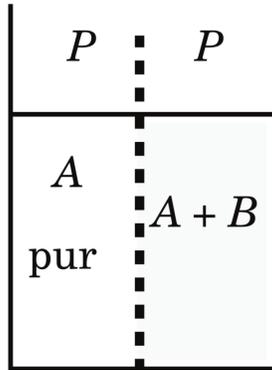


### DM 3 *Thermochimie*

#### 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.

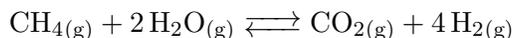
- Q.1** Donner l'expression de l'enthalpie libre de réaction associée à l'équilibre  $A_{\ell,pur} = A_{\ell,mel}$ , correspondant au passage de l'espèce  $A$  à travers la membrane.
- Q.2** En déduire que le système ne peut pas être à l'équilibre et indiquer son sens d'évolution.

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  $\Pi$ , la valeur particulière de  $\Delta P = P_2 - P_1$  qui permet au système de rester en équilibre.

- Q.3** Exprimer  $\Pi$  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  $\Pi$  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 ( $\text{Na}^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ) à  $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et à  $298 \text{ K}$ . Calculer sa pression osmotique  $\Pi$ . 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 : Production de dihydrogène

Le dihydrogène peut être obtenu par électrolyse de l'eau, mais sa production la plus importante en tonnage est issue du vaporéformage du méthane. Cette transformation, réalisée à 800 °C sous une pression de 35 bar, peut être décrite par l'équation de réaction suivante :



Données (à 298 K) :

	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2(g)</sub>	H <sub>2O(g)</sub>	CH <sub>4(g)</sub>
$\Delta_f H^0$ (en kJ · mol <sup>-1</sup> )	-393	0	-242	-74
$C_{pm}$ (en J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	45	27	-	-

$pK_{A1} = pK_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$  et  $pK_{A2} = pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$ .

Dans tout le problème, les gaz sont considérés comme parfaits et forment des mélanges parfaits. Le potentiel chimique des corps purs en phase condensée est indépendant de la pression.

- Q.1** Pourquoi l'enthalpie standard de formation du dihydrogène est-elle nulle ?
- Q.2** Calculer, à 298 K, la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à l'équilibre de vaporéformage. Comment s'appelle l'approximation consistant à supposer que cette grandeur ne dépend pas de la température ? On supposera cette approximation vraie dans la suite.
- Q.3** Quel est le signe de l'entropie standard de réaction associée à cet équilibre ? Justifier qualitativement.
- Q.4** En déduire qu'il existe une température minimale au-delà de laquelle un mélange constitué des quatre espèces, chacune étant à une pression partielle égale à la pression standard, évolue dans le sens de la disparition du méthane. Déterminer cette température.

Pour évaluer les besoins énergétiques associés au vaporéformage, on pose les hypothèses suivantes :

- la transformation est réalisée dans une enceinte fermée adiabatique, à pression constante de 35 bar, le méthane et la vapeur d'eau étant introduits en proportions stoechiométriques,
  - on suppose que la transformation est totale et que l'effet thermique dû à celle-ci se traduit uniquement par une baisse de la température des produits. Pour simplifier, on suppose que les capacités thermiques molaires à pression constante sont constantes dans l'intervalle de température considéré.
- Q.5** Calculer la valeur de la température finale du système dans le cadre de ces hypothèses. Commenter les besoins énergétiques associés à cette réaction si on désire maintenir une température de 800 °C.
- Q.6** Quelle est l'influence d'une hausse de pression sur l'avancement de la réaction pour un système initialement à l'équilibre ? Justifier qualitativement puis par le calcul.

Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber CO<sub>2(g)</sub> par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq). On admet que lorsque le dioxyde de carbone gazeux se solubilise, il forme de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub>.

- Q.7** Écrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
- Q.8** Quelle est la valeur du pH du système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stoechiométriques ?