

Deux autres formules, démontrées ci-dessous, méritent d'être mentionnées

$$\text{Entropie : } S = n \left(C_v \ln(T) + R \ln\left(\frac{V}{n}\right) + S^0 \right) \quad \text{avec } S^0 = \text{cte}$$

$$\text{Détente adiabatique} \quad PV^\gamma = \text{cte} \quad \text{avec } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

3.1 Entropie d'un gaz parfait

3.1.1 Expression de l'entropie

Considérons n moles de gaz parfait dont l'entropie est considérée comme une fonction de la température T et du volume V .

L'identité thermodynamique 2.5 s'écrit encore $dS = dU/T + PdV/T$ avec $U = nC_v T$ et $P = nRT/V$, d'où

$$dS = n \left(C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right)$$

Supposons que V reste constant : $dV = 0$. Dès lors, S est une fonction de T seulement dont on connaît la dérivée : $dS/dT = nC_v/T$. Rappelons que $\ln(T)$ est une primitive de $1/T$. On en déduit $S = nC_v \ln(T) + cte$. En fait nous considérons comme constant, cte , tout ce qui ne varie pas dans le problème étudié. Ainsi une fonction de V et n est ici une constante. Pour cette raison, nous écrivons la solution précédente sous la forme $S = nC_v \ln(T) + g(V, n)$ où g est une fonction inconnue de V et n .

Supposons maintenant que T reste constant : $dT = 0$. L'entropie est alors une fonction de V seulement dont la dérivée est $dS/dV = nR/V$ avec $S = nC_v \ln(T) + g(V, n)$. La température est maintenant une constante, il vient donc $dS/dV = dg/dV = nR/V$ ce qui donne $g = nR \ln(V) + cte'$.

De même que précédemment, cte' est peut-être une fonction de T et de N car ce sont des constantes dans le problème considéré. Mais nous savons que $g(V, N)$ n'est pas une fonction de T . L'entropie s'écrit donc $S = nC_v \ln(T) + nR \ln(V) + S_0(n)$ où la fonction $S_0(n)$ est une fonction de n seulement.

Utilisons maintenant la nature extensive de l'entropie pour déterminer $S_0(n)$. Considérons un nouveau système formé de $n' = \lambda n$ moles occupant le volume $V' = \lambda V$ à la même température, T que le système précédent.

Nous utilisons l'expression de l'entropie obtenue ci-dessus pour le nouveau système $S' = n' C_v \ln(T) + n' R \ln(V') + S_0(n') = \lambda n C_v \ln(T) + \lambda n R \ln(\lambda V) + S_0(\lambda n)$, cependant l'entropie est une grandeur extensive sa valeur pour le nouveau système est donc $S' = \lambda S$. On obtient l'expression de S' sous la forme $S' = \lambda S = \lambda (nC_v \ln(T) + nR \ln(V) + S_0(n))$. Nous en déduisons $\lambda n R \ln(\lambda V) + S_0(\lambda n) = \lambda n R \ln(V) + \lambda S_0(n)$, ce qui implique

$$\lambda n R \ln(\lambda) + S_0(\lambda n) = \lambda S_0(n).$$

Cette relation est une relation mathématique satisfaite quels que soient λ et n . Posons $\lambda = 1/n$. On trouve $-R \ln(n) + S_0(1) = \frac{1}{n} S_0(n)$ soit $S_0(n) = n S^0 - n R \ln(n)$ où $S_0(1)$ est une constante que nous notons S^0 . En reportant cette expression dans celle de S , il vient

$$S = n \left(C_v \ln(T) + R \ln\left(\frac{V}{n}\right) + S^0 \right) \quad (3.1)$$

V/n est le volume molaire tandis que S^0 est une constante qui peut dépendre de la nature du gaz mais reste sans grande signification car ce sont les variations d'entropie qui présentent un intérêt pratique dans la plupart des cas[†].

Remarquons que les arguments des fonctions logarithmes sont, ici, des grandeurs possédant une dimension physique. C'est, bien sur, un abus d'écriture qui conduit à cette situation. Pour l'éviter nous pourrions introduire un volume v^0 et une température T^0 (constantes ne dépendant que de la nature du gaz) tels que $S^0 = -C_v \ln T^0 - R \ln v^0$. L'entropie, S , s'écrirait alors sous la forme $S = n \left(C_v \ln\left(\frac{T}{T^0}\right) + R \ln\left(\frac{1}{n} \frac{V}{v^0}\right) \right)$.

On écrit également l'expression 3.1

$$S = N \left(s^0(T) - k_B \ln[C] \right) \quad (3.2)$$

où $[C] = n/V$ est la concentration molaire, tandis que N est le nombre de molécules. En posant $s^0(T) = k_B \ln[C_0]$, ce qui définit la constante $[C_0]$ (concentration dépendant de la température et de la nature du gaz), il vient

$$S = -N k_B \ln \frac{[C]}{[C_0]} \quad (3.3)$$

[†]Remarquons qu'à la limite $T \rightarrow 0$ l'entropie ne devient pas nulle. Le troisième principe est donc en défaut. Cela signifie que le gaz parfait est un modèle dont le domaine de pertinence est limité.

Une telle expression se déduit directement du modèle probabiliste introduit et des définitions posées. Elle est donc également valide pour tout ensemble de particules en nombre N , susceptibles de se répartir dans un volume V sous les hypothèses introduites au chapitre précédent. Cette expression s'applique en particulier au cas d'un soluté dilué dans un solvant.

3.1.2 Entropie de mélange

Dans chacun des deux compartiments, de même volume V , de la figure 3.1, nous disposons N moles de gaz parfaits à la même température, les gaz A et B . Remarquons que la loi des gaz parfaits implique l'égalité des pressions dans les deux compartiments. Une cloison mobile peut coulisser sans effort pour assurer le mélange des deux gaz ; les parois extérieures sont adiabatiques et indéformables si bien que l'énergie interne du système formé par l'ensemble des deux gaz reste constante.

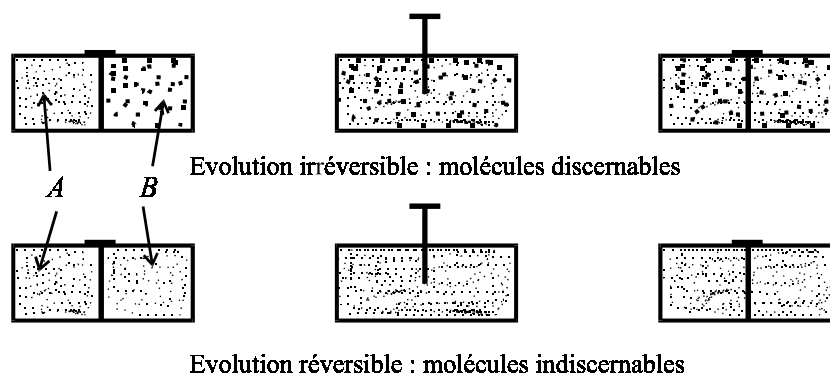


fig 3.1 : Entropie de mélange.

Initialement l'entropie est la somme des entropies des deux gaz contenus dans chacun des compartiments : $S_{Ini} = 2 \cdot n (C_v \ln(T) + R \ln(V/n)) + n (S_A^0 + S_B^0)$.

Pour le calcul de l'entropie finale nous devons distinguer deux cas suivant que les gaz sont différents ou non

1. Les deux gaz sont différents. Une fois le mélange effectué, chaque gaz occupe le volume $2V$. L'entropie est alors

$$S_{Fin} = n (C_v \ln(T) + R \ln(2V/n) + S_A^0) + n (C_v \ln(T) + R \ln(2V/n) + S_B^0).$$

La variation d'entropie est $S_{Fin} - S_{Ini} = 2nR \ln 2$. Il y a eu un accroissement d'entropie due au mélange des deux gaz. Cette entropie est appelé "entropie de mélange". Le processus de mélange étant irréversible, il n'est pas surprenant que l'entropie augmente.

2. Les deux gaz sont identiques. Dans ce cas, une fois le mélange effectué, il n'est pas possible de distinguer les molécules A des molécules B . Trier les molécules en fonction de leur compartiment d'origine n'a pas de sens. Faire coulisser la cloison pour séparer de nouveau le volume total en deux compartiment, restitue l'état initial. Le processus est ici réversible car les molécules des deux gaz sont **indiscernables***.

