



HAL
open science

L'osmose ; Dilution entropique

F Cohen Tenoudji, F Segrétain

► **To cite this version:**

| F Cohen Tenoudji, F Segrétain. L'osmose ; Dilution entropique. 2026. <hal-05566416>

HAL Id: hal-05566416

<https://hal.science/hal-05566416v1>

Preprint submitted on 25 Mar 2026

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-SA 4.0 - Attribution - Non-commercial use - ShareAlike - International License

L'osmose ; Dilution entropique

par

F. Cohen Tenoudji et F. Segrétain

Sorbonne Université, CNRS, Institut Jean Le Rond d'Alembert,

Site de St Cyr, UMR 7190, 2 place de la Gare de Ceinture

St Cyr l'Ecole, 78210 France

Mots-Clés : Osmose, Loi de Van t' Hoff, Thermodynamique, Entropie.

Contact : fcohentenoudji@yahoo.fr

RESUME

Le transport sélectif de particules à travers une membrane séparant deux solutions de concentrations différentes en solutés est appelé osmose. Le phénomène osmotique se rencontre dans de nombreuses situations, en biologie, en chimie ainsi que dans d'autres domaines. Elle joue un rôle fondamental en biologie où elle détermine les équilibres des systèmes biologiques, animaux ou végétaux. On peut la décrire comme le déplacement d'un système vers son équilibre thermodynamique. Il est essentiel pour ceux qui travaillent dans ces domaines, ainsi que pour les enseignants qui les forment, d'avoir une compréhension intuitive et simple de ces phénomènes. Bien que l'osmose soit parfaitement expliquée dans les manuels de thermodynamique, les étudiants restent souvent insatisfaits, avec l'impression de ne pas avoir tout à fait bien intégré le phénomène qualifié généralement sous le nom de pression osmotique. Nous soutenons ici que la notion même de « pression osmotique » est problématique et que cette terminologie devrait être reconsidérée. Nous proposons ici de la remplacer par la qualification de « Contrainte entropique », l'osmose étant reconnue comme une dilution entropique. Pour faciliter la compréhension, nous utiliserons ici l'approche statistique de la thermodynamique. Dans cette approche, l'osmose apparaît naturellement comme une conséquence du deuxième principe de la thermodynamique qui régit l'évolution temporelle irréversible des systèmes physiques isolés. Ce choix nous permet de décrire le processus osmotique en détail et d'identifier les mécanismes sous-jacents.

ABSTRACT

The selective transport of particles across a membrane separating two solutions with different solute concentrations is called osmosis. Osmosis occurs in many situations in biology, chemistry, and other fields. It plays a fundamental role in biology, where it determines the equilibria of biological systems, both animal and plant. It can be described as the movement of a system toward its thermodynamic equilibrium. It is essential for those working in these fields, as well as for the teachers who train them, to have an intuitive and straightforward understanding of these phenomena. Although osmosis is thoroughly explained in thermodynamics textbooks, students often remain dissatisfied, with the impression that they have not grasped the phenomenon described as osmotic pressure. Here, we argue that the very notion of "osmotic pressure" is problematic and that this terminology should be abandoned. We propose replacing it with "Entropic Dilution", or "Entropic Stress". To facilitate understanding, we use the statistical approach to thermodynamics. In this approach, osmosis naturally appears as a consequence of the second law of thermodynamics, which governs the irreversible time evolution of isolated physical systems. This choice allows us to describe the process in detail and identify the underlying mechanisms.

INTRODUCTION

Le transport de particules à travers une membrane semi-perméable séparant deux solutions de concentrations différentes en soluté est appelé osmose. Cet article vise à fournir une explication pédagogique du phénomène osmotique et du concept couramment utilisé de « pression osmotique ».

En 1854, Thomas Graham a introduit le terme osmose, dérivé du grec οσμοσ signifiant poussée. L'emploi de ce mot sous-entend que les molécules subissent une « poussée » les forçant à traverser la membrane séparant deux solutions liquides de concentrations différentes.

Nous soulignons dans cet article que cette « pression » n'est en réalité pas équivalente à la pression hydrostatique (pression exercée par gravité par une colonne de fluide selon la loi de Pascal). Mais qu'au contraire, dans certaines conditions expérimentales (comme l'expérience classique du tube en U), une pression hydrostatique se développe pour *contrer* le flux de molécules généré par le phénomène osmotique.

Nous proposons donc ici d'abandonner l'expression qui s'avère trompeuse de « pression osmotique ». Une première raison est que cette expression est un pléonasme : au sens littéral elle veut dire « poussée de la poussée » ! Cette expression est un non-sens absurde. En effet, il n'y a pas de réelle *poussée* sur les molécules de solvant pour les contraindre à traverser la paroi, mais plutôt comme nous le détaillerons dans la suite leur *aspiration* par la solution.

Lourde tâche pour un enseignant de décrire l'osmose à l'aide d'un pléonasme absurde basé sur une pression inexistante ! Nous nous trouvons alors face à des élèves qui ne comprennent pas, ou qui pensent avoir compris un jour, mais qui, le lendemain, ont le sentiment de ne pas avoir saisi le concept. Les élèves pourraient légitimement arguer que s'ils ne comprennent pas le phénomène, c'est parce qu'il leur a été mal enseigné, voire parce que leurs enseignants eux-mêmes ne le comprenaient pas. Nous ne pouvons pas laisser des élèves non préparés se débrouiller seuls, incapables de maîtriser le concept et espérer d'eux qu'ils l'utilisent correctement.

L'approche adoptée ici est l'utilisation de l'ensemble microcanonique dans le cadre du développement de la thermodynamique statistique de Boltzmann. Nous postulons en outre que le transfert des molécules d'un compartiment à l'autre s'effectue par la force motrice associée au mouvement Brownien, qui est une manifestation de l'agitation thermique. En Annexe 1, nous rappelons l'approche de Langevin du mouvement Brownien et donnons les ordres de grandeur du déplacement global des molécules dans un exemple d'une expérience d'osmose.

En Annexe 2, nous donnons un autre exemple de l'intérêt de l'approche de l'ensemble microcanonique de la thermodynamique statistique pour décrire l'expérience de Berthollet du mélange de deux gaz.

