

<b>EXPLOITATION DU POTENTIEL CHIMIQUE :</b>
<b>EQ. D'UN CORPS SOUS PLUSIEURS PHASES, OSMOSE ..... 2</b>

I- EGALITE DES POTENTIELS CHIMIQUES A L'EQUILIBRE..... 2

II- APPLICATION DIRECTE : OSMOSE..... 2

*1- Principe expérimental ..... 2*

*2- Etudes qualitatives et quantitatives de l'osmose..... 3*

*3- Osmose inverse : purification de l'eau..... 4*

DOCUMENT : ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS D'UNE UNITE D'OSMOSE INVERSE ..... 4

<b>EXERCICES : autres applications ..... 7</b>
--

# EXPLOITATION DU POTENTIEL CHIMIQUE :

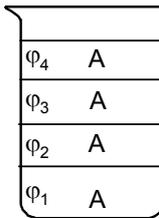
## EQ. D'UN CORPS SOUS PLUSIEURS PHASES, OSMOSE

On rappelle que l'équilibre d'un système est réalisé pour  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G(T,P) = \sum (\bar{v}_i \cdot \mu_i(T,P)) = 0$

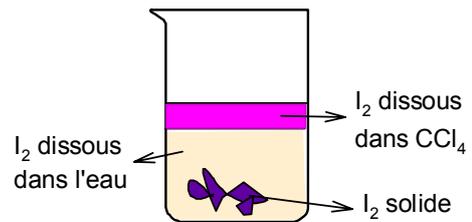
Tous les équilibres entre phases peuvent s'écrire sous la forme :  $A_\varphi = A_{\varphi'}$

### I- EGALITE DES POTENTIELS CHIMIQUES A L'EQUILIBRE

Cas général



Cas particulier



On suppose le système à l'équilibre, avec un corps présent sous plusieurs phases :

$$\text{Condition d'équilibre du système : } (\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta_r G(T,P) = \sum \bar{v}_i \mu_i(T,P) = 0$$

Réactions chimiques associées aux équilibres :

$$(1) A_{\varphi 1} = A_{\varphi 2} \quad \Delta_r G_1(T,P) = -\mu_{A,\varphi 1}(T,P) + \mu_{A,\varphi 2}(T,P) = 0$$

$$(2) A_{\varphi 2} = A_{\varphi 3} \quad \Delta_r G_2(T,P) = -\mu_{A,\varphi 2}(T,P) + \mu_{A,\varphi 3}(T,P) = 0$$

$$(3) A_{\varphi 3} = A_{\varphi 4} \quad \Delta_r G_3(T,P) = -\mu_{A,\varphi 3}(T,P) + \mu_{A,\varphi 4}(T,P) = 0$$

...

$$\text{Donc : } \mu_{A,\varphi 1}(T,P) = \mu_{A,\varphi 2}(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_{A,\varphi 2}(T,P) = \mu_{A,\varphi 3}(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_{A,\varphi 3}(T,P) = \mu_{A,\varphi 4}(T,P)$$

$$I_{2, \text{solide}} = I_{2, \text{d, eau}} \quad \Delta_r G_1(T,P) = -\mu_{I_2, \text{solide}}(T,P) + \mu_{I_2, \text{d, eau}}(T,P) = 0$$

$$I_{2, \text{d, eau}} = I_{2, \text{d, CCl}_4} \quad \Delta_r G_2(T,P) = -\mu_{I_2, \text{d, eau}}(T,P) + \mu_{I_2, \text{d, CCl}_4}(T,P) = 0$$

$$\text{Donc : } \mu_{I_2, \text{solide}}(T,P) = \mu_{I_2, \text{d, eau}}(T,P) \quad \text{et} \quad \mu_{I_2, \text{d, eau}}(T,P) = \mu_{I_2, \text{d, CCl}_4}(T,P)$$

**Conclusion :** Soit un corps A en équilibre(s) sous n phases, on peut écrire (n-1) égalités :  $\mu_{\varphi i}(T,P) = \mu_{\varphi i+1}(T,P)$   
 Ou Les potentiels chimiques d'un corps A en équilibre(s) sous plusieurs phases sont égaux.