Lorsque le mélange est effectué, nous sommes en présence de $2n$ moles d'un seul gaz qui occupe le volume $2V$.

Dans ces conditions, $S_{Fin} = 2n (C_v \ln(T) + R \ln[(2V) / (2n)] + S^0)$ avec $S^0 = S_A^0 = S_B^0$. On vérifie que l'entropie n'a pas varié : $S_{Fin} - S_{Ini} = 0$.

*La façon de dénombrer les microétats qui conduit à la formule 2.1 doit être modifiée pour prendre en compte l'indiscernabilité des molécules. Cependant la formule elle-même n'est pas modifiée sensiblement.

3.2 Détentes et compressions réversibles

Nous considérons n moles de gaz parfaits dont la pression, la température et le volume évoluent respectivement de P_1 à P_2 , de T_1 à T_2 et de V_1 à V_2 . Nous supposons que les évolutions sont réversibles.

Dans ces conditions, lors d'une transformation élémentaire le travail reçu est $\delta W = -PdV$ et la chaleur $\delta Q = dU - \delta W = TdS$ où dS est la variation d'entropie. On peut en déduire diverses expressions : $\delta Q = dU + PdV = nC_v dT + PdV$ ou encore $\delta Q = dH - d(PV) + PdV = nC_p dT - PdV - VdP + PdV = nC_p dT - VdP$

$$\begin{aligned} \text{Travail élémentaire reçu :} & \quad \delta W = -PdV \\ \text{Chaleur élémentaire reçue :} & \quad \delta Q = nC_v dT + PdV = nC_p dT - VdP \\ \text{Variation d'énergie interne :} & \quad dU = nC_v dT \\ \text{Variation d'enthalpie :} & \quad dH = nC_p dT \\ \text{Variation d'entropie :} & \quad dS = \delta Q / T \end{aligned}$$

Evolutions isobare et isochore

Dans une évolution isobare la pression reste constante. La loi des gaz parfaits permet d'exprimer le volume en fonction de la température : $V = nRT / P$. Le travail reçu par n moles de gaz parfaits est donc $W = -P(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$

La chaleur reçue dans un évolution élémentaire est $\delta Q = nC_p dT$, la variation d'entropie est donc

$$\Delta S := S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT / T = nC_p \ln(T_2 / T_1) = nC_p \ln(V_2 / V_1).$$

Isobare	W	Q	ΔU	ΔS
$P = cte$	$-P(V_2 - V_1)$ $-nR(T_2 - T_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Dans une évolution isochore le volume reste constant. La pression dépend donc de la température : $P = nRT / V$. Le travail élémentaire reçu est $-PdV = 0$. La chaleur reçue est donc égale à la variation d'énergie interne :

$$\delta Q = dU = nC_v dT \Rightarrow Q = nC_v(T_2 - T_1).$$

La variation d'entropie est $\int_{T_1}^{T_2} nC_v dT / T = nC_v \ln(T_2 / T_1) = nC_v \ln(P_2 / P_1)$.

Isochore	W	$Q = \Delta U$	$\Delta U = Q$	ΔS
$V = cte$	0	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_v(T_2 - T_1)$	$nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$ $nC_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

En utilisant les résultats précédents, il est possible de calculer la variation d'entropie d'un système formé par n moles de gaz parfait lorsqu'il passe de l'état $\{P_1, V_1\}$ à l'état $\{P_2, V_2\}$. L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Considérons donc la transformation isobare $\{P_1, V_1\} \rightarrow \{P_1, V_2\}$ suivi de la transformation isochore $\{P_1, V_2\} \rightarrow \{P_2, V_2\}$.

Dans la première transformation la variation d'entropie est $\Delta S_1 = nC_p \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$. Lors de la seconde transformation on obtient $\Delta S_2 = nC_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$. En utilisant la relation de Mayer ($C_p = C_v + R$), on trouve

$\Delta S := \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_v \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_v \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ soit

$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$. La loi des gaz parfaits donne $\frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$. Il vient donc l'expression

$$\Delta S = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Ce qui est également le résultat calculé à partir de la relation 3.1.

Remarque. Les transformations réversibles d'un système isolé s'effectuent à entropie constante (elles sont "isentropiques"). Ici les systèmes considérés échangent du travail et de la chaleur avec l'extérieur. Ils ne sont pas isolés et ΔS n'est pas nul en général.

Evolution isotherme

La température est constante. Le système formé par n moles de gaz parfait passe de la pression P_1 à la pression P_2 , le volume varie de V_1 à V_2 de telle sorte que $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$.

Le travail reçu est $W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = \int_{V_1}^{V_2} (-nRT/V) \cdot dV = nRT \ln(V_1/V_2)$.

La température ne variant pas, l'énergie interne reste constante :

$dU = \delta W + \delta Q = 0$. La chaleur reçue est donc $Q = -W$.

La variation d'entropie s'écrit $dS = \delta Q/T$ d'où $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \delta Q/T = Q/T$ car T reste constant.

Nous résumons ces résultats dans le tableau ci-dessous.

Isotherme	$W = -Q$	$Q = -W$	ΔU	$\Delta S = Q/T$
$T = cte$				
$PV = nRT = cte$	$nRT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$	$nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	0	$nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Evolution adiabatique

Le système formé par n moles de gaz parfait évolue de façon réversible sans échanger de chaleur avec l'extérieur : $\delta Q = nC_v dT + PdV = 0$. En utilisant la loi des gaz parfaits, on trouve $nC_v d\left(\frac{PV}{nR}\right) + PdV = 0 \iff C_v (PdV + VdP) + R PdV = 0$. En utilisant la relation de Mayer, il vient $C_p PdV + C_v VdP = 0$

On pose la **définition de γ**

$$\boxed{\gamma := \frac{C_p}{C_v}}$$

Le coefficient γ est une caractéristique du gaz parfait considéré qui dépend de son atomicité.

La relation précédente et la relation de Mayer conduisent à l'expression $Cv = R/(\gamma - 1)$.

Avec ces notations, on trouve $\gamma PdV + VdP = 0$. Cette relation implique $\boxed{PV^\gamma = cte}$.

En astrophysique on préfère introduire la masse volumique $\rho = nM/V$ où M est la masse molaire. On écrit la loi de comportement adiabatique sous la forme $P = a\rho^\gamma$ (équation d'état des étoiles "polytropes").

On peut mettre la loi d'évolution précédente sous diverses formes en utilisant la loi des gaz parfaits. Ainsi en exprimant V en fonction de T et P (c'est à dire $V = nRT/P$) on trouve $P^{1-\gamma} T^\gamma = cte'$ ou encore $TV^{\gamma-1} = cte''$ (en utilisant la relation $P = nRT/V$).

La variation d'énergie interne dans une transformation élémentaire est $dU = nC_v dT = \delta W$ car, ici, $\delta Q = 0$.

Le travail reçu par le gaz est donc $W = nC_v(T_2 - T_1) = nR(T_2 - T_1)/(\gamma - 1)$. En utilisant la loi des gaz parfaits on trouve aussi $W = (P_2V_2 - P_1V_1)/(\gamma - 1)$

Nous résumons ces résultats dans le tableau ci-dessous.

Adiabatique	$W = \Delta U$	Q	$\Delta U = W$	ΔS
$\delta Q = 0$				
$PV^\gamma = cte$ $P^{1-\gamma}T^\gamma = cte'$ $TV^{\gamma-1} = cte''$ $P = a\rho^\gamma$	$n\frac{R}{\gamma-1}(T_2 - T_1)$ $\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma-1}$	0	$nC_v(T_2 - T_1)$ ou encore $\frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma-1}$	0

On considère parfois l'atmosphère terrestre comme adiabatique : P, V, T varient avec l'altitude mais satisfont les relations $PV = nRT$ et $PV^\gamma = cte$. Un tel modèle donne des indications qualitatives correctes (à grande échelle) tant que l'altitude n'excède pas quelques dizaines de kilomètres.

Dans le cas des gaz parfaits **les transformations adiabatiques réversibles sont isentropiques** ; cette propriété est satisfaite également **pour tout système thermodynamique** isolé ou non car dans le cas d'une transformation réversible $dS = \delta Q/T$ et par conséquent $\delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$.