1. PHENOMENE OSMOTIQUE

Ce phénomène a été décrit au milieu du XVIIIe siècle. En 1748, l'abbé Nollet observa que lorsque l'on séparait de l'eau et de l'alcool par une vessie animale, l'eau passait dans l'alcool mais jamais l'inverse. Il est apparu lors de multiples expériences effectuées avec différentes solutions, que la taille des pores de la membrane était le facteur déterminant en laissant passer les molécules de petites tailles du solvant et en bloquant le passage des molécules de soluté de plus grandes tailles. Dans ses travaux sur les solutions aqueuses menés entre 1827 et 1832, René Dutochet proposa les termes « endosmose » et « exosmose » pour décrire ce phénomène.

Progressivement, le phénomène a été décrit quantitativement, les rôles de la température et de la concentration de la solution étant progressivement mis en évidence, jusqu'à ce que Van 't Hoff établisse en 1884 la loi qui en rend compte.

$$\Pi V = nkT \quad (1)$$

Π est la pression osmotique, V le volume de la solution à la température T qui contient n particules de soluté. $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann.

L'interprétation usuelle de la loi de Van 't Hoff réside sur une analogie faite avec la loi des gaz parfaits. Cette dernière a été établie progressivement après la loi de Boyle Mariotte reliant la pression et le volume, la loi de Dalton des pressions partielles (1801), la loi de Gay Lussac (1802), et enfin les lois de Clapeyron (1834) et Clausius (1850). Nous écrivons ici cette loi sous sa forme moderne :

$$PV = nkT \quad (2)$$

P est la pression exercée par les n particules du gaz sur les parois du récipient le contenant.

Une confusion est alors née du fait que l'expression de la loi de Van 't Hoff (1) a une forme analogue à celle de la loi des gaz parfaits (2) et que certains énoncés de la loi de Van 't Hoff font explicitement référence à une pression qu'exerceraient les molécules du soluté sur ses parois, analogue à celle qu'un gaz parfait exerce sur les parois de son contenant. Cette confusion a été soulignée dans l'ouvrage de Richet [3. pp 278-280]. En effet, voici deux énoncés de la loi de Van 't Hoff qui figurent dans l'ouvrage « Atomes » de Jean Perrin paru en 1913 [1] :

« 1^{er} énoncé » : Toute matière dissoute exerce, sur une paroi qui l'arrête et laisse passer le dissolvant, une pression osmotique égale à la pression qui serait développée dans le même volume par une matière gazeuse contenant le même nombre de molécules-grammes.

2^{ème} énoncé : Dans l'état gazeux ou dissous, un même nombre de molécules quelconques, enfermées dans le même volume à la même température, exercent la même pression sur les parois qui les arrêtent. »

Nous montrerons ci-dessous, en utilisant la formulation statistique du second principe de la Thermodynamique de Boltzmann, que ces énoncés sont erronés et que le phénomène physique qui régit le mouvement des gaz en contact avec des parois n'est pas le même que celui qui régit le mouvement des particules dans un liquide.

2. APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

En 1865 Clausius reformule le deuxième principe de la thermodynamique de Carnot sous la forme suivante : « Toute transformation d'un système thermodynamique entraîne une augmentation de l'entropie globale, incluant l'entropie du système et du système extérieur. »

L'entropie est une grandeur introduite par Clausius pour caractériser le degré de désorganisation d'un système. Elle dérive du grec *έντροπή*, qui évoque l'idée de se retourner, de fuir. Ainsi, un système va tendre à « se précipiter » vers un état d'entropie (un désordre) maximal.

La formulation de Clausius a conduit à l'émergence de la notion de potentiel thermodynamique. L'enthalpie libre de Gibbs est un potentiel thermodynamique particulièrement adapté aux situations où le système évolue dans des conditions de température et de pression constantes, ce qui est généralement le cas en osmose.

L'approche généralement adoptée dans les manuels de thermodynamique [2-4] est celle de la fonction de Gibbs. Cette approche est celle de Van 't Hoff. La valeur de la pression osmotique est déterminée à partir de l'expression du potentiel chimique des molécules de solvant.

Nous proposons ici une manière plus intuitive de décrire l'osmose. Nous reconnaissons d'emblée qu'il s'agit d'un phénomène de nature entropique qui satisfait au second principe de la thermodynamique.

La situation expérimentale est la suivante : considérons un système clos en contact avec une atmosphère à température T et pression P . Deux compartiments sont séparés par une membrane perméable aux molécules de solvant mais bloquant celles de soluté. Le compartiment gauche contient la solution, le compartiment droit contient uniquement des molécules de solvant (figure 1).

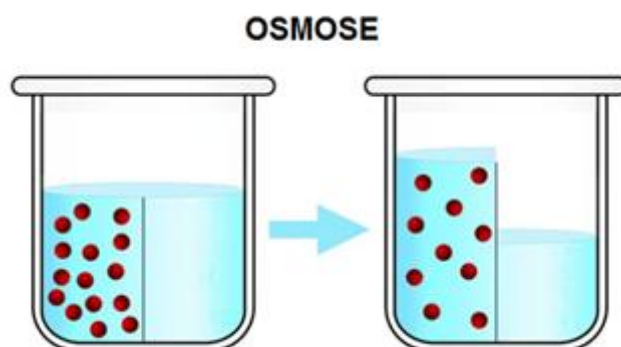


Fig. 1 : Manifestation du phénomène osmotique. Les molécules du solvant traversent la membrane sélective augmentant le niveau de la solution.

On voit sur la figure 1 que le phénomène de l'osmose se traduit par le passage des molécules de solvant du compartiment de droite à celui de gauche augmentant ainsi le niveau de la solution.

Nous considérons ici la situation pratique où le nombre N de particules de solvant est de l'ordre de grandeur d'une mole, $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$. Pour une solution diluée, le nombre n de particules de soluté, bien qu'inférieur à N , est typiquement de l'ordre de 10^{18} ou plus.

2.1. Approche statistique

Dans cet article, nous utilisons la formulation statistique de Boltzmann de la thermodynamique à l'aide de l'ensemble microcanonique :

Le nombre de complexions d'un état macroscopique d'un système est défini comme le nombre d'états microscopiques différents dans lesquels l'état macroscopique considéré peut se trouver (et qui ne peuvent être distingués à l'échelle macroscopique).

