

Correction du DM3

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

Q.1 L'enthalpie libre de réaction associée s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \mu_{A,mel} - \mu_{A,pur} \\ &= \mu_A^0(T) + V_{m,A}(P - P^0) + RT \ln(x_A) - \mu_A^0(T) + V_{m,A}(P - P^0) \\ &= RT \ln x_A < 0\end{aligned}$$

Q.2 Le système ne peut donc pas être en équilibre en présence de B . Le solvant A passe du compartiment (1) au compartiment (2) : le système tend à évoluer dans le sens de l'égalisation des concentrations du corps B dans les deux compartiments, donc de sa dilution dans le compartiment (2).

Q.3 L'égalité des potentiels dans les deux compartiments à l'équilibre $\mu_{A,mel} = \mu_{A,pur}$ s'écrit

$$\mu_A^0(T) + V_{m,A}(P_2 - P^0) + RT \ln(x_A) = \mu_A^0(T) + V_{m,A}(P_1 - P^0)$$

soit :

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{m,A}} \ln(x_A) = -\frac{RT}{V_{m,A}} \ln(1 - x_B)$$

Q.4 Si on suppose que $x_B \ll 1$, il vient :

$$\begin{aligned}\Pi &= -\frac{RT}{V_{m,A}} \ln(1 - x_B) \\ &\approx RT \frac{x_B}{V_{m,A}} = RT \frac{n_B}{(n_A + n_B)V_{m,A}} \\ &\approx RT \frac{n_B}{n_A V_{m,A}} = RT \frac{n_B}{V} = RTC_B\end{aligned}$$

En présence de plusieurs espèces dissoutes de fractions molaires x_i faibles, $x_A = 1 - \sum_i x_i$, donc :

$$\ln x_A \approx -\sum_i x_i \text{ puis } \Pi = \sum_i \Pi_i.$$

Q.5 Pour l'eau de mer à 298 K avec $[Cl^-] = [Na^+] = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 600 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$,

$$\Pi = \Pi_{Cl^-} + \Pi_{Na^+} = 3,0 \times 10^6 \text{ Pa} = 30 \text{ bar}$$

Q.6 Si $\Delta P > \Pi$, $\mu_{A,mel} - \mu_{A,pur} = V_{m,A}\Delta P + RT \ln(x_A) = V_{m,A}(\Delta P - \Pi) > 0$.

Le système n'est pas à l'équilibre et le solvant A passe dans le compartiment où son potentiel chimique est le plus faible, donc dans le compartiment (1) : la solution du compartiment (2) voit sa concentration en soluté augmenter pendant que la quantité d'eau pure augmente dans le compartiment (1).

Si on place dans le compartiment à haute pression de l'eau de mer (solution saline), on obtient de l'eau pure dans le compartiment basse pression, ce qui constitue le principe de dessalement par osmose inverse.

Exercice 2 : Production de dihydrogène

Q.1 Cela est dû au fait que $\text{H}_{2(\text{g})}$ correspond à l'état standard de référence de l'élément hydrogène à la température considérée.

Q.2 On utilise la loi de Hess :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \\ &= \Delta_f H^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 4\Delta_f H^0(\text{H}_{2(\text{g})}) - 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_{4(\text{g})}) \\ &= 165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Cette enthalpie standard de réaction ne dépend pas de la température lorsqu'on se place dans l'approximation d'Ellingham et en dehors de tout changement d'état.

Q.3 Selon l'équation-bilan de la réaction, il y a augmentation du nombre de moles de gaz lorsqu'on passe des réactifs aux produits. On en déduit par conséquent que l'entropie standard de formation est positive : $\Delta_r S^0 > 0$.

Q.4 Dans ces conditions (toutes les pressions partielles égales à la pression standard), le quotient de réaction vaut 1. Pour que la réaction se produise dans le sens de disparition du méthane (sens direct), il faut que $K^0(T) > 1$. On définit alors une température d'inversion T_i telle que $K^0(T_i) = 1$. On a alors :

$$\Delta_r G^0(T_i) = \Delta_r H^0 - T_i \Delta_r S^0 = 0$$

soit $T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} > 0$. Comme la réaction est endothermique, une augmentation de la température augmente la constante d'équilibre. En pratique, il faut donc se placer à une température supérieure à la température d'inversion.

Q.5 On réalise un tableau d'avancement :

	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	=	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	+	$4\text{H}_{2(\text{g})}$		n_{gaz}
E.I.	n_0		$2n_0$		0		0		$3n_0$
E.F.	0		0		n_0		$4n_0$		$5n_0$

L'avancement final est $\xi_e = n_0$. Pour déterminer la température de fin de réaction, on choisit de prendre un chemin thermodynamique particulier puisque la variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi :

- une première étape monotherme monobare au cours de laquelle l'avancement maximal est atteint

$$\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^0$$

- une deuxième étape jusqu'à l'état final durant lequel la température augmente, tous les autres paramètres restant constants

$$\Delta H_2 = (n_0 C_{pm}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 4n_0 C_{pm}(\text{H}_{2(\text{g})}))(T_f - T_i)$$

La réaction étant adiabatique et isobare, on a $\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, soit :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0}{C_{pm}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + 4C_{pm}(\text{H}_{2(\text{g})})} = -5 \text{ K}$$

C'est une valeur absurde, rigoureusement impossible à atteindre! Le modèle est probablement faux puisque avec une telle variation de température, le système ne pourra plus être adiabatique et il se réchauffera donc. De plus, bien avant d'atteindre ces températures, l'eau deviendra liquide puis solide, donc la réaction deviendra impossible.

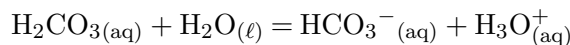
Cette valeur indique tout de même que la réaction est très endothermique, et qu'il faudra apporter une grande quantité d'énergie au système pour qu'il maintienne sa température de 800 °C.

- Q.6** On remarque avec le tableau d'avancement que la quantité de matière de gaz augmente au cours de la réaction. Une augmentation de la pression va donc déplacer l'équilibre dans le sens indirect. Par le calcul, il faut écrire le quotient de réaction :

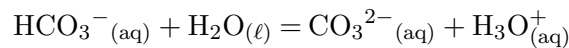
$$Q_r = \frac{P(\text{H}_2)^4 \cdot P(\text{CO}_2)}{P(\text{CH}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot (P^0)^2} = \frac{x(\text{H}_2)^4 \cdot x(\text{CO}_2)}{x(\text{CH}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O})^2} \left(\frac{P}{P^0} \right)^2$$

Une augmentation de la pression a pour effet d'augmenter le quotient de réaction, donc lors du retour à l'équilibre, la réaction va avoir lieu dans le sens indirect.

- Q.7** Il s'agit d'une réaction acido-basique. Les deux réactions mises en jeu sont :

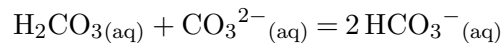


de constante $K_{A1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]}{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]}$ et



de constante $K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]}$.

L'acide du premier couple réagit avec la base du second :



de constante $K = \frac{K_{A1}}{K_{A2}} = \frac{[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]} = 10^{pK_{A2} - pK_{A1}} = 10^4 \gg 1$. On peut donc dire que la réaction est très favorisée, voire quasi-totale.

- Q.8** Pour faire apparaître le pH avec les constantes d'acidité, on en prend le produit :

$$K_{A1} \cdot K_{A2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]}{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]}{[\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}]} = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^2$$

car les réactifs sont pris en proportions stoechiométriques. Ainsi,

$$pH = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = \frac{pK_{A1} + pK_{A2}}{2} = 8,3$$

••• FIN •••