3.3 Cycle de Carnot

Considérons un système formé d'un nombre donné de molécules d'un gaz parfait. Lors d'un cycle, le système reçoit la chaleur Q_1 d'une source froide et la chaleur Q_2 d'une source chaude tandis qu'il reçoit le travail W de l'extérieur. Ces diverses quantités peuvent être négatives ; si W est négatif, le système fournit $|W|$ au milieu extérieur, c'est un moteur.

Nous supposons en outre que ce système décrit un cycle réversible formé, dans un diagramme de Clapeyron, par deux isothermes et deux adiabatiques comme nous le représentons sur la figure 3.2. Un tel cycle est un cycle de Carnot.

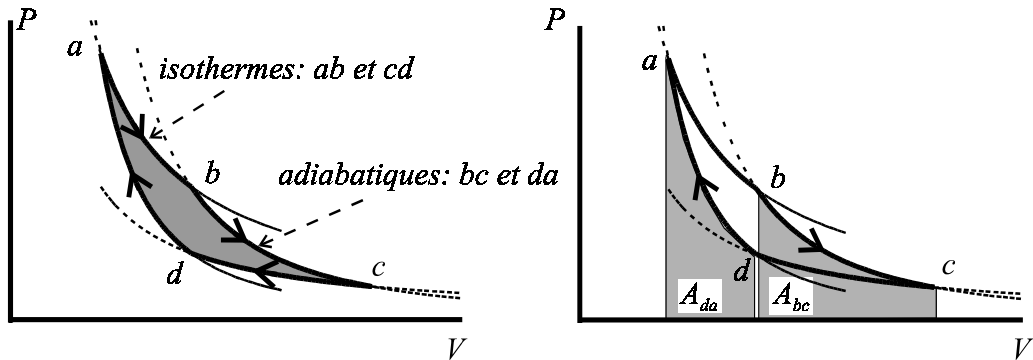


fig. 3.2 : Cycle de Carnot moteur.

En un point donné du plan V - P , le point b par exemple, passent une isotherme ($PV = P_bV_b = cte$) et une adiabatique ($PV^\gamma = P_bV_b^\gamma = cte'$) ; toutes deux ont des pentes négatives

mais en comparant leur dérivée au point b , on vérifie aisément que l'adiabatique est plus rapidement décroissante que l'isotherme (sur la première figure 3.2, bc est une portion d'adiabatique et ab une portion d'isotherme).

Le travail reçu par le système lorsqu'il décrit da est $W_{da} = \int_{V_a}^{V_a} -PdV$ par contre le travail fourni à l'extérieur est $-W_{da} = \int_{V_a}^{V_a} PdV$. Ce travail est $-|A_{da}|$ où l'aire $|A_{da}|$ est représentée sur la seconde figure 3.2. Lorsque le système décrit bc , le travail fourni est $-W_{bc} = |A_{bc}|$. Remarquons que les travaux $-W_{da}$ et $-W_{bc}$ sont de signe contraires. En considérant également les travaux fournis par le système lorsqu'il parcourt ab et cd , on trouve que le travail total fourni par le système à l'extérieur est A , aire (algébrique) grise de la première figure 3.2.

En règle générale, si le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, il est moteur. L'aire algébrique, A est alors positive, ce qui est le cas ici.

Sur chaque portion de cycle, les valeurs numériques se calculent explicitement au moyen des formules de la section précédente

3.4 Exemples de détente irréversibles

Considérons deux types de détente adiabatique irréversible d'un gaz quelconque, la détente de Joule Gay-Lussac (fig. 3.3) et celle de Joule Thomson (fig. 3.4).

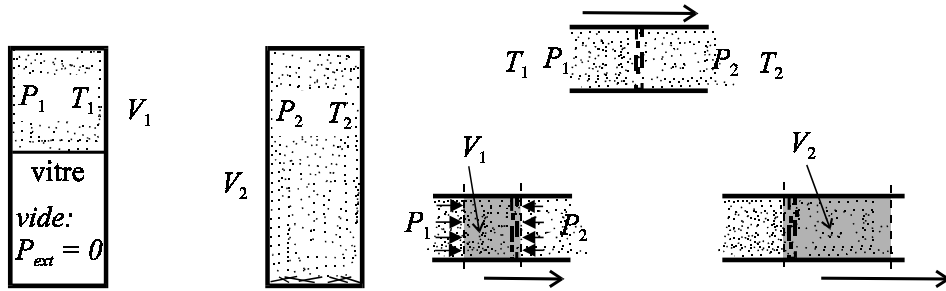


fig. 3.3 : Joule G-L, $\Delta U = 0$.

fig. 3.4 : Joule Thomson, $\Delta H = 0$.

Détente de Joule Gay-Lussac

Dans la première expérience la vitre est brisée et la détente se produit dans le vide ($P_{ext} = 0$). Le travail reçu par le gaz est $W = -P_{ext} \cdot \Delta V = 0$. La détente est adiabatique, $Q = 0$. L'énergie interne du gaz ne varie donc pas $\Delta U = W + Q = 0$. Par conséquent, dans la détente de Joule Gay-Lussac la température d'un gaz parfait ne varie pas[†] car "l'énergie interne, U , d'un gaz parfait ne dépend que de sa température" (première loi de Joule); en effet $U = nC_vT$.

L'irréversibilité de la détente se traduit par un accroissement de l'entropie donné par la relation 3.1.

Détente de Joule Thomson

Dans la seconde expérience, la détente se produit au travers d'un bouchon poreux ou d'un étranglement.

Isolons par la pensée une mole de gaz, située initialement dans le volume V_1 représenté sur la figure 3.4. Cette mole constitue le système considéré. On peut imaginer de remplacer le gaz extérieur par des pistons qui exercent les mêmes pressions sur le système.

Lorsque le gaz qui constitue le système est passé totalement à travers le bouchon poreux, le travail fourni par le piston de gauche est

[†]La détente de gaz réels s'accompagne d'une petite variation de température.

$$W_1 = \int_{V_1}^0 -P_1 dV = -P_1 \cdot (0 - V_1) = P_1 V_1.$$

De même le piston de droite fournit le travail $-P_2 \cdot (V_2 - 0)$ ainsi le travail total reçu par le gaz est $W = P_1 V_1 - P_2 V_2$, les parois étant adiabatiques ($Q = 0$), la variation d'énergie interne du système s'écrit $U_2 - U_1 = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$, ce qui implique

$$H_2 := U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 := H_1.$$

L'enthalpie ne varie pas. La température d'un gaz parfait ne varie donc pas dans une détente de Joule-Thomson[†] car "l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température" (deuxième loi de Joule); en effet $H = nC_p T$. L'irréversibilité se traduit ici encore par un accroissement d'entropie donné par la relation 3.1.

[†]La détente de gaz réels s'accompagne d'une petite variation de température.

Chapitre 4

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

Où l'on définit l'énergie libre et l'enthalpie libre afin de caractériser le sens des évolutions spontanées et les conditions générales des équilibres thermodynamiques. - Les potentiels chimique et hydrique, leur rôle dans la migration des constituants des solutions biologiques. - Le facteur de Boltzmann. - La règle des phases.

C'est avec le souci d'être complet que nous donnons les démonstrations des diverses propriétés énoncées, mais de façon pratique, il convient essentiellement d'assimiler les définitions et les formules encadrées deux fois.

4.1 Energie libre et enthalpie libre

4.1.1 Définitions

L'énergie libre et l'enthalpie libre sont des fonctions d'état que l'on nomme encore "**potentiels thermodynamiques**". Donnons en la définition, nous verrons ensuite leur intérêt. Considérons un système d'énergie interne U . Dans U nous incluons toutes les formes d'énergie : mécanique, thermique, chimique, etc. Le système est à la température T , son enthalpie est H et son entropie S . On pose en définition

$$\begin{aligned} \text{Energie libre : } & \boxed{F := U - TS} \\ \text{Enthalpie libre : } & \boxed{G := H - TS} \end{aligned} \tag{4.1}$$

4.1.2 Evolutions et équilibres à température constante

Considérons un système Σ quelconque, en équilibre thermodynamique avec un réservoir thermique, R , à la température T_0 . Ce système est susceptible d'échanger du travail avec un réservoir de travail E^\dagger .