Supposons le système dans un état macroscopique donné. On note Ω le nombre de micro états (ou complexions) dans lesquels le système peut se trouver dans cet état macroscopique. L'hypothèse ergodique suppose que l'évolution temporelle du système le fera passer par tous les micro-états. Il s'ensuit que la moyenne temporelle d'une grandeur physique est égale à son espérance mathématique sur la statistique des micro-états.

Dans ce contexte, la définition de l'entropie est donnée par la moyenne statistique du logarithme naturel de la probabilité de trouver le système dans chacun des micro-états [4]:

$$S = -k \langle \log p_i \rangle = -k \sum_i p_i \log p_i \quad (3)$$

Les micro-états d'un état macroscopique donné sont équiprobables. Le nombre de micro-états est nommé Ω , la probabilité d'occurrence de l'un des micro-états l est donc :

$$p_l = \frac{1}{\Omega} \quad (4)$$

L'entropie s'écrira :

$$S = -k \sum_i \frac{1}{\Omega} \log \frac{1}{\Omega} = -k \log \frac{1}{\Omega} \sum_i \frac{1}{\Omega} = k \log \Omega \quad (5)$$

Cette formule fut établie en 1877 par Boltzmann pour étayer sa description de la matière comme constituée d'un ensemble de particules (une conception atomistique proposée 25 siècles plus tôt par Leucippe et Démocrite. Cette conception avait été abandonnée depuis). Cette approche de Boltzmann fut vivement critiquée par les partisans d'une description continue de la matière. Elle ne fut reconnue qu'à partir des travaux de Jean Perrin au début du XXème siècle sur le mouvement brownien lorsqu'il détermina le nombre de particules N_0 dans une mole de n'importe quel élément ($N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$).

En thermodynamique, la constante k est la constante de Boltzmann. Elle est notée k_B et a pour valeur $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Dans la suite, nous la noterons cependant k pour alléger les notations.

Ω est également appelé le nombre de complexions du système ou nombre de configurations.

Dans le compartiment contenant la solution, notons N le nombre initial de molécules de solvant et n le nombre initial de molécules de soluté. Par souci de simplification, nous supposons un nombre initial N de molécules identiques dans le compartiment contenant le solvant.

Initialement, le nombre de micro-états accessibles dans le compartiment contenant la solution est égal au nombre de combinaisons C_N^n dans l'arrangement des particules. Les factorielles au dénominateur reflètent le fait que les molécules d'une espèce donnée sont indiscernables et que la permutation de deux molécules de la même espèce conduit au même état macroscopique.

$$\Omega_0 = \frac{(N+n)!}{N! n!} \quad (6)$$

Nous allons détailler comment, une par une, les molécules de solvant passent du compartiment contenant le solvant au compartiment contenant la solution, ainsi que l'évolution progressive du nombre de micro états accessibles et, par conséquent l'évolution de l'entropie.

Lorsque la première molécule de solvant passe du compartiment contenant le solvant à la solution, le nombre de micro-états accessibles dans la solution devient :

$$\Omega_1 = \frac{(N+n+1)!}{(N+1)! n!} \quad (7)$$

L'évolution de l'entropie, que nous appellerons la variation particulière de l'entropie est ici :

$$S_1 - S_0 = k \log \frac{\Omega_1}{\Omega_0} \quad (8)$$

$$\log \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \log \left(\frac{(N+n+1)!}{(N+1)! n!} \frac{N! n!}{(N+n)!} \right) = \log \left(\frac{(N+n+1)!}{(N+1)!} \frac{N!}{(N+n)!} \right) = \log \frac{N+n+1}{N+1} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \log \frac{N+n+1}{N+1} &= \log(N+n+1) - \log(N+1) = \log \left((N+n) \left(1 + \frac{1}{N+n} \right) \right) - \log \left(N \left(1 + \frac{1}{N} \right) \right) \\ &\cong \log(N+n) + \frac{1}{N+n} - \log N - \frac{1}{N} = \log \frac{N+n}{N} - \frac{n}{N(N+n)} \cong \log \frac{N+n}{N} \cong \frac{n}{N} \quad (10) \end{aligned}$$

La dernière approximation est valable pour une solution diluée $n \ll N$. La variation particulière de l'entropie s'écrit ainsi :

$$S_1 - S_0 = k \frac{n}{N} \quad (11)$$

Naturellement, pour la molécule suivante, la variation particulière de l'entropie sera donnée par :

$$S_2 - S_1 = k \frac{n}{N+1} \quad (12)$$

Pour une entrée de p molécules dans le compartiment contenant la solution, la variation d'entropie sera la somme des variations d'entropie lors de l'introduction de chaque nouvelle molécule :

$$S_p - S_0 = k n \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{N+1} + \frac{1}{N+2} \dots + \frac{1}{N+p} \right) \quad (13)$$

La valeur exacte de la somme est exprimée à partir de la fonction digamma $\Psi(x)$.

$$\frac{1}{N} + \frac{1}{N+1} + \frac{1}{N+2} \dots + \frac{1}{N+p} = \Psi(N+p+1) - \Psi(N+1) \quad (14)$$

La fonction digamma $\Psi(x)$ est la dérivée logarithmique de la fonction gamma d'Euler $\Gamma(x)$, c'est-à-dire la dérivée de la fonction gamma divisée par la fonction gamma :

$$\Psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)} \quad (15)$$

La fonction gamma $\Gamma(x)$ est une extension de l'expression factorielle telle que :

$$\Gamma(n) = n! \quad (16)$$

Pour les valeurs de p suffisamment grandes, ce qui est le cas ici, on peut approcher la somme donnée exactement par la différence des fonctions digamma par une intégrale de Riemann. On a alors :

$$\frac{1}{N} + \frac{1}{N+1} + \frac{1}{N+2} \dots + \frac{1}{N+p} \cong \int_0^p \frac{1}{N+x} dx = \log \frac{N+p}{N} \quad (17)$$

Finalement, la variation d'entropie de la solution lors de l'introduction de p molécules de solvant dans la solution s'écrit :

$$S_p - S_0 = k n \log \frac{N+p}{N} \quad (18)$$

2.2. Chaleur reçue par la solution

La variation d'entropie est positive si p est positif. Nous avons affaire à une transformation irréversible quasi-statique. Dans la référence [3], Richet décrit la

grandeur intensive T comme une tension agissant sur la grandeur extensive associée, l'entropie, pour augmenter l'énergie du système contenant la solution. La chaleur reçue lors du transfert de p molécules depuis l'état initial est :

$$Q = T\Delta S = kTn \log \frac{N+p}{N} \quad (19)$$

C'est l'énergie reçue sous forme de chaleur par le compartiment contenant la solution depuis le thermostat (atmosphère entourant le système).

