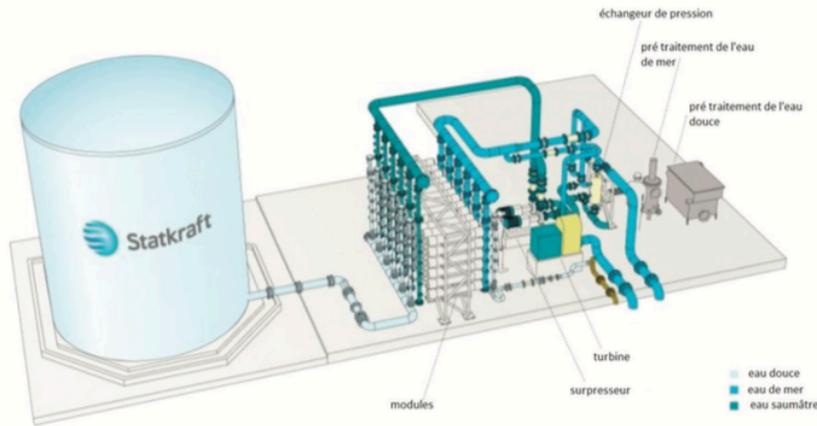


DM Thermochimie – Autour du potentiel chimique

Partie 1 : La pression osmotique appliquée à la conversion chimico-mécanique

En 2009, la centrale osmotique d'Hurum est inaugurée au sud de la Norvège. Cette installation particulière avait pour but la conversion d'énergie chimique en énergie électrique par le biais d'un phénomène thermodynamique appelé osmose.



On s'intéresse ici à l'étude thermodynamique de deux réservoirs, l'un contenant de l'eau de mer (noté A), l'autre ne contenant que de l'eau pure (noté B). Ces deux réservoirs sont séparés par une membrane semi-perméable ne laissant passer que l'eau.

Spontanément, le gradient de concentration génère un transfert d'eau du réservoir B vers le réservoir A. On note p_A et p_B les pressions dans les deux réservoirs à une même cote arbitraire.

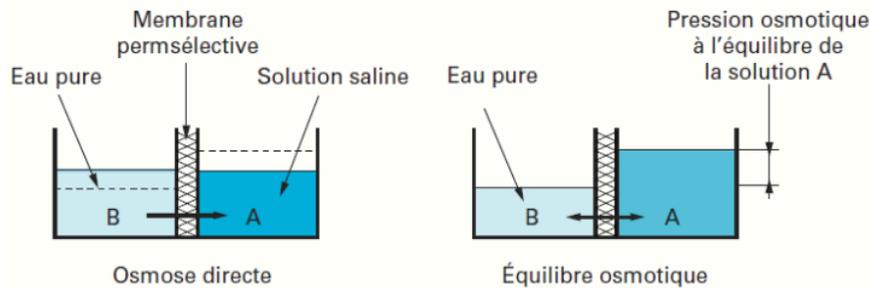


FIGURE 14 – Schéma de principe de l'osmose

- F1.** On cherche à étudier l'équilibre final. Donner la condition exprimant l'équilibre du potentiel chimique du solvant entre les deux phases.
- F2.** On note x la fraction molaire de sel dissous dans l'eau de mer. Donner l'expression du potentiel chimique de l'eau dans le réservoir A (on notera μ^* le potentiel du solvant pur). En déduire l'égalité suivante

$$\mu^*(p_A, T) + RT \ln(1 - x) = \mu^*(p_B, T) \quad (21)$$

- F3.** On rappelle que $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m^*$, où V_m^* est le volume molaire du corps pur, supposé ici constant. En déduire une expression de $\mu^*(p_A, T) - \mu^*(p_B, T)$ en fonction de V_m^* et de $\Delta p = p_A - p_B$.
- F4.** Pour un litre d'eau de mer diluée de salinité $s = 0,35 \text{ g/L}$, calculer x . Montrer qu'on peut raisonnablement faire l'approximation $\ln(1 - x) \approx -x$
- F5.** En déduire une expression de Δp en fonction de R, T, x et V_m^* (on rappelle que $V_m^* = \frac{M}{\rho}$, où M est la masse molaire et ρ la masse volumique). Faire une application numérique à T_0 . Comment Δp est-elle liée à la différence de hauteur d'eau Δh entre les deux réservoirs ?
- F6.** Comment peut-on tirer de l'énergie de ce processus au bord de la mer ?
- F7.** Peut-on imaginer inverser ce processus ? Quel en serait l'intérêt ?

DONNÉES

Accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$.

Numéro atomique et masse molaire des éléments utiles

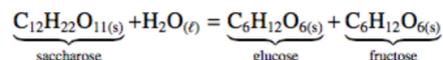
| | Z | M (g/mol) |
|----|----|-----------|
| H | 1 | 1 |
| C | 6 | 12 |
| O | 8 | 16 |
| Na | 11 | 23 |
| S | 16 | 32 |
| Cl | 17 | 35,5 |
| Ca | 20 | 40 |
| Mn | 25 | 54,9 |
| Br | 35 | 79,9 |

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Partie 2 : Mesure de la proportion de saccharose dans le sirop d'érable

Document - La composition du sirop d'érable

Le principal sucre qui compose le sirop d'érable est le saccharose. Dans l'eau avec ou sans l'intervention d'enzyme, l'inversion du saccharose donne lieu à la formation d'un mélange de glucose et de fructose, le sucre inverti :



Le sucre inverti étant plus soluble que le saccharose, la teneur en inverti d'un sirop influence ses propriétés de cristallisation. Plus un sirop est inverti, moins il aura tendance à cristalliser. Ainsi pour préparer des produits dérivés tels que la tire d'érable ou le caramel à l'érable qui doivent demeurer exempts de cristallisation, on utilise un sirop inverti. Par contre, pour fabriquer des produits à cristallisation fine, comme le beurre d'érable ou le sucre mou, on utilise des sirops non invertis.