[†]L'ensemble constituerait une machine monotherme si Σ décrivait un cycle, ce que nous ne supposons pas.

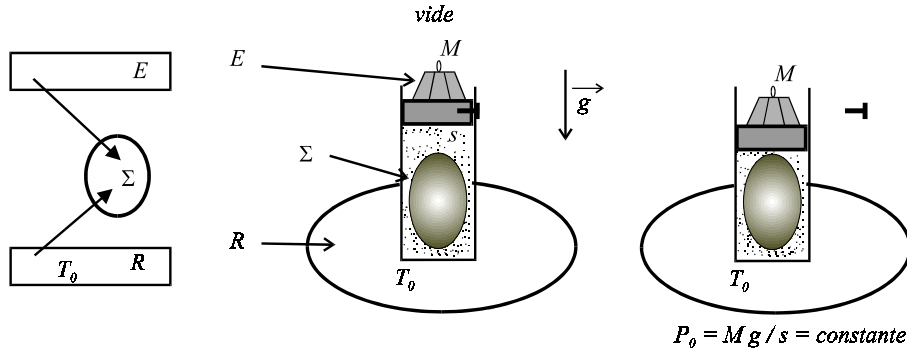


fig. 4.1 : Evolutions à température constante

Le système Σ peut être très complexe. Il peut être constitué de sous systèmes mécaniques, chimiques et biologiques. Il peut même comprendre un physicien et tout ce qui est nécessaire à sa survie!

De façon courante, le système est le dispositif expérimental étudié; son environnement (l'atmosphère et la Terre) constitue le réservoir thermique; quelques mécaniques convenablement choisies forment le réservoir de travail, des ressorts ou encore des masses dans le champ de pesanteur terrestre par exemple.

On rompt l'équilibre. Dans ces conditions des corps se mettent en mouvement, des réactions chimiques se produisent, bref le système évolue vers un nouvel équilibre à la même température T_0 , fixée par le réservoir thermique, R . **Nous ne supposons pas que l'évolution est réversible.**

Le système Σ voit son entropie varier de ΔS et son énergie varier de $\Delta U = Q + W$ où Q est la quantité de chaleur reçue de R † tandis que W est le travail reçu de E .

Le système $\{\Sigma, R, E\}$ est isolé; son entropie croît (ou reste constante si l'évolution est réversible). La chaleur reçue par R † est $-Q = -\Delta U + W$. Sa variation d'entropie est $\Delta S_R = -Q/T_0$ (cf. équ. 2.7). La variation d'entropie de E est nulle (cf. équ. 2.4). On en déduit $\Delta S + \Delta S_R \geq 0$ soit $\Delta S - \Delta U/T_0 + W/T_0 \geq 0$, ce que l'on écrit sous la forme

$$\boxed{Q - T_0 \Delta S := \Delta U - W - T_0 \Delta S \leq 0} \quad (4.2)$$

Les développements qui suivent sont des applications de cette relation dans diverses situations.

Le système est isolé :

Pour un système isolé, $Q = W = 0 = \Delta U$. Dans ce cas la relation 4.2 s'écrit $\Delta F := -T_0 \Delta S \leq 0$ où ΔF est la variation d'énergie libre de Σ ; on retrouve l'expression du second principe ($\Delta S \geq 0$).

Le travail, W , est nul :

Supposons que le système ne reçoive pas de travail : $W = 0$ (voir la seconde figure 4.1). Dans ces conditions l'évolution du système est caractérisée par la relation

$$\Delta U - T_0 \Delta S := \boxed{\Delta F \leq 0} \quad (4.3)$$

A température constante, s'il n'échange aucun travail avec l'extérieur, le système évolue spontanément de telle sorte que son énergie libre, F , diminue.

†Attention aux signes : ne pas confondre "reçu de ..." et "reçu par ...".

†Attention aux signes : ne pas confondre "reçu de ..." et "reçu par ...".

Le nouvel équilibre est atteint lorsque F a atteint un minimum compatible avec les contraintes imposées.

Exemple. Supposons que Σ soit un système purement mécanique ; sa température T_0 et son entropie sont des constantes. Son énergie U est la somme d'une énergie potentielle (macroscopique) E_p , d'une énergie cinétique (macroscopique) E_c et d'une énergie thermique constante, U_{th} , liée à l'agitation thermique moléculaire à la température T_0 . L'inégalité 4.3 s'écrit alors $\Delta F = \Delta E_p + \Delta E_c \leq 0$ ou encore $\Delta E_p \leq -\Delta E_c$. Dans les états d'équilibre les masses (macroscopiques) sont immobiles et $E_c = 0$. On rompt cet équilibre sans apporter d'énergie (en coupant un fil, en ouvrant une paroi, etc...). La variation d'énergie cinétique est alors $\Delta E_c := E_c - 0$ où E_c est l'énergie cinétique acquise dans l'évolution. Une énergie cinétique n'est jamais négative, on en déduit $\Delta E_p \leq -\Delta E_c \leq 0$. L'évolution spontanée se produit donc de telle sorte que l'énergie potentielle diminue. On retrouve ici les lois de la dynamique comme cas particulier des lois de la thermodynamique.

La pression extérieure P_{ext} est constante

Certaines expériences se déroulent à température constante, T_0 , et à pression extérieure constante, $P_{ext} = cte$ (voir la dernière figure 4.1). Il en va ainsi pour la plupart des expériences de chimie ou encore des échanges cellulaires en biologie. Le plus souvent, il n'y a ni masse ni piston qui maintiennent la pression constante ; c'est la pression atmosphérique qui agit et de même, il n'y a aucun thermostat qui maintienne la température constante. On suppose seulement que les énergies mises en jeu ne modifient pas sensiblement la température de l'environnement de l'expérience (le laboratoire, l'atmosphère, la Terre), celui-ci joue alors le rôle d'un thermostat.

Lorsque la pression extérieure est à l'origine des seules forces susceptibles de fournir du travail au système, il vient $W = -P_{ext} \Delta V$. La relation 4.2 s'écrit $\Delta U + P_{ext} \Delta V - T_0 \Delta S \leq 0$ avec $\Delta U + P_{ext} \Delta V := (U_2 + P_{ext} V_2) - (U_1 + P_{ext} V_1)$. Si, dans les états initial et final, le système est en équilibre avec l'extérieur à la pression $P_0 = P_{ext}$ on obtient $\Delta U + P_{ext} \Delta V = \Delta H$ où H est l'enthalpie du système. On en déduit la relation

$$\Delta H - T_0 \Delta S := \boxed{\Delta G \leq 0} \quad (4.4)$$

A température et pression constante, le système évolue spontanément de telle sorte que son enthalpie libre, G , diminue. Le nouvel équilibre est atteint lorsque G a atteint un minimum compatible avec les contraintes imposées.

Remarque : Lorsque la pression n'est pas uniforme dans le système, celui-ci est considéré comme la réunion de volumes élémentaires, très petits, où règne une pression uniforme qui varie d'un petit volume à l'autre. L'enthalpie et l'enthalpie libre sont alors la somme des quantités correspondantes de chacun des petits volumes. Dans un tel cas, la relation 4.4 reste valide si la répartition des pressions est la même dans l'état initial et dans l'état final.

Remarquons que les résultats obtenus à partir de la relation 4.2 sont très généraux ; ils ne supposent pas que l'évolution soit réversible.

4.2 Application à la migrations des espèces

Le terme "espèce" chimique désigne aussi bien une sorte de molécule, de ion, d'atome voire des électrons. Dans une solution, les molécules de solvant, les molécules et les ions qui constituent le soluté sont autant d'espèces différentes.

Considérons un système Σ en équilibre thermodynamique à la température T , sous la pression P_0 . Ce système est constitué de plusieurs phases homogènes dont chacune

est la solution d'un soluté dans un solvant. Dans chacune des phases le soluté est éventuellement un mélange de diverses espèces chimiques. Les diverses phases sont séparées par des cloisons (réelles ou imaginées dans un but heuristique) perméables à certaines molécules. Un tel système est très général. Il décrit aussi bien une casserole d'eau en ébullition, un saumon dans l'estuaire de la Loire, une bactérie dans une mare ou un globule dans le plasma sanguin.

