

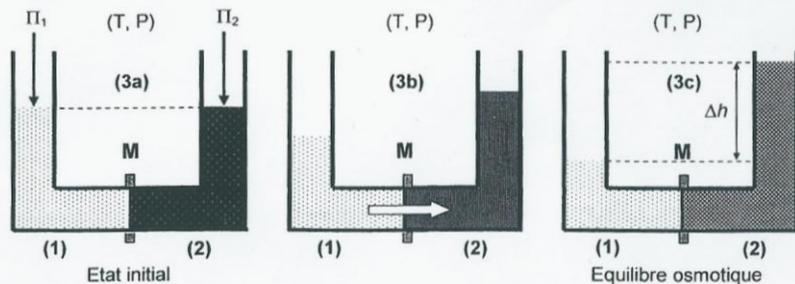
Potentiel chimique - Osmose

L'osmose est un phénomène physico-chimique qui se produit lors du transfert de solutions à travers une membrane semi-perméable. L'osmose permet d'épurer un solvant de ses polluants, améliorant ainsi la technique de filtration, ou de concentrer une solution en éliminant le solvant. Ce transfert du solvant, ici l'eau, s'effectue sous l'action d'un gradient de concentration.

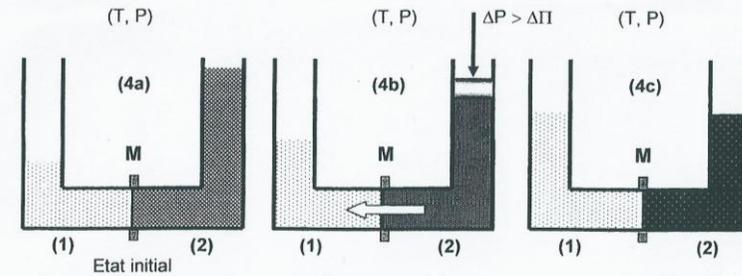
Considérons un système  $\mathcal{S}$  (figure 3a) constitué de deux compartiments de même volume  $V$  et à la même température  $T$ . La membrane  $M$  qui les sépare est semi-perméable, seules les molécules de solvant  $E$  peuvent la traverser alors qu'elle est imperméable aux espèces  $A$  dissoutes en solution et constituantes du soluté. Les solutions sont supposées idéales.

- Le compartiment (1) contient  $n_{A(1)}$  moles de  $A$  et  $n_{E(1)}$  moles de  $E$ ; la solution a pour fraction molaire  $x_{A(1)}$  en  $A$  et  $x_{E(1)}$  en  $E$ .

- Le compartiment (2) contient  $n_{A(2)}$  moles de  $A$  et  $n_{E(2)}$  moles de  $E$ ; la solution a pour fraction molaire  $x_{A(2)}$  en  $A$  et  $x_{E(2)}$  en  $E$ .
- Le compartiment (2) contient la solution la plus concentrée ou la plus saline :  $x_{A(2)} > x_{A(1)}$ .



Figures 3 : osmose directe



Figures 4 : osmose inverse

Le potentiel chimique  $\mu_i(T, P)$  d'un constituant  $A_i$  dans un mélange liquide idéal sous une pression  $P$  et à la température  $T$  est relié à sa fraction molaire  $x_i$  et au potentiel chimique  $\mu_i^*(T, P)$  du constituant  $A_i$  pur pris dans les mêmes conditions  $(T, P)$  par la relation :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

- A1\*a.** Quelles relations a-t-on entre les fractions molaires  $x_{A(1)}$  et  $x_{E(1)}$ , puis entre  $x_{A(2)}$  et  $x_{E(2)}$  ?
- A1\*b.** Exprimer, pour le compartiment (1), les potentiels chimiques  $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$  du solvant  $E$  et  $\mu_{A(1)}(T, P, x_{A(1)})$  du soluté  $A$  en fonction de  $x_{E(1)}$ ,  $x_{A(1)}$  et des potentiels chimiques des corps purs. Ecrire de même  $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$  et  $\mu_{A(2)}(T, P, x_{A(2)})$  pour le compartiment (2).

L'osmose directe se traduit par un flux du solvant dirigé du compartiment (1) vers le compartiment (2) (figure 3b) jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre osmotique (figure 3c).

