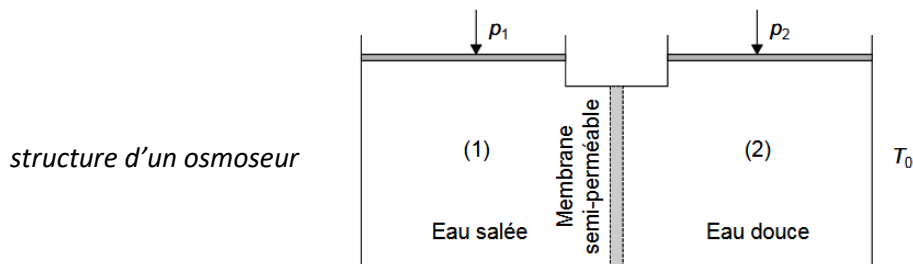


POTENTIEL CHIMIQUE : Filtration par osmose inverse

Pour purifier une eau de source trop minéralisée, traiter une eau saumâtre ou dessaler de l'eau de mer afin de la rendre potable, on utilise fréquemment la technique de l'osmose inverse. Elle peut s'avérer plus économique en énergie que les techniques classiques par filtration ou distillation. Avant cette étape, l'eau doit toutefois être débarrassée des particules et micro-organismes en suspension afin de préserver la membrane permettant l'osmose.

Nous notons respectivement n_i , v_i , x_i et C_i un nombre de moles, un volume molaire, une fraction molaire et une concentration (en mol.m^{-3}) se rapportant à une espèce chimique i .



1. Nous considérons un système thermodynamique S en interaction mécanique et thermique avec un système S^0 dont la pression p_0 et la température T_0 peuvent être considérées comme fixées. Ces deux systèmes sont, par ailleurs, globalement isolés. Dans le cas d'une évolution isotherme et isobare du système S , justifier que l'enthalpie libre G coïncide avec le potentiel thermodynamique à utiliser.

2. Nous considérons une solution liquide à N constituants et notons μ_i le potentiel chimique de l'espèce i avec $i \in \{1, \dots, N\}$. Exprimer la différentielle dG associée aux variations dp , dT , dn_i .

3. Établir alors que le volume molaire du constituant i s'exprime par la dérivée partielle :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = v_i$$

4. Dans le cas d'un mélange idéal, on admettra que le potentiel chimique μ_i de l'espèce i se déduit de son potentiel chimique μ_i^* lorsqu'elle est seule (pure), par la relation :

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

En considérant que le volume molaire varie peu avec la pression, établir alors que le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p^0) + v_i \cdot (p - p^0) + RT \cdot \ln x_i$$

où p^0 une pression de référence et $\mu_i^0(T, p^0)$ le potentiel chimique de l'espèce i , pure.

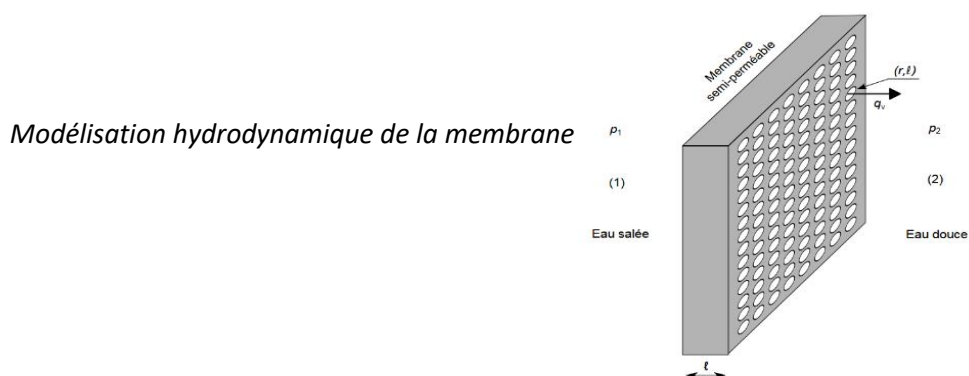
Étudions à présent le dispositif de dessalement par osmose inverse. Deux compartiments (1) et (2) communiquent à travers une membrane semi-perméable ne laissant passer que les molécules d'eau (figure précédente). Le compartiment (1) contient de l'eau salée (le "condensat") et est maintenu à pression p_1 . Les fractions molaires en eau et en ions Na^+ et Cl^- sont notées, respectivement, x_e , x_{Na} et x_{Cl} . Le compartiment (2) contient de l'eau pure (le "perméat") et est maintenu à pression p_2 . L'ensemble du dispositif est à l'équilibre avec un thermostat de température T_0 . Nous notons G l'enthalpie libre de l'ensemble du système. Nous négligerons toute variation de pression d'origine hydrostatique.