Si p est petit devant N , on pourra utiliser l'approximation :

$$S_p - S_0 \cong kn \frac{p}{N} \quad (20)$$

Intéressons-nous maintenant à la branche qui ne contient que du solvant pur. Le nombre initial de particules est N . Calculons sa variation d'entropie lorsqu'elle a perdu p particules.

Nombre initial de complexions $\Omega_0 = \frac{N!}{N!} = 1 \quad (21)$

Supposons que ce compartiment perde une molécule :

$$\Omega_1 = \frac{(N-1)!}{(N-1)!} = 1 \quad (22)$$

$$\Delta S' = S_1' - S_0' = k \log \left(\frac{\Omega_1'}{\Omega_0'} \right) = k \log 1 = 0 \quad (23)$$

L'entropie du compartiment contenant le solvant pur n'a pas changé. La chaleur perdue par ce compartiment est ainsi :

$$T\Delta S' = 0 \quad (24)$$

La variation d'entropie du système, somme des entropies des deux sous-systèmes, est ainsi égale à la variation d'entropie du compartiment contenant la solution.

En appliquant le second principe de la thermodynamique, l'entropie du système isolé devant augmenter, son entropie augmentera si la variation du nombre de particules p pénétrant dans la solution est positive, c'est-à-dire si $p > 0$.

Ecrivons le résultat donné par la formule 19 sous la forme de la loi de Van 't Hoff.

Notons V le volume occupé par N particules et v celui occupé par p particules.

On a : $\frac{V}{N} = \frac{v}{p}$, ou encore : $\frac{p}{N} = \frac{v}{V} \quad (25)$

On suppose que la masse volumique de la solution n'a que peu ou pas varié avec l'apport de p particules (on discutera ce point dans la suite).

La formule (19) s'écrit :

$$T\Delta S = kT n \log\left(1 + \frac{p}{N}\right) = kT n \log\left(1 + \frac{v}{V}\right) \quad (26)$$

2.3. Contrainte entropique ; Loi de Van 't Hoff

En écrivant que cet apport en énergie aurait pu être fourni sous forme de travail par une contrainte Π s'exerçant sur le volume v , on peut écrire :

$$W = T\Delta S = \Pi v \quad (27)$$

Il vient :

$$\Pi = kT n \frac{1}{v} \log\left(1 + \frac{v}{V}\right) = kT \frac{nN}{pV} \log\left(1 + \frac{p}{N}\right) \quad (28)$$

Remarquons qu'il est normal que la contrainte diminue avec p parce que les molécules qui entrent, rencontrent un milieu de plus en plus dilué au fur et à mesure que les molécules de solvant pénètrent dans la solution.

Nous appellerons cette grandeur Π la *contrainte entropique*, de préférence au terme universellement utilisé de *pression osmotique* pour des raisons qui sont détaillées dans la suite.

Si $v \ll V$:

$$T\Delta S = nkT \frac{v}{V} \quad (29)$$

On arrive à

$$\Pi = kT \frac{n}{V} \quad (30)$$

On retrouve (1). Notons que dans le cadre de cette approximation, cette contrainte ne dépend pas du nombre de particules p qui ont franchi la membrane. Dans l'application numérique effectuée dans la suite, cette formule est qualifiée de « formule approchée ».

Soulignons maintenant l'origine de la confusion dans l'interprétation de la loi de Van 't Hoff. Réécrivons la formule (30) sous la forme (1) :

$$\Pi V = nkT \quad (31)$$

Cette formule est analogue à l'équation d'état d'un gaz parfait donnée par (2) pour laquelle la pression P dans le gaz contenu dans le volume V est égale à celle exercée par le choc des molécules de gaz sur les parois du récipient. Cette analogie peut alors conduire aux énoncés erronés 1 et 2 de la loi de Van 't Hoff. De surcroit, ces énoncés ne permettent pas de décrire la microphysique du phénomène qui entraîne les molécules du solvant à passer dans la solution.

Exprimons la contrainte entropique en fonction de la fraction molaire. On multiplie la relation 31 haut et bas par le nombre d'Avogadro :

$$\Pi = N_0 k T \frac{n}{N_0 V} = RT c_n \frac{1}{V} \quad (32)$$

On a posé $R = N_0 k$, la constante de Robert Meyer $R = 8,31 \text{ J K}^{-1}$. c_n est la concentration

molaire,
$$c_n = \frac{n}{N_0 V} \quad (33)$$

Notons $b_n = \frac{c_n}{V}$ la fraction molaire par unité de volume. On a :

$$\Pi = RT b_n \quad (34)$$

2.4. Application numérique

Pour travailler avec des ordres de grandeur réalistes, nous envisageons le cas d'une solution (très diluée) de 1 gramme de saccharose par litre d'eau. Cela revient à prendre $n / N = 5,26 \cdot 10^{-5}$.

Les résultats de la simulation figurent dans les figures 2 (a et b) et 3.