- A1\*c.** Relier les variations  $dn_{E(1)}$  et  $dn_{E(2)}$  dues au passage spontané du solvant à travers la membrane. Que dire de  $dn_{A(1)}$  et  $dn_{A(2)}$  ?
- A1\*d.** La température et la pression étant constantes, écrire la différentielle  $dG$  de l'enthalpie libre du système  $\mathcal{S}$  en fonction de  $\mu_{E(1)}(T, P, x_{E(1)})$ ,  $\mu_{E(2)}(T, P, x_{E(2)})$  et  $dn_{E(1)}$ , puis en fonction de  $x_{A(1)}$ ,  $x_{A(2)}$ ,  $dn_{E(1)}$ , de la température  $T$  et de la constante des gaz parfaits  $R$ .
- A1\*e.** En déduire le sens du transfert des molécules de solvant à travers la membrane.

La pression osmotique absolue  $\Pi_i$  de la solution (1) est définie comme la pression qu'il faut lui appliquer pour arrêter l'arrivée du solvant - l'eau dans la solution (1) - en considérant que la solution (2) n'est constituée que d'eau pure (figure 3a). Le volume molaire du solvant pur, supposé indépendant de la pression dans l'intervalle de pression considéré, est défini par :

$$v_E^* = \left( \frac{\partial \mu_E^*(T, P)}{\partial P} \right)_T$$

A.2\*

Ecrire la différentielle de l'enthalpie libre du système  $dG$  du système  $\mathcal{S}$

en fonction notamment de  $\mu_E^*(T, P + \Pi_1)$ ,  $\mu_E^*(T, P)$  et  $x_{A1}$ .

Quelle est la condition d'équilibre du système  $\mathcal{S}$  ?

Déterminer dans le cas d'une solution assez diluée où  $x_{A(1)} \ll 1$  et  $\Pi_1 \ll P$ , la différence :

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P).$$

En déduire la relation de Van't Hoff reliant  $\Pi_1$ ,  $x_{A(1)}$ ,  $R$ ,  $T$  et  $v_E^*$  :  $\Pi_1 v_E^* = x_{A(1)} R T$ .

**A2\*b.** Quelle équation relie  $\Pi_1$ , le volume du solvant pur  $V_E$ ,  $n_{A(1)}$ ,  $R$  et  $T$  ?

Quelle loi connue cette l'expression vous rappelle-t-elle ?

Déduire de cette loi l'expression de  $\Pi_1$  en fonction de  $R$ ,  $T$  et  $C_{A(1)}$  la concentration molaire du soluté A. [le volume du solvant pur  $v_E^*$  est supposé identique au volume de la solution (solvant + soluté)].

Dans le cas où le compartiment (1) contient plusieurs espèces dissoutes  $A_i$  de concentrations molaires respectives  $C_{i(1)}$ , la pression osmotique absolue  $\Pi_1$  de la solution (1) est :

$$\Pi_1 = \sum_i C_{i(1)} R T$$

**A2\*c.** Calculer la pression osmotique absolue d'une solution aqueuse de NaCl, dont la concentration en sel vaut  $0,35 \text{ g.L}^{-1}$  (ou  $0,35 \text{ kg.m}^{-3}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

Données : masses molaires  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ; constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Exprimer cette pression osmotique en bar, sachant qu'un bar vaut  $10^5 \text{ Pa}$ .

Revenons au système  $\mathcal{S}$  :  $\Pi_1$ , la pression osmotique absolue de la solution (1) et  $\Pi_2$ , la pression osmotique absolue de la solution (2) sont les pressions qu'il faut respectivement appliquer pour stopper le flux de solvant à travers la membrane (figure 3a).

**A3\*a.** La solution (2) est constituée des mêmes espèces dissoutes  $A_i$  que la solution (1), mais à des concentrations différentes  $C_{i(2)}$  : écrire  $\Pi_2$  en fonction de  $C_{i(2)}$ ,  $R$  et  $T$ .

**A3\*b.** Lorsque les surpressions  $\Pi_1$  et  $\Pi_2$  ne sont plus appliquées, montrer que le système atteint une position d'équilibre caractérisée par une dénivellation  $\Delta h$  (figure 3c ou 4a) correspondant à la pression osmotique apparente :  $\Delta\Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = \rho_s g \Delta h$ , où  $\rho_s$  est la masse volumique de la solution et  $g$  l'accélération de la pesanteur.

**A3\*c.** Les deux compartiments renferment des solutions aqueuses de NaCl aux concentrations respectives de  $35 \text{ g.L}^{-1}$  et  $0,35 \text{ g.L}^{-1}$  ; calculer, à  $25^\circ\text{C}$ , la pression osmotique apparente  $\Delta\Pi$ , exprimée en bar.

Extrait de E3A 2007 - PSI