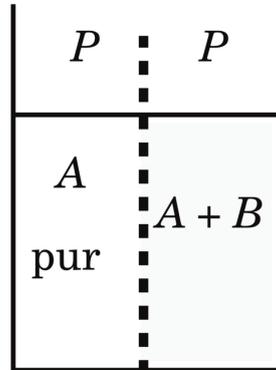


DM 3

Thermochimie, Cristallographie

Exercice 1 : Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

On étudie le système suivant à température T constante :



Dans le compartiment (1) (à gauche) on place une espèce A liquide à l'état pur. Dans le compartiment (2) (à droite), on place un mélange idéal de deux liquides A et B . Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi-perméable, qui laisse passer uniquement les molécules A . Dans un premier temps, la même pression P règne au-dessus des deux compartiments.

De façon générale, on montre que le potentiel chimique d'un constituant liquide I dans un mélange liquide où sa fraction molaire est x_I et sous la pression P est donné par :

$$\mu_I(T, P, x_I) = \mu_I^0(T) + V_{m,I}(P - P^0) + RT \ln(x_I)$$

où $V_{m,I}$ désigne le volume molaire de I , considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite.

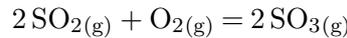
- Q.1** Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction associée à l'équilibre $A_{\ell, \text{pur}} = A_{\ell, \text{mel}}$, correspondant au passage de l'espèce A à travers la membrane.
- Q.2** En déduire que le système ne peut pas être à l'équilibre et indiquer son sens d'évolution.

On suppose maintenant qu'on crée des conditions de pression différentes : P_1 au-dessus du compartiment (1) et P_2 au-dessus de (2). On appelle *pression osmotique*, notée Π , la valeur particulière de $\Delta P = P_2 - P_1$ qui permet au système de rester en équilibre.

- Q.3** Exprimer Π en fonction de x_B (fraction molaire de B dans le mélange du compartiment (2) et de $V_{m,A}$.
- Q.4** En considérant que dans le mélange du compartiment (2), $x_B \ll 1$, montrer que Π est proportionnelle à la concentration molaire C_B de B dans le compartiment (2) et déterminer le coefficient de proportionnalité. Généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes (en très faible quantité devant l'espèce majoritaire A).
- Q.5** On considère de l'eau de mer, c'est à dire essentiellement une solution aqueuse de chlorure de sodium (Na^+ ; Cl^-) à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et à 298 K . Calculer sa pression osmotique Π . On donnera la réponse en Pascals puis en bars.
- Q.6** Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que $\Delta P > \Pi$? En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par osmose inverse.

Exercice 2 : Oxydation du dioxyde de soufre

En phase gazeuse, l'oxydation du dioxyde de soufre conduit à la formation de trioxyde de soufre, selon la réaction équilibrée suivante :



Données : On prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ puis à 25°C :

	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{3(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-296,8	0	-395,7	0
S_m^0 (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	248	205	256,4	191,5
$C_{p,m}^0$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	47,8	31,6	65,3	29,8

Q.1 Calculer, à $T_0 = 298 \text{ K}$:

- L'enthalpie standard de réaction. Interpréter son signe.
- L'entropie standard de réaction. Interpréter son signe.
- L'enthalpie libre standard de réaction.
- La constante d'équilibre K^0 .

Q.2 Dans quel sens la réaction évolue-t-elle quand on élève la température, à pression constante ? Justifier la réponse.

Q.3 Indiquer l'influence, à température constante, de la pression totale sur le taux de conversion à l'équilibre du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

On se place à $T_1 = 750 \text{ K}$. Le mélange initial est constitué par $n_1 = 100 \text{ mol}$ de dioxyde de soufre et par $n_0 = 50 \text{ mol}$ de dioxygène. La réaction conduit, sous une pression P_1 et à la température T_1 à un état d'équilibre caractérisé par un avancement $\xi_1 = 48 \text{ mol}$.

Q.4 En justifiant votre réponse et en explicitant vos hypothèses, déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à la température T_1 .

Q.5 Déterminer la quantité de matière de chaque composé à l'équilibre. Exprimer la valeur des pressions partielles des différents composés en fonction de la pression totale P_1 .

Q.6 En déduire la valeur de P_1 .

Un mélange gazeux sortant d'un four présente la composition molaire suivante : 8% de dioxyde de soufre, 12% de dioxygène et 80% de diazote. Ce mélange gazeux est introduit en continu dans un réacteur fonctionnant en régime stationnaire et à pression constante au sein duquel l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre est réalisée selon la réaction étudiée. Le diazote se comporte comme un gaz inerte. On considérera 100 mol de mélange gazeux à l'entrée du réacteur à la température T_1 .

On suppose que le réacteur fonctionne de manière isotherme à la température T_1 dans un premier temps. On observe que 98% du SO_2 est oxydé en SO_3 .

Q.7 Quelle est la valeur de l'avancement ξ_2 de la réaction dans ce cas ?

Q.8 En considérant que l'état d'équilibre est établi à la sortie du réacteur, déterminer P_2 .

Q.9 Calculer la quantité de chaleur Q_p échangée entre le système et l'extérieur.

Le réacteur fonctionne maintenant de façon adiabatique et sous une pression constante $P_3 = 1 \text{ bar}$. Le mélange gazeux précédent est toujours introduit à T_1 . Dans ce cas, on constate que 60% du SO_2 est oxydé en SO_3 .

- Q.10** Déduire de la valeur de l'avancement ξ_3 et du bilan énergétique, la valeur de la température T_3 des gaz à leur sortie du réacteur.
- Q.11** Calculer le quotient réactionnel Q_r de la réaction à la sortie du réacteur ainsi que la constante d'équilibre $K^0(T_3)$. Quelle remarque peut-on faire ?

Exercice 3 : Cristallographie du Rhodium

La masse volumique du rhodium cristallisé est : $\rho = 12,4 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Son réseau cristallin est de type cubique faces centrées et sa masse molaire est $M(\text{Rh}) = 102,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q.1** Représenter une maille de Rhodium. En déduire la longueur a de l'arête de cette maille ainsi que le rayon métallique R des atomes de rhodium.
- Q.2** Quelle est la coordinence d'un atome de rhodium dans ce réseau ?
- Q.3** Calculer la compacité C de ce réseau cristallin.
- Q.4** Calculer la taille maximale r_M que doit présenter un atome métallique susceptible d'occuper (sans déformation) les sites octaédriques du réseau. Même question si cet atome est susceptible d'occuper les sites tétraédriques.
- Q.5** Déterminer la nouvelle compacité C qu'on obtiendrait en occupant tous les sites octaédriques du réseau cristallographique du rhodium par des atomes de rayon r_M .