Pour fixer les idées considérons le système décrit par la figure ci-dessous. En réalité nous incluons le champ de pesanteur dans le système afin de considérer l'énergie potentielle de pesanteur comme une énergie interne au système.

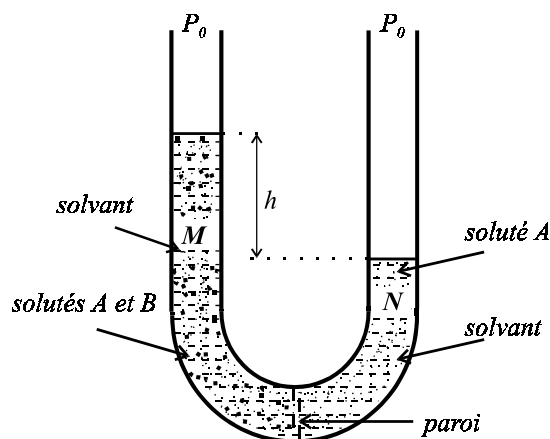


fig. 4.2 : Paroi semi perméable.

Dans la branche de gauche, M , du tube en U, deux espèces différentes, A et B , constituent le soluté tandis que dans la branche de droite, N , seul le soluté A est présent. La paroi qui sépare les deux branches du tube laisse passer les molécules de solvant et les particules de soluté A . Celles-ci peuvent être des molécules ou des ions. Une telle paroi est une paroi "**semi perméable**" ou "**hémiperméable**". Les particules de soluté B ne peuvent se déplacer qu'à l'intérieur de la branche de gauche.

Si la situation n'est pas une situation d'équilibre, les diverses espèces qui le peuvent, se déplacent afin de réaliser les conditions de l'équilibre.

On distingue deux types de migrations.

1. La migration du solvant donne naissance à la "**pression osmotique**" que nous étudions dans le chapitre 6.

2. La migration des particules de soluté intervient dans de nombreux mécanismes physiques, chimiques et biologiques : les échanges à travers la paroi d'une cellule, les piles électrochimiques et les piles de concentration par exemple. Nous étudions ce type de migrations dans le chapitre 7.

Soit x , la concentration molaire de A dans la branche de droite, et h , la dénivelée entre les niveaux des deux branches. Nous supposons, que nous connaissons la quantité des solutés A et B , le volume total de solution ainsi que la section droite du tube en U. Nous admettons pour simplifier que le volume de la solution est indépendant des concentrations en soluté.

Si l'état initial n'est pas un état d'équilibre, x et h peuvent varier indépendamment l'un de l'autre pour réaliser l'équilibre. Dans ces conditions, la température et la pression extérieure étant fixées, l'état du système est complètement déterminé par la connaissance de x et h . L'énergie libre, F , est donc une fonction de x et h .

Le système considéré ne reçoit aucun travail. En effet, le volume de solution étant constant il vient $-P_{ext} dV = 0$. Dans ces conditions l'équilibre est atteint pour les valeurs $x = x_e$ et $h = h_e$ telles que F soit minimal, ce qui implique

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial F}{\partial h} = 0 \quad \text{pour } x = x_e \text{ et } h = h_e. \quad (4.5)$$

Si l'on sait exprimer F explicitement en fonction de x et h , les équations précédentes permettent de déterminer l'équilibre.

Il est possible que l'on sache exprimer seulement les variations de F . Dans ce cas, nous considérons que le système est dans un état initial correspondant aux valeurs x et h . Nous imaginons qu'il subit une évolution virtuelle, compatible avec les contraintes imposées et nous calculons la variation dF correspondante. La relation $dF = 0$ fournit une équation qui admet pour solution $x = x_e$ et $h = h_e$. On dit que "***F est stationnaire dans les conditions de l'équilibre***". Une seconde évolution virtuelle, différente de la précédente, fournit une seconde équation, indépendante de la précédente le cas échéant. On peut alors déterminer l'équilibre, c'est à dire x_e et h_e .

Cette méthode permet de déterminer les équilibres cependant l'introduction du potentiel chimique et du potentiel hydrique permettant de simplifier la compréhension des phénomènes nous allons leur consacrer la section suivante.

4.3 Les potentiels chimiques, le potentiel hydrique

4.3.1 Définition et expression du potentiel chimique

Etant donnée une phase à la pression P et à la température T , son enthalpie libre est une fonction de P , de T et du nombre de molécules N_k de ses divers constituants :

$$G = G(P, T, N_k)$$

Multiplions le nombre de moles par λ . L'enthalpie libre étant une grandeur extensive elle est également multipliée par λ . On en déduit

$$G(P, T, \lambda N_k) = \lambda G(P, T, N_k)$$

Cette relation implique[†]

$$\boxed{G(P, T, N_k) = \sum_k \mu_k(P, T) N_k \quad \text{avec} \quad \mu_k = \frac{\partial G}{\partial N_k}} \quad (4.6)$$

μ_k est le "***potentiel chimique***" de l'espèce n° k dans la phase considérée.

Pour calculer μ_k , nous considérons la définition de G :

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (4.7)$$

L'énergie U est la somme des énergies des divers constituants :

$$U = \sum_k u_k N_k \quad \text{avec} \quad u_k = (u_{ch} + u_{es} + u_{pes} + u_s + u_{th} + \dots)_k$$

[†]En dérivant par rapport à λ les deux membres de l'équation précédente on obtient $G(P, T, N_k) = \sum_j N_j \times \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{(P, T, \lambda N_k)}$. Cette relation est satisfaite quel que soit λ , en particulier pour $\lambda = 0$:

$G(P, T, N_k) = \sum_j \mu_j(P, T) N_j$ avec $\mu_j(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{(P, T, 0)}$. En dérivant par rapport à N_m on obtient $\left(\frac{\partial G}{\partial N_m} \right)_{(P, T, N_k)} = \mu_m$.

où u_k est l'énergie moléculaire de l'espèce $n^\circ k$ dans la phase considérée; c'est-à-dire la somme des diverses formes d'énergie[‡] : énergie de liaisons chimiques (u_{ch}), énergie potentielle électrostatique si l'espèce considérée est un ion soumis à un champ électrique (u_{es}), énergie potentielle de pesanteur (u_{pes}), énergie d'interaction avec les molécules environnantes (u_s), énergie d'agitation thermique (u_{th}) etc.

Pour des ions de charge q_k dans le potentiel électrostatique Φ , il vient $u_{es} = q_k \Phi$

- La somme des deux premiers termes représente ce que l'on appelle le "potentiel électrochimique".

- Pour des molécules (ou des ions) de masse effective m_k , dont la position est repérée par la cote z selon un axe vertical, orienté vers le haut il vient : $u_{pes} = m_k g z$ où $g = |g|$ est l'accélération de la pesanteur ($g \simeq 9,81 \text{ m s}^{-2}$ sur Terre), tandis que $m_k g$ est la différence entre le poids de la particule considérée et la poussée d'Archimède qu'elle subit (la poussée d'Archimède n'est pas négligeable lorsqu'on considère des macromolécules ou des virus en suspension).

- Le volume V est une fonction extensive de P, T et N_k . On en déduit $V = \sum_k v_k(P, T) N_k$ où $v_k = \frac{\partial V}{\partial N_k}$ est le **volume molaire** de l'espèce $n^\circ k$ dans la phase considérée. Bien que ce ne soit pas toujours une très bonne approximation, nous admettons que le volume d'une solution est indépendant de la concentration en soluté; dans ces conditions $v_k = 0$ pour les espèces du soluté. Cependant ce n'est pas le cas pour le solvant. Pour un gaz assimilé à un gaz parfait, il vient $v_k = k_B T / P$ et $P v_k = k_B T$. Que l'on considère un gaz ou un soluté, $P v_k$ est uniforme dans tout le volume accessible.

- L'entropie S est une fonction extensive de P, T et N_k . On en déduit $S = \sum_k s_k(P, T) N_k$ où s_k est l'entropie moléculaire de l'espèce $n^\circ k$ dans la phase considérée.

Le potentiel chimique s'écrit donc sous la forme

$$\mu_k = -T s_k + m_k g z + q_k \Phi + P v_k + \mu_k^\chi \quad (4.8)$$

avec $\mu_k^\chi = u_{ch} + u_0$ où $u_0 = u_s + u_{th} + \dots$ est une quantité uniforme dans chaque phase du volume accessible à l'espèce considérée.