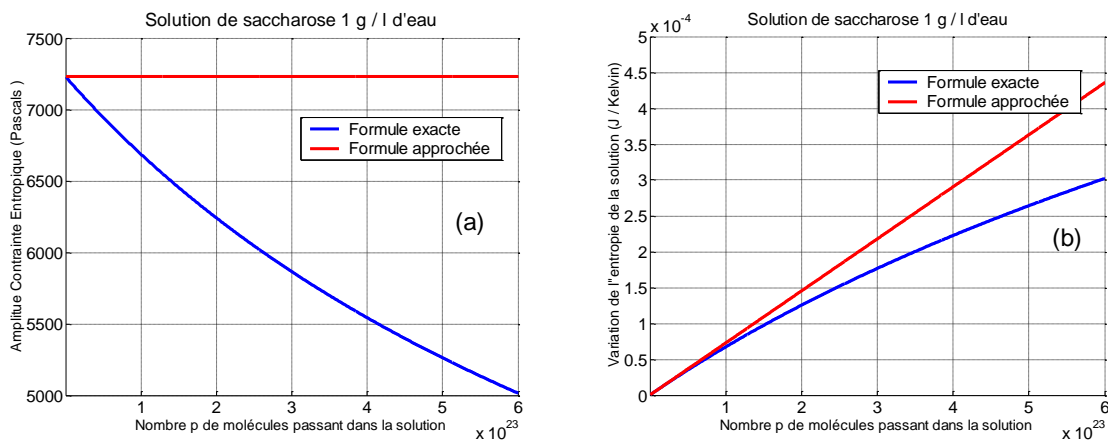


Fig. 2 : (a) Variation de l'amplitude de la contrainte osmotique en fonction du nombre p de molécules ayant traversé la membrane. (b) Variation avec p de l'entropie de la solution.

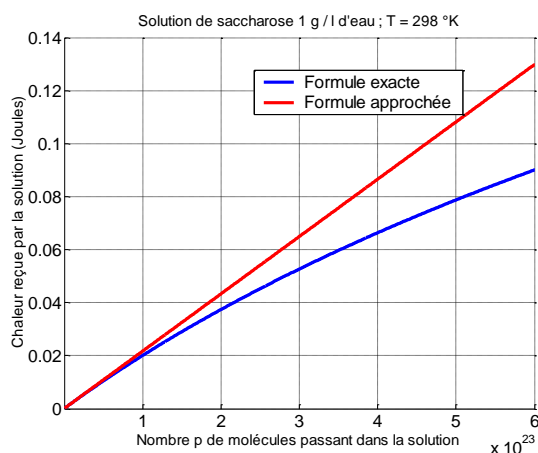


Fig. 3 : Chaleur reçue par la solution en fonction du nombre p de molécules ayant traversé la membrane.

Nous pouvons constater que la contrainte entropique est de l'ordre du dixième de la pression atmosphérique. Rappelons que la pression atmosphérique est d'environ 10^5 Pa. Etant donné que la pression atmosphérique équivaut à la pression hydrostatique d'une colonne d'eau de 10 mètres de haut, il faudrait une colonne d'eau de 75 cm de hauteur environ pour exercer une pression égale à l'amplitude de cette contrainte.

C'est là que réside le problème pédagogique. C'est le terme « pression » lui-même qui pose problème. La solution n'exerce aucune pression supplémentaire. C'est là que les élèves sont induits en erreur par la référence à une pression qui n'existe pas.

En mécanique des fluides, lorsque le mot de pression est utilisé, il s'agit d'une grandeur positive ; c'est la force par unité de surface exercée sur la surface du milieu. Par les collisions des molécules sur la paroi du récipient, le gaz « pousse » celle-ci. Au sens courant, la notion de pression négative est inconcevable. En mécanique des solides (résistance des matériaux), on utilise le terme « contrainte » plutôt que « pression » (les deux grandeurs ont les mêmes dimensions). Dans ce cadre, une contrainte négative s'exerce lorsque le matériau « tire » sur sa paroi.

Dans le phénomène d'osmose, la solution exerce une contrainte négative à travers la membrane sur le solvant. La solution « aspire » les molécules du solvant, et les incorpore dans sa masse.

2.5. Potentiel chimique

Le potentiel chimique est l'augmentation de l'énergie d'un système lors de l'introduction d'une mole de particules dans la situation où les température et pression du système sont maintenues constantes. On peut interpréter la formule (26) de cette manière, en supposant que le nombre de particules de soluté est égal au nombre d'Avogadro N_0 :

$$\mu = T\Delta S = kT n \log\left(1 + \frac{v}{V}\right) = RT \log\left(1 + \frac{v}{V}\right) \quad (35)$$

On retrouve la formule classique du potentiel chimique relatif à une mole de soluté dans un système osmotique.

2.6. Discussion de l'expérience classique du tube en U

Les extrémités supérieures des tubes sont ouvertes et ainsi sont à la pression atmosphérique (figure 4). Appelons P_A et P_B les pressions de part et d'autre de la membrane avant que les p molécules ne la traversent et que l'équilibre soit atteint. Si le liquide est déjà monté dans le compartiment gauche et qu'il existe une différence de hauteur h entre les deux ménisques de séparation liquide-air, $P_A - \Pi$ doit être comparé à P_B .

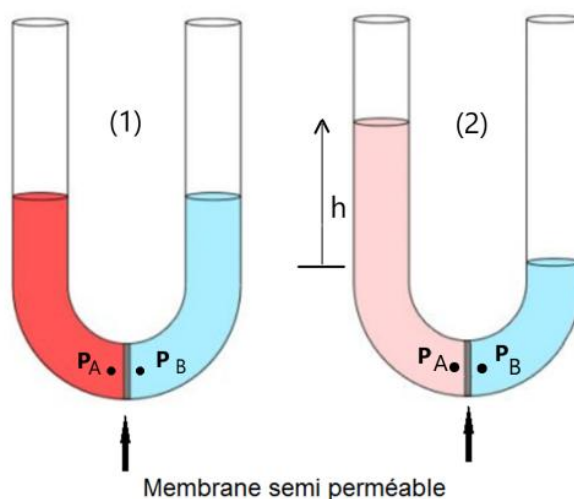


Fig. 4 : Les deux branches du tube en U contiennent respectivement la solution (compartiment de gauche) et le solvant pur (compartiment de droite). (1) représente la situation initiale. (2) représente une situation intermédiaire au cours de l'évolution du processus osmotique.

La contrainte entropique $-\Pi$ se superpose à la pression P_A dans le compartiment gauche. Elle agit comme une force d'aspiration sur les molécules de l'autre compartiment. Les molécules transmises élèvent le niveau du liquide dans le compartiment gauche et abaissent le niveau dans le compartiment droit, diminuant ainsi la pression P_B .