Source : *Technique pour le dosage du sucre inverti dans le sirop d'érable*, J. Dumont (1998)

Q32. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction d'inversion du saccharose à 298 K.

Q33. En déduire la valeur de sa constante d'équilibre K° à 298 K. Qu'en conclure ?

On prépare une solution de saccharose de concentration $[S]_0 = 0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À $T_1 = 293 \text{ K}$, on suit l'évolution temporelle de la concentration en saccharose $[S](t)$ (voir **tableau 2**).

| t (h) | 0 | 100 | 250 | 500 | 750 | 1 000 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0,400 | 0,346 | 0,280 | 0,196 | 0,140 | 0,100 |

Tableau 2 – Cinétique d'inversion du saccharose : résultats expérimentaux

Q34. Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose et déterminer la valeur de sa constante de vitesse k_1 dans les conditions de l'expérience.

Q35. À $T_2 = 313 \text{ K}$, on mesure une constante de vitesse $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. Exprimer littéralement puis numériquement l'énergie d'activation E_a de cette réaction.

Pour déterminer la proportion de saccharose dans le sirop d'érable, il est possible d'estimer la masse molaire moyenne des sucres présents, définie comme le rapport de la masse totale de sucre sur la quantité de matière totale de sucre, en mesurant l'abaissement cryoscopique d'une solution diluée de sirop d'érable. On considère une solution aqueuse formée d'une masse m_{eau} d'eau liquide de masse molaire M_{eau} et d'une masse m_{sucres} de sirop d'érable supposée constituée exclusivement d'un mélange de sucres de masse molaire moyenne M_{sucres} . On suppose que :

- la quantité de matière des sucres est négligeable devant celle de l'eau en phase liquide ;
- la phase liquide est idéale ;
- la phase solide est constituée d'eau pure.

On note respectivement $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T)$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T)$ les potentiels chimiques de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, à une température T donnée. À pression fixée, on donne l'expression du potentiel chimique d'un constituant i en phase condensée en fonction de son activité a_i :

$$\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i. \quad (17)$$

Q36. Écrire, en la justifiant brièvement, une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T_{\text{fus}})$ et $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T_{\text{fus}})$.

En présence de sucre, la température de fusion du liquide est modifiée et devient T'_{fus} .

Q37. Exprimer la fraction molaire x_{eau} de l'eau dans la phase liquide, en fonction de m_{eau} , m_{sucres} , M_{eau} et M_{sucres} . Écrire ensuite une relation entre $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}(T'_{\text{fus}})$, $\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}(T'_{\text{fus}})$, R , T'_{fus} et x_{eau} .

La relation de Gibbs-Duhem donne la variation élémentaire du potentiel chimique de l'eau pure sous l'effet d'une variation de température dT , à pression fixée :

$$d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}} dT \quad \text{et} \quad d\mu_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} = -S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}} dT \quad (18)$$

où $S_{\text{eau}}^{*,\text{liq}}$ et $S_{\text{eau}}^{*,\text{sol}}$ désignent respectivement les entropies molaires de l'eau pure en phase liquide et en phase solide, supposées indépendantes de la température.

Q38. Déduire de ces relations différentielles et des questions précédentes l'équation :

$$(T'_{\text{fus}} - T_{\text{fus}})\Delta_{\text{fus}}H = RT_{\text{fus}}T'_{\text{fus}} \ln x_{\text{eau}} \quad (19)$$

où $\Delta_{\text{fus}}H$ désigne l'enthalpie molaire de fusion de l'eau pure.

Q39. On note $x_{\text{sucres}} = 1 - x_{\text{eau}}$ la fraction molaire des sucres dans la phase liquide. En supposant la température T'_{fus} peu éloignée de T_{fus} , ainsi que $x_{\text{sucres}} \ll 1$, démontrer que :

$$T_{\text{fus}} - T'_{\text{fus}} = Kx_{\text{sucres}} \quad (20)$$

avec K la constante cryoscopique, à exprimer en fonction de R , T_{fus} et de $\Delta_{\text{fus}}H$.

On prépare une solution à 15 % en masse de sirop d'érable. La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,5 °C.

Q40. En déduire la valeur numérique de x_{sucres} , puis celle de M_{sucres} .

Q41. Le sirop d'érable est composé d'un mélange de saccharose, glucose et fructose obtenu à partir de saccharose pur. Calculer la proportion molaire en saccharose du sirop d'érable, puis la proportion massique.

Données pour la sous-partie III.2

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Changement d'état solide-liquide de l'eau pure à $P = 1 \text{ bar} = P^\circ$:

- Température : $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$
- Enthalpie de fusion molaire : $\Delta_{\text{fus}}H = 6,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masses molaires :

| | eau | saccharose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) | glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) | fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) |
|--|-----|--|---|--|
| M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 18 | 342 | 180 | 180 |

Données thermodynamiques à 298 K :

| | $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11(s)}$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$ (glucose) | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$ (fructose) |
|--|----------------------------|--|--|---|
| $\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) | -286 | -2 226 | -1 273 | -1 266 |
| S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 70 | 360 | 212 | 223 |