Potentiel chimique des solutés dilués et des gaz parfaits

L'entropie moléculaire s_k se calcule aisément dans le cas où l'espèce $n^\circ k$ est diluée : gaz occupant le volume V ou solvant dans un soluté de volume V . On obtient $s_k = -k_B \ln [C_k] + k_B s_k^1$ où $[C_k] = n_k / V$ est la concentration molaire de l'espèce tandis que s_k^1 est une fonction de T , uniforme dans chaque phase du volume accessible à l'espèce considérée. En assimilant les gaz à des gaz parfaits, on peut exprimer $[C_k]$ en fonction de la pression partielle, p_k de l'espèce $n^\circ k$: $[C_k] = \frac{p_k}{k_B T}$, ce qui conduit à l'expression

$$s_k = -k_B \ln p_k + k_B s_k^0 \quad \text{où } s_k^0 \text{ présente des propriétés similaires à celles de } s_k^1.$$

Le potentiel chimique de l'espèce $n^\circ k$ se met donc sous la forme $\mu_k = k_B T \ln [C_k] + m_k g z + q_k \Phi + \mu_k^\chi$, où les constantes comme u_0 et $k_B s_k^1$ ont été incluses dans μ_k^χ , tandis que nous avons posé $P v_k = 0$. L'expression $\ln [C_k]$ constitue un

[‡]Dans de nombreux ouvrages (chimie) l'énergie interne, U , est seulement l'énergie des liaisons chimiques à laquelle on ajoute l'énergie thermique. L'énergie potentielle électrostatique et l'énergie de pesanteurs sont comptées en plus.

Le potentiel chimique est alors défini comme $\mu_\chi = u_{ch} + u_s + u_{th}$.

La définition de l'énergie interne que nous utilisons ici, et par conséquent celles de G et μ , est plus large dans la mesure où sont comptées toutes les formes d'énergie.

[†]La démonstration est identique à celle de la relation 4.6.

abus d'écriture dans la mesure où $[C_k]$ est un nombre dimensionné (homogène à l'inverse d'un volume). Nous modifions encore une fois μ_k^χ et nous posons

$$\mu_k = k_B T \ln \left([C_k] \frac{M}{\rho} \right) + m_k g z + q_k \Phi + \mu_k^\chi \quad (4.9)$$

où M est la masse molaire du solvant et ρ sa masse volumique.

[[Démonstration de la relation $s_k = -k_B T \ln [C_k] + k_B s_k^0$: hors programme.

Considérons une phase de volume V contenant N particules de l'espèce $n^\circ k$ (nous abandonnons l'indice k qui est sous-entendu). Supposons que les quantités u_{ch} , u_{es} , u_{pes} soient fixées pour chacune des particules. Dans une solution, la température étant uniforme, le solvant étant incompressible, et pratiquement homogène ; u_s ne dépend pas de la position du petit volume considéré. Sa valeur est uniforme dans tout le volume de la solution. La situation est la même dans un gaz parfait car $u_s = 0$ dans ce cas.

Supposons que nous ayons distribué spatialement N particules entre les V/τ cellules élémentaires de volume τ . Pour obtenir un microétat il faut encore répartir l'énergie, U , entre les N particules et pour chaque particule, entre ses degrés de liberté. Mais toutes les énergies sont déjà fixées pour chaque molécule sauf u_{th} . Supposons que l'énergie $U_{th} = \sum u_{th}$ (somme étendue à toutes les molécules) soit fixée. La répartition de U_{th} étant indépendante de la position des particules, nous pouvons utiliser l'expression 2.1 sous la forme $\Omega_{U_{th}} = \varphi(U_{th}, N) \cdot (V)^N$ où $\Omega_{U_{th}}$ est le nombre de microétats accessibles au soluté. On peut considérer que le soluté constitue un système isolé. Cette hypothèse fixe l'énergie totale mais ne fixe pas U_{th} car le solvant existe, ainsi que espèces dissoutes. C'est donc entre toutes ces molécules et pas seulement entre celles de l'espèce $n^\circ k$ que se répartit l'énergie thermique totale. Notons $N(U)dU$ le nombre de possibilités qu'ont les espèces $n^\circ k$ de disposer d'une énergie thermique comprise entre U et $U+dU$. Le nombre de configurations accessibles à l'espèce $n^\circ k$ est donc

$\Omega = \int \Omega_U N(U) dU = \Phi(T, N) \cdot (V)^N$ où $\Phi(T, N)$ est fonction de la température car l'énergie totale à distribuer dépend de la température. On en déduit $S = k_B \ln \Omega = k_B N \ln V + \ln \Phi$. En utilisant la nature extensive de l'entropie, une démonstration similaire à celle qui conduit à la relation 3.2 donne $S = -k_B N \ln [C] + k_B N s^1(T)$.

Il peut arriver que le système ait une extension verticale importante, si bien que u_{pes} dépende de la position de la molécule. Dans ce cas on décompose V en volumes ΔV , assez petits pour que les hypothèses posées soient valides. L'entropie ΔS étant une fonction d'état, son expression est donnée par la formule obtenue. On en déduit s , entropie moléculaire sous la forme

$$s = -k_B \ln ([C]) + k_B s^1(T) \quad (4.10)$$

Remarquons que s dépend de la position de la molécule considérée si $[C]$ en dépend.]

Potentiel chimique de l'eau

Etudier et décrire la circulation de l'eau dans la nature est essentiel en biologie. L'eau circule dans la Terre, dans les végétaux, dans l'atmosphère, elle s'évapore à la surface des feuilles et des mers, elle se condense et retourne à la Terre quand il pleut. Dans la nature, les solutions biologiques sont des solutions aqueuses. Il est donc important d'étudier le potentiel chimique, μ_w , du solvant. En biologie, on définit le "**potentiel hydrique**", ψ : $\psi = \mu_w \times \frac{\rho}{m}$ où m est la masse moléculaire de l'eau et ρ sa masse volumique ($\frac{m}{\rho}$ est le volume moléculaire de l'eau liquide dans les conditions considérées).

Pour évaluer μ_w nous utilisons l'expression 4.8 ci-dessus. La molécule d'eau étant neutre, nous ne tenons pas compte d'une énergie potentiel électrique. Nous notons s et v

l'entropie et le volume moléculaire ; la masse d'une molécule d'eau est notée m :

$$\mu_w = -Ts + mgz + Pv + \mu_{eau}^x$$

où P est la pression et T la température. Nous nous limitons ici au cas de milieux dilués. Dans ce cas, l'environnement des molécules d'eau dans une solution est constitué par les autres molécules d'eau, tandis que dans la vapeur d'eau les interactions entre molécules sont négligées (assimilation à un gaz parfait). Pour ces raisons nous remplaçons la notation μ_{eau}^x par $\mu^0(T)$, désignant ainsi une constante, uniforme dans chacun des phases accessibles à la molécule d'eau.

Le calcul de s conduit à l'expression $s = R(m/\rho)[C] + s_0$ où R est la constante des gaz parfaits et $[C]$ la concentration en soluté, $[C] = \sum_k [C_k]$, tandis que s_0 est une constante, dépendant de T , uniforme dans chacune des phases accessibles à la molécule d'eau.

Le potentiel chimique s'écrit donc sous la forme

$$\mu_w = -RT \frac{m}{\rho} [C] + mgz + Pv + \mu^0(T)$$

[[Démonstration de la relation $s = R \frac{m}{\rho} [C] + s_0$: hors programme.