Notons Π_0 la pression osmotique à l'origine du temps de transfert. On a

$$P_A - \Pi_0 < P_B \quad (36)$$

À tout moment avant l'équilibre, nous avons :

$$P_A - \Pi_{\text{inter}} + \rho g h < P_B \quad (37)$$

L'équilibre sera atteint pour le dénivelé h_{\max} des niveaux de liquide tel que :

$$P_A^{\text{equil}} - \Pi_{\text{equil}} + \rho g h_{\max} = P_B^{\text{equil}} \quad (38)$$

Puisque le transfert net de molécules a cessé, on a

$$P_A^{\text{equil}} = P_B^{\text{equil}}, \quad (39)$$

c'est-à-dire $\rho g h_{\max} = \Pi_{\text{equil}} \quad (40)$

Π_{equil} est la valeur de la pression osmotique (grandeur de la contrainte entropique) finale compte tenu de la dilution de la solution.

3. MECANISME DU TRANSFERT DES MOLECULES ; LE MOUVEMENT BROWNIEN

Nous nous trouvons ici à la position enviable de physiciens qui doivent retrouver théoriquement un résultat abondamment démontré expérimentalement. Une théorie pourra être défendue comme juste si elle permet de retrouver les résultats expérimentaux.

Notre explication est qu'en l'absence de force externe, le transfert de particules est dû à l'agitation thermique. L'équilibre du mouvement des particules au niveau de la membrane est dynamique. Les molécules de solvant traversent constamment la membrane dans les deux sens. Un transfert de masse net se produit lorsque le flux dans un sens dépasse le flux dans l'autre sens. La discussion théorique précédente a démontré que l'accroissement d'entropie du système est supérieur lors du passage des particules de solvant depuis le compartiment contenant le solvant pur vers le compartiment contenant la solution. Elle est ainsi favorable, selon le second principe de la thermodynamique.

La description du déplacement moyen de particules causé par l'agitation thermique dans un fluide rentre dans le cadre des théories du mouvement brownien. Au sens initial du terme, elle décrit les déplacements d'une particule légère étrangère dans un fluide. En un laps de temps très court, il y a un peu plus d'un siècle, trois descriptions théoriques ont été proposées. Successivement, Einstein [6], Smoluchowski [7,8], et Langevin [9] ont proposé leur formulation. De manière remarquable, chaque formulation a été à l'origine d'une voie théorique fructueuse. Le détail des calculs basés sur l'équation initiale de Langevin est reporté en Annexe 1.

Il est légitime de se demander pourquoi le coefficient de diffusion D intervient dans la description de l'osmose en pratique. A priori, comme nous le voyons plus haut, la diffusion n'intervient pas du tout dans le calcul thermodynamique. La nécessité de faire intervenir un phénomène de diffusion apparaît comme suit. Il est possible que les premières molécules de solvant qui pénètrent dans la solution génèrent une couche de molécules de solvant qui va devoir diffuser dans la solution. De même, pour que le phénomène osmotique se poursuive, il faut que la concentration en soluté au voisinage

de la membrane soit suffisante. Il est donc nécessaire que des molécules de soluté diffusent à travers la couche de solvant qui a déjà traversé la membrane pour réaugmenter la concentration en soluté au voisinage de la membrane.

Le mouvement brownien va alors intervenir à deux titres : au premier titre pour faire passer par agitation thermique les molécules de solvant depuis le compartiment contenant le solvant pur vers le compartiment contenant la solution (fluctuations). Au deuxième titre pour faire passer les molécules de soluté à travers la couche de solvant pur qui vient de franchir la membrane. La vitesse de transfert des molécules de soluté est contrôlée par la viscosité de la solution il en résulte l'apparition du coefficient de diffusion D d'Einstein.

4. DISCUSSION

Les manifestations de l'osmose vérifient la loi de Van 't Hoff. Nous choisissons ici deux exemples dont l'objectif est de valider notre approche et d'infirmes les interprétations généralement proposées.

1 : Démonstration par l'absurde. Interprétons au pied de la lettre les énoncés 1 et 2 donnés plus haut et montrons que l'on arrive à des résultats problématiques.

Refaisons par la pensée l'expérience du tonneau de Pascal. La présence d'une centaine de grammes de saccharose dans un tonneau contenant 100 litres d'eau, crée une pression osmotique de 10^6 Pa environ. Cette pression correspond à la pression hydrostatique d'une colonne d'eau de hauteur 100 m. Selon les énoncés classiques, le tonneau devrait éclater ! Nous savons qu'il n'en est rien.

2 : Mesurons la pression au fond d'un récipient contenant $\frac{1}{2}$ litre d'eau pure. Sa valeur est à peu près égale à la pression atmosphérique (10^5 Pa) environnant le récipient. Rajoutons une vingtaine de grammes de saccharose. On devrait, suivant les énoncés 1 et 2 de la loi de Van 't Hoff, avoir une élévation de pression de la valeur de la pression osmotique (10^6 Pa) sur le capteur de pression. On constate cependant que l'accroissement de la pression affichée par le capteur ne reflète pas une telle augmentation. Ceci invalide les énoncés 1 et 2.

L'exemple du phénomène osmotique montre que la chaleur peut être convertie en travail lorsqu'un système est en contact avec un seul thermostat. Cela ne pose aucun problème. Cependant, le travail n'est produit qu'une seule fois, lorsque le système évolue vers un état d'équilibre. C'est pourquoi, bien que l'on en trouve de nombreux exemples dans la nature, les applications pratiques visant à produire du travail restent limitées. Si une cocotte-minute explose, le couvercle peut être projeté jusqu'au plafond, mais cela ne se produira qu'une seule fois. Les explosifs sont des systèmes thermodynamiques capables de produire du travail (comme détruire un bâtiment) mais ce sont des systèmes à usage unique.

C'est grâce au génie de Carnot, Watt et des thermodynamiciens du XIXe siècle que des systèmes capables de générer du travail de *manière cyclique* ont été conçus. Ces

scientifiques ont démontré que deux thermostats à des températures différentes étaient nécessaires pour y parvenir.