### II- APPLICATION DIRECTE : OSMOSE

#### 1- Principe expérimental

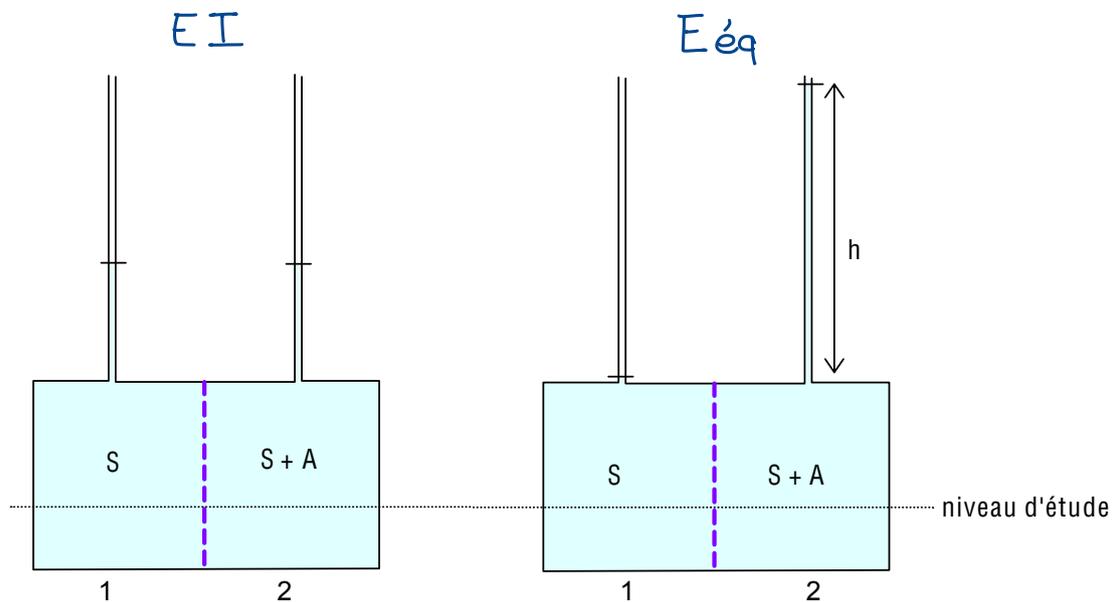
L'osmose est un phénomène basé sur la conjonction d'une membrane semi-perméable ET d'un gradient de concentration de part et d'autre de la dite membrane.

Une membrane semi-perméable est une membrane qui laisse passer le solvant, mais ne laisse pas passer les solutés. Il existe des membranes spécifiques, adaptées aux couples solvant / soluté que l'on souhaite utiliser.

Le phénomène observé est le suivant :

Dans une cuve séparée en 2 compartiments, séparés par une membrane semi-perméable, un compartiment contient un **solvant S** pur, et l'autre un mélange du même solvant avec un **soluté A**. A l'état initial, on a rempli les compartiments de telle sorte que les niveaux dans les capillaires de sortie soient identiques. Le système ainsi construit évolue : le niveau monte dans le capillaire au-dessus de la solution qui contient le soluté, alors qu'il s'abaisse dans le compartiment de solvant pur. Le niveau finit par se stabiliser à une hauteur mesurable h.

Ainsi à l'état initial, la pression dans chaque compartiment est la même, alors qu'à l'état final, la pression dans le compartiment avec soluté est supérieure. L'équilibre est donc trouvé à l'aide d'un différentiel de pression.