Considérons un soluté de N_s molécules identiques dans un solvant de N_w molécules d'eau. Posons $N = N_s + N_w$ et supposons la relation $N_w \gg N_s$. Pour comprendre l'origine de s sans chercher à le calculer en toute généralité, supposons que les molécules de solvant et de soluté ont les mêmes propriétés sauf pour un détail quelconque, sans importance physique, qui permet néanmoins de les distinguer. Soit Ω_0 le nombre de configurations qui seraient accessibles si les molécules n'étaient pas distinguables. Dans chacune de ces configuration, il faut choisir parmi les N molécules présentes, N_s molécules dont nous dirons que ce sont des molécules de solvant. C'est faisable de $C_N^{N_s}$ manières différentes avec $C_N^{N_s} = \frac{N!}{N_s!(N-N_s)!} = \frac{N!}{N_s!N_w!}$. Le

nombre de configurations est donc $\Omega = \frac{N!}{N_s!N_w!} \times \Omega_0$. Pour calculer l'entropie nous utilisons la formule de Stirling : $\ln n! = \left(n + \frac{1}{2}\right) \ln n + \frac{1}{2} \ln(2\pi) + \frac{\alpha}{n}$ avec $\alpha < 0, 1$. A l'échelle macroscopique, avec $n \gtrsim 10^{23}$, il vient $S = k_B \ln \Omega \simeq k_B (\ln \Omega_0 + N \ln N - N_s \ln N_s - N_w \ln N_w) = k_B \left(\ln \Omega_0 + N_s \ln \frac{N}{N_s} + N_w \ln \frac{N}{N_w} \right)$. Le terme $S_{mel} = k_B \left(N_s \ln \frac{N}{N_s} + N_w \ln \frac{N}{N_w} \right)$ est l'entropie de mélange. Dans le cas $N_s = N_w$ il vient $S_{mel} = k_B N \ln 2$. C'est le terme que nous avons déjà obtenu page 29 en étudiant, dans les mêmes conditions, le mélange de deux gaz.

Utilisons la relation $N_s \ll N$, il vient

$$\begin{aligned} S_{mel} &= k_B \left(-N_s \ln \frac{N_s}{N} - N_w \ln \frac{N_w}{N} \right) = k_B \left(-N_s \ln \frac{N_s}{N} - N_w \ln \left(1 - \frac{N_s}{N} \right) \right) \\ &\simeq k_B \left(-N_s \ln \frac{N_s}{N} + N_w \frac{N_s}{N} \right) = -k_B N_s \ln \left(\frac{N_s}{V} \frac{V}{N} \right) + k_B N_w \frac{N_s}{V} \times \frac{V}{N} \end{aligned}$$

où V est le volume de la solution et $\frac{V}{N} \simeq \frac{m}{\rho}$, le volume moléculaire du solvant. Avec $\frac{N_s}{V} = N_{Av} [C_s]$, on obtient

$$S_{mel} = -k_B N_s \ln [C_s] - k_B N_s \ln \frac{M}{\rho} + N_w k_B \frac{M}{\rho} [C_s] \quad (4.11)$$

où M est la masse molaire de l'eau. Le premier terme s'écrit $N_s s$ où le terme s est le premier terme dans l'expression de s_k , page 40 tandis que $-k_B \ln \frac{M}{\rho}$ est inclus dans la constante $k_B s_k^1$.

Le dernier terme de l'expression S_{mel} s'écrit sous la forme $N_w \times R \frac{m}{\rho} [C_s]$, ce qui démontre l'expression cherchée.]]

4.3.2 Potentiels chimiques et hydriques : formulaire

Rappelons que dans ce chapitre il convient d'avoir assimilé les définitions et le sens des formules encadrées deux fois. Dans ce qui précède on compte déjà quelques formules de cette sorte. Nous en complétons ici la liste en résumant ici les autres résultats importants.

Dans une solution aqueuse diluée, **le potentiel chimique de l'espèce $n^{\circ}k$ du soluté** est

$$\mu_k = k_B T \ln \left([C_k] \frac{M}{\rho} \right) + m_k g z + q_k \Phi + \mu_k^\chi \quad (4.12)$$

μ_k s'exprime en joules

T :	Température en K	$\frac{M}{\rho}$: volume molaire du solvant en m^3 m_k : masse moléculaire de l'espèce q_k : charge électrique de l'espèce $N.B.$ μ_k^χ est uniforme dans chaque phase
$[C_k]$:	concentration en $\text{mol m}^{-3} \sim \text{m}^{-3}$	
$m_k g z$:	énergie potentielle de pesanteur	
$q_k \Phi$:	énergie potentielle électrique	
μ_k^χ :	potentiel chimique proprement dit.	

Dans la même solution aqueuse diluée, **le potentiel hydrique de l'eau liquide** est

$$\psi = \mu_w \times \frac{\rho}{m} = -RT [C] + \rho g z + P + \mu_L^0(T) \quad (4.13)$$

ψ s'exprime en pascals.

T :	Température	$[C] = \sum_k [C_k]$ $\rho \simeq$ masse volumique de l'eau liquide
P :	pression	
$\mu_L^0(T)$:	uniforme dans chaque phase	

Au dessus de la solution précédente, **le potentiel hydrique de la vapeur d'eau** est

$$\psi = \mu_w \times \frac{\rho}{m} = k_B \frac{\rho}{m} T \ln \frac{p}{p_{sat}} + \rho g z + \mu_v^0(T) \quad (4.14)$$

Nous avons utilisé le fait que p_{sat} ne dépend que de la température (voir ci-dessous page 54) pour introduire la quantité sans dimension p/p_{sat} , sous le logarithme. Ce rapport est le **degré hygrométrique**, il donne une mesure de l'humidité d'une atmosphère.

p :	pression partielle de vapeur d'eau	p_{sat} : pression de vapeur saturante à la température T
$\mu_v^0(T)$:	uniforme dans chaque phase	

Rappelons que l'énergie libre de la solution s'écrit sous la forme

$$G = N_w \mu_w + \sum_k N_k \mu_k$$

Les formules précédentes nous permettront d'étudier divers systèmes physiques. Elles sont très importantes même si elles donnent parfois des indications qui restent qualitatives. En effet lorsque les solutions ne sont pas diluées, il faut remplacer les concentrations par les "activités" qui ne leur sont pas égales et l'entropie du solvant peut différer notablement de l'expression utilisée ici, en particulier pour les solutés ioniques.

4.3.3 Les migrations : rôle des potentiels chimiques et hydriques

En biologie mais aussi en chimie, les évolutions sont caractérisées le plus souvent par des états initial et final à la même température et à la même pression, celles de l'environnement. Dans ces conditions, l'enthalpie libre présente un grand intérêt car **les équilibres correspondent alors à un minimum de G : si l'on rompt l'équilibre le système évolue de façon à ce que G décroisse.**

Supposons que nous disposions de plusieurs phases en équilibre. Modifions le système en supposant un déplacement de dn_k moles du constituant $n^{\circ}k$ du point M_1 vers le point M_2 . L'enthalpie libre subit alors la variation

$$dG = \left(\mu_k(M_2) - \mu_k(M_1) \right) dn_k$$

Pour $\mu_k(M_2) < \mu_k(M_1)$ l'enthalpie libre diminue. Le déplacement s'effectuera alors spontanément. Pour $\mu_k(M_2) > \mu_k(M_1)$ le composant $n^{\circ}k$ se déplacera spontanément de M_2 vers M_1 . Par contre si, comme nous le supposons, un équilibre est déjà atteint aucun déplacement ne se produit. On en déduit **la condition d'équilibre**

$$\boxed{\mu_k(M_2) = \mu_k(M_1)} \quad (4.15)$$

A l'équilibre, le potentiel chimique d'un composant est le même dans toute la région qui lui est accessible.

Le potentiel hydrique, ψ , suit les mêmes lois dans la mesure où ψ est proportionnel au potentiel chimique de l'eau.

L'eau est attirée vers les régions où le potentiel hydrique est bas. Le potentiel hydrique d'un sol présente diverses composantes dont les principales sont

- la composante osmotique représentée par le terme $-k_B T [C]$ où $[C]$ est la concentration en soluté de l'eau du sol
- la composante matricielle due aux liaisons entre l'eau et les constituants du sol
- la composante capillaire due à l'attraction de l'eau par le sol sous l'effet des forces de capillarité que nous étudions ci-dessous (chapitre 8.3).

Les liaisons des molécules d'eau aux molécules environnantes du sol en abaisse le potentiel hydrique. Les bas potentiels hydriques expliquent les phénomènes de succion des sols.

De même dans une plante, la sève est une solution aqueuse dont on peut définir le potentiel hydrique. L'évaporation de l'eau au niveau des feuilles est une migration des molécules d'eau de la sève vers l'atmosphère où le potentiel hydrique est inférieur. Si le potentiel hydrique de la plante est inférieur au potentiel hydrique du sol, l'eau s'écoule du sol vers la plante; dans le cas contraire la plante se fane.