Cette découverte du principe de la machine à vapeur a donné naissance à la révolution industrielle du XIXe siècle.

CONCLUSION

Nous avons montré ici que la présentation classique du phénomène osmotique peut conduire à une mauvaise compréhension de ce phénomène. Notre développement, basé sur une approche statistique, montre que le concept de « pression osmotique » est trompeur et peut conduire à une interprétation erronée de la loi de Van t Hoff. Pour remplacer le concept de « pression osmotique », nous avons introduit les termes « contrainte entropique » et « dilution entropique », la première étant négative. Le mouvement brownien résultant de l'agitation thermique est identifié comme le mécanisme de transfert des molécules d'un compartiment à l'autre. Nous avons présenté une expérience simple dont l'interprétation élimine le recours à la pression hydrostatique, généralement associée à la description de l'osmose.

REMERCIEMENTS

Nous remercions le Dr Mahdi Abtahi pour sa demande de clarification sur l'enseignement de l'osmose et pour l'importance que cela revêt pour la description des phénomènes biologiques. Nous remercions Y. Simon pour ses conseils éclairants et P. Richet pour les éclaircissements et les corrections qu'il a apportés à ce travail.

ANNEXE 1 Equation de Langevin et coefficient de diffusion

Pour une particule de solvant, la loi de Stokes s'écrit :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6 \pi \mu a \frac{dx}{dt} + X \quad (\text{A1})$$

X est la valeur instantanée de la force aléatoire qui résulte des chocs qui agit sur la particule de masse m en mouvement ; a est le rayon de la particule et μ la viscosité dynamique du milieu liquide.

On multiplie cette équation par x . On pose $\xi = \frac{dx}{dt}$.

Nous allons montrer que : $\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \xi^2 = -3 \pi \mu a \frac{d x^2}{dt} + X x$

En effet développons $\frac{d x^2}{dt} = 2x \frac{dx}{dt}$,

$$\frac{d^2 x^2}{dt^2} = 2 \frac{dx}{dt} \frac{dx}{dt} + 2x \frac{d^2 x}{dt^2} = 2 \xi^2 + 2x \frac{d^2 x}{dt^2},$$

$$\frac{d^2 x^2}{dt^2} = \frac{1}{2x} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \frac{2 \xi^2}{2x} = \frac{1}{2x} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - \frac{\xi^2}{x},$$

$$x m \frac{d^2 x^2}{dt^2} = -m \xi^2 + \frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} = -6 \pi \mu a x \frac{dx}{dt} + X x,$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} - m \xi^2 = -3 \pi \mu a \frac{d x^2}{dt} + X x \quad (\text{A2})$$

Si on a un grand nombre de particules identiques, la valeur moyenne du produit $X x$ est nulle.

On pose $z = \overline{\frac{d x^2}{dt}}$. Il vient

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3 \pi \mu a z = m \overline{\xi^2} = \frac{RT}{N_0} \quad (\text{Équipartition de l'énergie}) \quad (\text{A3})$$

L'équation $\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3 \pi \mu a z = \frac{RT}{N_0}$ a pour solution générale :

$$z = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{3 \pi \mu a} + C e^{-\frac{6 \pi \mu a}{m} t} \quad (\text{A4})$$

La solution de cette équation tend vers un régime constant après un temps supérieur à τ , où

$$\tau = \frac{m}{6\pi\mu a}$$

(Pour une molécule d'eau se déplaçant dans l'eau $\tau = 3.2 \cdot 10^{-14}$ s).

On arrive ainsi à
$$\frac{d\overline{x^2}}{dt} = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{3\pi\mu a} \quad (\text{A5})$$

Après un temps t , on a :
$$\overline{x^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{3\pi\mu a} t \quad (\text{A6})$$

Si on définit le déplacement Δx par $x = x_0 + \Delta x$, on a alors

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{3\pi\mu a} t \quad (\text{A7})$$

C'est la solution de l'équation de Langevin [9].

On rencontre ce résultat exprimé sous la forme $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$

Le coefficient D est le coefficient de diffusion d'Einstein. Il est donné par

$$D = \frac{RT}{N_0} \frac{1}{6\pi\mu a} = kT \frac{1}{6\pi\mu a} \quad (\text{A8})$$

L'élargissement moyen de la distribution de probabilité de trouver la particule autour de sa position initiale augmente comme \sqrt{t} .

Nous nous bornerons dans cet exposé d'estimer l'ordre de grandeur de la valeur du coefficient de diffusion dans le problème de l'osmose :

Dans notre exemple, le solvant est de l'eau. Lors de leur transfert, les molécules d'eau pénètrent dans une solution diluée de saccharose. Pour une solution de 1 g de saccharose par litre d'eau, la viscosité dynamique de la solution est évaluée à $2,9 \cdot 10^{-3}$ Pa s.

Calcul du coefficient de diffusion D d'une molécule d'eau dans une solution de saccharose dans l'eau contenant 1 g de saccharose par litre d'eau :

On prend $a = 0,5$ Angströms = $0,5 \cdot 10^{-10}$ m, ordre de grandeur de la moitié de la taille d'une molécule d'eau. On trouve

$$D = 1,49 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur du coefficient de diffusion d'une molécule d'eau est de l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion trouvés dans la littérature.

Calculons le déplacement de l'eau au bout de 10 heures = 36 000 secondes

$$x = \sqrt{2Dt} = 1,04 \text{ cm.}$$

La surface de l'interface d'eau avancera de 1,04 cm en 10 heures. Supposons que la surface totale des pores de la membrane soit de $0,1 \text{ m}^2$. Dans cette estimation, le volume de solvant ayant traversé la membrane en 10 heures sera de $1000 \text{ cm}^2 \times 1,04 \text{ cm} = 1040 \text{ cm}^3$, soit 1,04 litres.

ANNEXE 2 Expérience de Berthollet

Dans son livre, « Les Atomes », Jean Perrin décrit ainsi la célèbre expérience de Berthollet : « En mettant en communication par un robinet un ballon contenant du gaz carbonique avec un ballon contenant de l'hydrogène à la même pression, et placé à un niveau supérieur, on constate que, malgré la grande différence des densités, la composition s'uniformise progressivement dans les deux ballons, et bientôt chacun d'eux renferme autant d'hydrogène que de gaz carbonique ».