## 2- Etudes qualitatives et quantitatives de l'osmose

Seule espèce en équilibre de part et d'autre de la membrane : S



Le mélange liquide sera considéré comme un mélange condensé dans la référence des corps purs, la seule référence capable d'étudier l'influence de la pression :

**Etude de l'état initial :**  $P_1 = P_2 = P$

A l'état initial dans le compartiment 1 :  $\mu_{S1}(T, P) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^{\circ}) + RT \ln(1) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^{\circ})$

A l'état initial dans le compartiment 2 :  $\mu_{S2}(T, P) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^{\circ}) + RT \ln(1 - x_A)$

$$\begin{array}{l} \mu_{S1}(T, P) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^{\circ}) \\ \mu_{S2}(T, P) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P - P^{\circ}) + \underbrace{RT \ln(1 - x_A)}_{< 0} \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \mu_{S1}(T, P) > \mu_{S2}(T, P) \\ \text{Le système N'est PAS à l'équilibre} \end{array}$$

Second Principe :  $dG = \Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$  Or  $\Delta_r G = \sum (\bar{v}_i \cdot \mu_i(T, P)) = \mu_{S2}(T, P) - \mu_{S1}(T, P) < 0$

Donc pour obéir au 2<sup>nd</sup> principe,  $d\xi > 0 \Leftrightarrow$  le solvant S va passer du compartiment 1 vers le compartiment 2

L'effet d'un tel transfert sera une diminution de la colonne d'eau au-dessus de 1, soit  $P_1 \downarrow$ , une augmentation de la colonne d'eau au-dessus de 2, soit  $P_2 \uparrow$ , et une dilution de A dans le compartiment 2, soit  $x_A \downarrow$ . Ces trois variations concourent à obtenir le « rapprochement » puis l'égalité des potentiels, c'est-à-dire l'équilibre.

### Etude de l'état final d'équilibre

$\mu_{S1}(T, P_1) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P_1 - P^{\circ}) + RT \ln(1) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P_1 - P^{\circ})$

$\mu_{S2}(T, P_2) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P_2 - P^{\circ}) + RT \ln(1 - x'_A)$

**Equilibre**  $\Rightarrow \mu_{S1}(T, P_1) = \mu_{S2}(T, P_2) \Rightarrow \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P_1 - P^{\circ}) = \mu_S^{\circ}(T) + V_{mS}(P_2 - P^{\circ}) + RT \ln(1 - x'_A)$

$$\Rightarrow V_{mS}(P_2 - P_1) = -RT \ln(1 - x'_A)$$

Notons  $\pi = P_2 - P_1$ , la différence de pression entre les 2 compartiments, créée par la colonne d'eau de hauteur h.

$$\Rightarrow V_{mS} \cdot \pi = -RT \ln(1 - x'_A) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\pi = -\frac{RT}{V_{mS}} \ln(1 - x'_A)} \quad \text{Ainsi hauteur d'eau et dilution s'accordent} \rightarrow \text{équilibre}$$

$\pi$  est la pression OSMOTIQUE, créée par le différentiel de potentiel chimique à l'état initial, en raison des concentrations différentes du soluté A. On remarquera que  $\pi$  ne dépend pas de la nature de A, mais seulement de sa quantité : on dit que la pression osmotique est une propriété **COLLIGATIVE**.

### Etude quantitative de l'état d'équilibre après simplification

Supposons que le soluté A soit suffisamment dilué, de telle sorte que l'on puisse assimiler le  $\ln(1-x'_A)$  à son développement limité :  $-x'_A$

$$\Rightarrow V_{mS} \cdot \pi = RT \cdot x'_A = RT \frac{n_A}{n_A + n_S} \approx RT \frac{n_A}{n_S} \Rightarrow n_S \cdot V_{mS} \cdot \pi = n_A \cdot RT \Rightarrow \pi \cdot V_S = n_A \cdot RT$$

car A très dilué  
 $\Rightarrow n_S \gg n_A$

forme facile à retenir  
car évoque la loi des gaz parfaits ! ( HS )

### Application à l'analyse

Supposons que le soluté A ait été introduit dans le compartiment 2 sous la forme d'une masse  $m$  ( en gramme ) de soluté de masse molaire inconnue  $M_A$  ( en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ), dans un volume  $V_S$  de solvant. A l'équilibre, on mesure une hauteur  $h$  de colonne d'eau supplémentaire entre 2 et 1.