4.4 Le facteur de Boltzmann

Considérons une phase d'un milieu dilué, gaz ou soluté d'une solution. La condition d'équilibre impose que μ soit uniforme. Introduisons l'énergie $E_k = m_k g z + q_k \Phi$ d'une molécule

de l'espèce $n^{\circ}k$. La relation ?? implique alors $k_B T \ln [C_k] + E_k = cte$, soit en abandonnant l'indice k qui reste sous-entendu :

$$[C] = K_0 e^{-E/(k_B T)} \tag{4.16}$$

où $[C]$ et E dépendent du point considéré dans la phase, tandis que K_0 est une constante.

Le facteur $e^{-E/(k_B T)}$ est appelé "**facteur de Boltzmann**".

Considérons le cas d'un gaz dans le champ de pesanteur terrestre (accélération de la pesanteur = $g \simeq 9,81 \text{ m s}^{-2}$). Dans ce cas $E = mgz$ et par conséquent $[C] = K_0 e^{-(mgz)/(k_B T)}$. La constante K_0 est la concentration molaire en $z = 0$. D'autre part $M/R = m/k_B$ où M est la masse molaire et R la constante des gaz parfaits. On obtient alors les relations

$$\begin{aligned} [C] &= [C]_0 e^{-(Mgz)/(RT)} = [C]_0 e^{-(mgz)/(k_B T)} \\ [c] &= [c]_0 e^{-(mgz)/(k_B T)} = [c]_0 e^{-(Mgz)/(RT)} \end{aligned} \tag{4.17}$$

où $[c]$ représente la concentration moléculaire ($[c] = N_{Av} [C]$). La concentration diminue avec l'altitude, montrant un certain tassement des molécules dû à la pesanteur. Ce tassement est cependant très modéré à l'échelle du laboratoire. En effet pour $T \simeq 293 \text{ K}$ (soit environ 20°C) et $m \simeq 6 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ (soit à peu près la masse du chlore), on trouve $[C] \simeq [C]_0 \left(1 - \frac{z}{6800 \text{ m}}\right)$. Ainsi la variation de concentration est-elle inférieure à $2 \cdot 10^{-4} = 0,02\%$ pour $z \sim 1 \text{ m}$.

Considérons un gaz à la température T , dans un récipient de volume V donné. En l'absence de champ extérieur, le gaz occupe tout le volume où règne alors une concentration uniforme. Cette répartition est celle qui correspond à un maximum d'entropie. En présence d'un champ de pesanteur, de petits solides macroscopiques tombent au fond du récipient ce qui correspond à un minimum de l'énergie potentielle de pesanteur. La répartition du gaz dans tout le récipient avec un certain tassement des molécules au fond, est le compromis qui conduit, dans ce cas, à minimiser l'énergie libre. Pour un récipient de l'ordre de quelques mètres, le gaz occupe tout le volume qui est à sa disposition et le tassement est modéré : c'est le terme d'entropie qui domine dans l'expression 4.1 de l'énergie libre.

Pour interpréter et généraliser l'expression 4.17 nous considérons le système constitué de N molécule de gaz dans le volume V (figure 4.3).

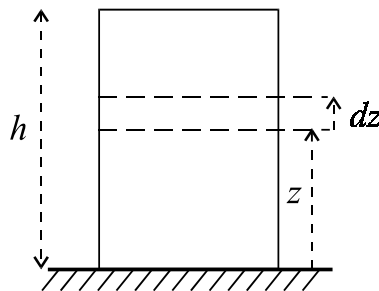


fig. 4.3 : Volume gazeux, V , donné

Les molécules dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$ sont celles qui sont comprises entre z et $z + dz$, c'est à dire dans le volume $\frac{dz}{h}V$ avec $E = mgz$ et par conséquent $dz = \frac{dE}{mg}$.

Leur nombre est $dN = [c] \times \frac{dz}{h}V = [c]_0 e^{-(mgz)/(k_B T)} \times \frac{dE}{mgh}V$.

Le nombre total de molécules dans le récipient est $N = \int_0^h dN = [c]_0 \frac{V}{h} \times \int_0^h e^{-(mgz)/(k_B T)} dz$
 soit $N = [c]_0 \times V \times \frac{k_B T}{mgh} (1 - e^{-(mgh)/(k_B T)})$. La proportion de particules dont l'énergie potentielle de pesanteur est comprise entre E et $E + dE$ est donc

$$\frac{dN}{N} = p(E) dE = C \cdot e^{-E/(k_B T)} dE \quad (4.18)$$

où C est une constante. Ce résultat est très général.

Considérons des système physiques couplés à un réservoir thermique à la température T . Supposons que les niveaux d'énergie soient discrets, de valeurs E_j . On peut démontrer qu'à l'équilibre thermodynamique, la proportion p_j de systèmes dans l'état d'énergie E_j est donnée par la relation

$$p_j = C \times e^{-E_j/(k_B T)} \quad (4.19)$$

La loi des grands nombres nous assure que cette proportion est encore la probabilité pour qu'un système couplé au réservoir thermique présente l'énergie E_j .

Considérons les niveaux voisins, d'énergie comprise entre E et $E + dE$. Ces niveaux sont en nombre dN , proportionnel à dE . On pose $dN = \rho dE$ où ρ est éventuellement un fonction de E . La proportion de systèmes qui présentent une telle énergie est $p(E) dE = C \times e^{-E/(k_B T)} \times dN$

$$\boxed{p(E) dE = C e^{-E/(k_B T)} \rho dE} \quad (4.20)$$

Les facteurs $e^{-E_j/(k_B T)}$ et $e^{-E/(k_B T)}$ qui apparaissent dans les relations 4.19 et 4.20 sont appelés "facteurs de Boltzmann".

Le facteur $e^{-(mgz)/(k_B T)} = e^{-(Mgz)/(RT)} = e^{-E/(k_B T)}$ qui apparaît dans les expressions 4.17 et 4.18 n'est rien d'autre que le facteur de Boltzmann.

4.5 Règle des phases

Considérons par exemple de l'eau liquide surmontée de sa vapeur. L'état du système est en équilibre à la température T , à la pression P . Nous sommes en présence de deux phases le liquide et la vapeur. Dans chacune des phases le potentiel chimique de l'eau est uniforme (la pesanteur est négligeable et la molécule d'eau est électriquement neutre). De plus, à l'équilibre thermodynamique, le potentiel chimique de la molécule d'eau dans le liquide est égal au potentiel chimique de l'eau vapeur : $\mu_{eau}^{liquide} = \mu_{eau}^{vapeur}$. Cette relation est une relation entre P et T qui doit être nécessairement satisfaite à l'équilibre. Ainsi, T et P ne peuvent pas être fixés arbitrairement, indépendamment l'un de l'autre. De façon générale, les conditions d'équilibre restreignent le nombre, \mathcal{V} , de variables indépendantes. En l'absence de réactions chimiques possibles entre les constituants, on démontre la relation

$$\boxed{\mathcal{V} = C + 2 - \phi} \quad (4.21)$$

où C est le nombre de constituants et ϕ le nombre de phases du système (voir la relation 1.2 page 6).

Considérons le cas d'un gaz ($C = 1$). Le système est constitué d'une seule phase ($\phi = 1$). Sa variance est donc $\mathcal{V} = 2$. Par conséquent, nous pouvons fixer deux variables intensives[†] toute autre grandeur intensive est alors déterminée. En effet, si nous fixons

[†]Les variables ne peuvent pas être choisies d'une façon complètement arbitraire mais seulement au voisinage de valeurs acceptables. Dans le cas, par exemple, d'une phase liquide, la pression et la température ne peuvent être fixées que dans certaine limite car à basse pression et haute température la phase liquide n'existe pas. Cependant dans ce voisinage, les deux variables peuvent être choisies indépendamment l'une de l'autre : elles sont indépendantes.

P et T , la concentration molaire $[C]$ est déterminée par l'équation d'état. Pour un gaz parfait il vient $[C] = \frac{P}{R T}$ où R est la constante des gaz parfaits.

Si on considère l'équilibre entre un liquide et sa vapeur, il vient $C = 1$, $\phi = 2$ et par conséquent $\mathcal{V} = 1$. La température étant fixée, la pression d'équilibre, P_s , s'en déduit : c'est "**la pression de vapeur saturante**" : $P_s = P_s(T)$.