5. Exprimer le potentiel chimique de l'eau dans chacun des compartiments, $\mu_e^{(1)}$ et $\mu_e^{(2)}$.
6. Les molécules d'eau étant susceptibles de traverser la membrane, notons $dn_e^{(k)}$ la variation du nombre de moles d'eau dans le compartiment (k) , pendant l'intervalle de temps dt . Exprimer la variation élémentaire d'enthalpie libre dG associée à ce transfert.
7. Indiquer à quelle condition, portant sur la différence de pression $\Delta p = p_1 - p_2$, l'eau transite du compartiment (1) au compartiment (2) (osmose inverse).

On appelle pression osmotique, que l'on note Π , l'écart de pression Δp dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

8. Exprimer Π en faisant apparaître x_{Na} et x_{Cl} . En supposant que $(x_{Na} + x_{Cl}) \ll 1$, établir alors la relation de Van't Hoff (1886) :

$$\Pi = R.T.(C_{Na} + C_{Cl})$$
9. Calculer la surpression minimale limite à exercer sur une eau de mer contenant $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $NaCl$ pour réaliser l'osmose inverse à la température ambiante (300 K).
10. Dans une usine de dessalement, seule une fraction de 50% de l'eau salée entrante est convertie en eau douce. Comment expliquer cette limitation ?



CORRECTION *Entraînement au concours_Potentiel chimique*

Filtration par osmose inverse

(ENS 2016) (30 min)

1. $G = H_{(T,S)} - TS = (U_{(V,S)} + PV) - TS$
 $dG = VdP - SdT - T\delta S_c$ Pour une transformation à T et P constantes : $dG = -T\delta S_c < 0$
 G coïncide bien avec le potentiel thermodynamique.
2. $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i \cdot dn_i$
3. $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)}{\partial n_i}\right)_T = \left(\frac{\partial (V)}{\partial n_i}\right)_T = v_i$
4. $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \cdot \ln x_i$
 or : $\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_{T,n_j} = v_i^* \Rightarrow d\mu_i^* = v_i^* \cdot dp \quad \text{à } T \Rightarrow \mu_{i(T)}^* = \mu_{i(T,p^0)}^0 + \mu_i^*(p - p^0)$
 $\Rightarrow \mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p^0) + v_i \cdot (p - p^0) + RT \cdot \ln x_i$
5. Dans le compartiment (1) d'eau salée : $\mu_e^{(1)} = \mu_e^0 + v_e^* \cdot (p_1 - p^0) + RT \cdot \ln x_e$
 Dans le compartiment (1) d'eau douce : $\mu_e^{(2)} = \mu_e^0 + v_e^* \cdot (p_2 - p^0)$
6. $dG = \sum \mu_i \cdot dn_i = \mu_e^{(1)} \cdot dn_e^{(1)} + \mu_e^{(2)} \cdot dn_e^{(2)} = dn_e^{(2)} \cdot (\mu_e^{(2)} - \mu_e^{(1)})$
7. Critère d'évolution spontanée à T,p constants : $dG < 0$
 On souhaite « $dn_e^{(2)} > 0$ » $\Rightarrow \mu_e^{(2)} < \mu_e^{(1)} \Rightarrow v_e^* \cdot (p_1 - p_2) > -RT \cdot \ln x_e$
 L'eau transite dans le sens voulue si : $\Delta p > -RT \cdot \ln x_e / v_e^*$
8. $\Pi = -RT \cdot \ln x_e / v_e^* = -RT \cdot \ln(1 - x_{Na} - x_{Cl}) / v_e^* \approx -RT \cdot (-x_{Na} - x_{Cl}) / (V/n_e) \approx RT \cdot (x_{Na} + x_{Cl}) / (V/n_{tot})$
 $\Pi = RT \cdot (n_{Na} + n_{Cl}) / V = RT \cdot (C_{Na} + C_{Cl})$
9. $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad C_{\text{NaCl}_{\text{dissous}}} = n_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}} = 35 / 58,5 = 0,60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_{\text{Na}^+} = C_{\text{Cl}^-}$
 $\Rightarrow \Pi = \dots 30 \text{ bar (Attention aux conversions)}$
10. La fraction de l'eau non convertie en eau douce est plus salée qu'initialement. La pression osmotique est donc encore plus élevée. Il faut alors une surpression encore plus grande pour la dessaler. Cela ne demande trop d'énergie et n'est plus rentable.
 On préfère rejeter cette saumure trop salée et reprendre de l'eau de mer moins salée. Ce rejet pose problème pour les écosystèmes ...