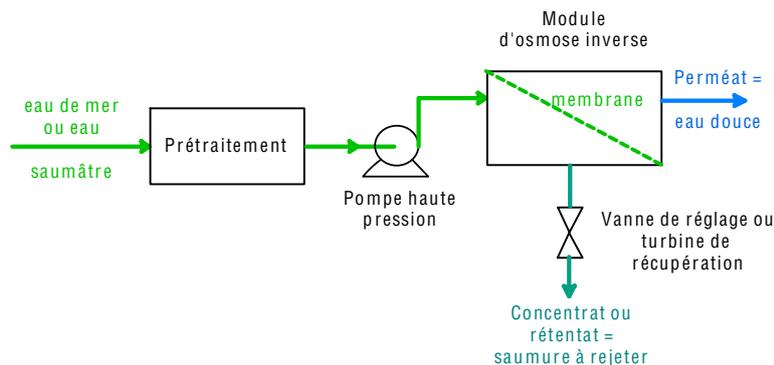
$$\pi = \rho_S \cdot g \cdot h = \frac{m}{M_A} \cdot \frac{RT}{V_S} \Rightarrow M_A = \frac{m \cdot RT}{\rho_S \cdot g \cdot h \cdot V_S} \quad \text{Attention unités !}$$

La masse molaire inconnue d'un soluté A peut donc être mesurée expérimentalement, connaissant la masse volumique du solvant employé, la hauteur de la colonne, et la température de l'expérience. Cette méthode est employée pour déterminer la masse molaire de protéines, ou de polymères. Leur masse molaire étant très élevée, la pesée d'une masse conséquente d'échantillon fournit néanmoins une solution très diluée, dans le domaine d'application de cette formule.

## 3- Osmose inverse : purification de l'eau

### DOCUMENT : ÉLÉMENTS CONSTITUTIFS D'UNE UNITÉ D'OSMOSE INVERSE

Figure 2. Éléments constitutifs d'une unité d'osmose inverse



Le dessalement par osmose inverse nécessite d'abord un pré-traitement très poussé de l'eau de mer pour éviter le dépôt de matières en suspension sur les membranes qui conduirait très rapidement à une diminution des débits produits.

Il est nécessaire de retenir toutes les particules de dimension supérieure à 10 à 50  $\mu\text{m}$  selon le type de module d'osmose inverse. Ceci est réalisé à l'aide d'une préfiltration grossière puis d'une filtration sur sable pour éliminer les matières en suspension les plus grosses. Puis un traitement biocide et une acidification sont nécessaires pour éviter le développement de microorganismes sur la membrane et éviter la précipitation de carbonates. Enfin une filtration sur cartouches permet de retenir les particules de taille de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  qui n'ont pas été retenues par le filtre à sable.

La pompe haute pression permet ensuite d'injecter l'eau de mer dans le module d'osmose inverse dans lequel se trouvent les membranes.

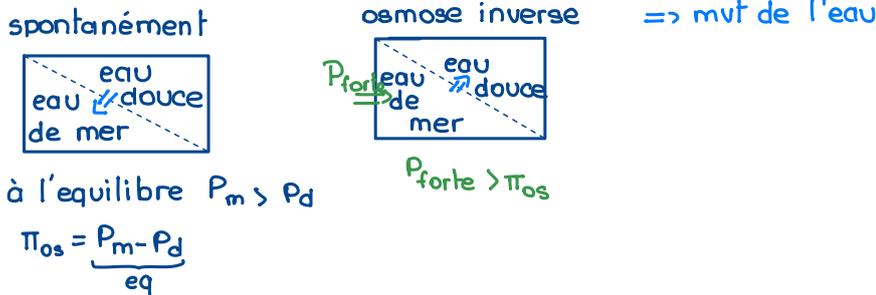
De plus, un deuxième phénomène intervient lors de l'osmose inverse, il s'agit de la polarisation de concentration de la membrane. En effet, au cours du temps, la concentration de la solution salée augmente puisque la majorité des molécules sont retenues d'un seul côté de la membrane. De ce fait, la pression osmotique augmente également près de la couche limite, avec des risques de précipitation des composés à faible produit de solubilité. Pour un même rendement, la pression à appliquer est donc plus élevée. Pour éviter ce phénomène on balaye la membrane du côté de la solution salée par un flux d'eau continu. Toute l'eau n'est pas filtrée, une partie sert à nettoyer la membrane. Ce procédé est donc semblable à une filtration tangentielle. L'eau non filtrée est appelée rétentat tandis que l'eau qui a traversé la membrane est appelée perméat.