Nous utilisons comme précédemment la formulation statistique de la thermodynamique par Boltzmann à l'aide de l'ensemble microcanonique :

Pour une raison de simplicité dans les notations, nous prenons le même nombre initial N de molécules de molécules dans chacun des compartiments. Nous nous plaçons ici dans la situation pratique où le nombre N est de l'ordre de grandeur d'une mole, $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Traisons ici le cas simple où le système est en contact avec un thermostat de température T et que la pression de chacun des compartiments est maintenue à la pression constante P . Cela sera le cas si les parois des récipients sont élastiques (ballons) et en contact avec une atmosphère à pression constante.

Au départ, le nombre de micro-états accessibles dans un compartiment contenant n particules étrangères est égal au nombre de combinaisons C_N^n dans l'arrangement des particules. Les factorielles au dénominateur traduisent le fait que les molécules d'une espèce donnée sont indiscernables et que la permutation de deux molécules de la même espèce donne le même état macroscopique. Avant le déplacement des particules, nous avons

$$\Omega_0 = \frac{N!}{N!} = 1$$

On suppose qu'à un instant donné, p_1 molécules de type 1 ont transité vers le compartiment 2 et que p_2 molécules de type 2 ont transité vers le compartiment 1.

Le nombre de micro-états accessibles dans le compartiment 1 devient :

$$\Omega_1 = \frac{N!}{(N - p_1)! p_2!} \quad (\text{A9})$$

L'évolution de l'entropie de ce compartiment, que nous appellerons la variation particulière de l'entropie est ici

$$S_1 - S_0 = k \log \frac{\Omega_1}{\Omega_0} \quad (\text{A10})$$

$$\log \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \log \left(\frac{N!}{(N-p_1)! p_2!} \right) \quad (\text{A11})$$

L'autre compartiment a gagné les molécules que le premier a perdu et réciproquement

$$\log \frac{\Omega_1'}{\Omega_2'} = \log \left(\frac{N!}{(N-p_2)! p_1!} \right) \quad (\text{A12})$$

La somme des variations d'entropie est :

$$\Delta S = k \left(\log \left(\frac{N!}{(N-p_1)! p_2!} \right) + \log \left(\frac{N!}{(N-p_2)! p_1!} \right) \right) \quad (\text{A13})$$

Pour maintenir l'égalité des pressions à la valeur de la pression extérieure, le nombre total de molécules dans chaque ballon reste égal à N , en conséquence de la loi des gaz parfaits, ce qui nécessite que :

$$p_1 = p_2 = p \quad (\text{A14})$$

Alors

$$\Delta S = 2k \log \left(\frac{N!}{(N-p)! p!} \right) \quad (\text{A15})$$

On cherche la valeur de p qui maximise l'accroissement d'entropie. On peut utiliser l'approximation de Stirling

$$\log N! \cong N \log N - N$$

Alors,

$$\Delta S \cong 2k \left(N \log N - N - (N-p) \log(N-p) + (N-p) - p \log p + p \right)$$

$$\frac{d\Delta S}{dp} = 2k \left(\log(N-p) - (N-p) \left(\frac{-1}{N-p} \right) - 1 - \log p - 1 + 1 \right)$$

$$\frac{d\Delta S}{dp} = 2k (\log(N-p) - \log p) \quad (\text{A16})$$

Le maximum d'entropie sera atteint lorsque

$$\frac{d\Delta S}{dp} = 0.$$

Cette condition est vérifiée si

$$\log\left(\frac{N-p}{p}\right)=0 \quad ; \quad \frac{N-p}{p}=1 \quad ; \quad \text{donc si } p=\frac{N}{2}. \quad (\text{A17})$$

Ainsi, l'accroissement d'entropie sera maximal si la moitié des molécules présentes initialement dans un des compartiments passe dans l'autre compartiment. La moitié des molécules de gaz carbonique sont montées au niveau supérieur. Elles sont remplacées par des molécules d'hydrogène qui sont descendues. Le résultat de l'expérience de Berthollet est ainsi retrouvé.

Remarquons maintenant que nous avons négligé la variation de l'énergie potentielle gravitationnelle lors du transfert de particules. Cette variation vient du fait que des molécules lourdes sont montées et des molécules légères sont descendues. Pour en tenir compte, nous devons chercher un extremum de la somme des chaleurs reçues par chaque compartiment et des variations des énergies potentielles gravitationnelles de chaque compartiment. Il en résultera un retour au cadre général où

$$p_1 \neq p_2$$

Le traitement de ce cas où le système est en contact avec un thermostat de température T sans que la pression des compartiments soient imposées requiert en statistique microcanonique un calcul qui dépasse le cadre de cet article.

REFERENCES

- [1] Perrin J., *Les Atomes*, Librairie Felix Alcan, (1913). (Téléchargeable sur Gallica).
- [2] Simon Y., *Énergie et entropie*, Armand Colin Ed (2019).
- [3] Richet P., *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie*, Belin Education Ed. (2000).
- [4] Sornette J., *Thermodynamique Statistique, Tomes I-II*, Cépaduès Ed. (2023).
- [5] Brown R., *Edinburgh New Phil. J.* 5, 358 (1828); *Ann. Sci. Naturelles*, (Paris) 14, 341 (1828); *Phil. Mag.* 4,161 (1828); *Ann. d. Phys. u. Chem.* 14, 294 (1828).
- [6] Einstein A., *Ann. d. Physik* 17, 549-560 (1905).
- [7] Smoluchowski M., *Ann. Phys., Paris* 21 772 (1906).
- [8] Smoluchowski M., « Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion », *Bulletin International de L'Académie de Cracovie*, vol. 1, p. 202-213 (1906).
- [9] Langevin P., *C. R. Acad. Sci., Paris* **146** 530, (1908).
- [10] Duplantier B., Le mouvement Brownien « Divers et ondoyant », *Séminaire Poincaré* 1 155-212, (2005).
- [11] Nozières P., *Thermodynamique statistique et mouvement brownien. Une introduction*, Hermann Ed. (2015).