Afin de limiter la consommation d'énergie du procédé, on peut placer sur le circuit du rétentat une turbine qui permet de récupérer une partie de l'énergie contenue dans ce fluide sous haute pression.

**Questions :**

Quel est le principe de l'osmose inverse ? Pourquoi cela permet-il le dessalement de l'eau de mer ? Quel est la pression minimale à imposer ? Pourquoi impose-t-on une pression de l'ordre de 50 bars ?  
 ( données : salinité de l'eau de mer :  $35 \text{ g.L}^{-1}$ , masse molaire du chlorure de sodium :  $58,5 \text{ g.mol}^{-1}$  )

Le principe de l'osmose inverse est d'exercer une pression



Dessalement car  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$  ne traversable ps la membrane semi permeable

$$E_s = E_{\text{eau douce}}^*$$

Critère d'évolution  $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$ . On veut créer de l'eau douce ie sens direct ie  $d\xi > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0$

$$\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow -\mu_{E_s} + \mu_{E^*} < 0$$

$$\Leftrightarrow -(\mu_E^0(T) + RT \ln \alpha_{E_s} + V_{mE} (P - P^0)) + (\mu_E^0(T) + RT \ln (\alpha_{E^*})) + V_{mE} (P^0 - P) < 0$$

$\uparrow$   
pressio sorli  
eau douce

$$\Delta \quad \alpha_E + \alpha_{\text{Na}^+} + \alpha_{\text{Cl}^-} = 1$$

$$\alpha_E + 2 \alpha_{\text{NaCl}} = 1$$

$$\Leftrightarrow -\mu_E^0(T) - RT \ln (1 - 2\alpha_{\text{NaCl}}) - V_{mE} (P - P^0) + \mu_E^0(T) < 0$$

$$\Leftrightarrow -RT \ln (1 - 2\alpha_{\text{NaCl}}) - V_{mE} (P - P^0) < 0$$

$$\Leftrightarrow -RT \ln (1 - 2\alpha_{\text{NaCl}}) < V_{mE} (P - P^0)$$

$$\Leftrightarrow \frac{-RT \ln (1 - 2\alpha_{\text{NaCl}})}{V_{mE}} + P^0 < P$$

$$\Leftrightarrow \frac{-8,314 \times 293}{18 \cdot 10^{-6}} \cdot \ln \left( 1 - 2 \times \frac{35/58,5}{\frac{35}{58,5} + \frac{1000}{18}} \right) + 10^5 = 29,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Leftrightarrow 29,7 \cdot 10^5 < P$$

- pression forte pour débit élevée
- pour compenser augmentation  $\rightarrow$  pression nécessaire.
- pour nettoyer membrane de NaCl.

## Révision

Egalité des potentiels chimique à l'équilibre :

Soit un corps A en équilibre (s) sous n phases, on peut écrire (n-1) égalités :  $\mu_{\phi_i}(T, P) = \mu_{\phi_{i+1}}(T, P)$   
Ou les potentiels chimiques d'un corps A en équilibre (s) sous plusieurs phases sont égaux.

différence de pression entre deux compartiments.

pression OSMOTIQUE :  $\pi = - \frac{RT}{V_{m3}} \ln(1 - x_A)$

$V_{\text{solvant}}$  dans  
comp. diluée

$$\pi \cdot V_s = n_A \cdot RT$$

$P_2 < P_1$   $\hookrightarrow n_{\text{mole A}}$  dans  
comp. diluée

$$n_A = \frac{m \cdot RT}{P_s \cdot g \cdot h}$$