

Sujet d'entraînement n° 4

Thermodynamique chimique

Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

Un système est composé d'un corps pur A sous deux phases (1) et (2), à température et pression constantes.

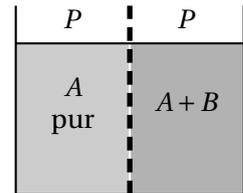
On donne la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Exprimer l'enthalpie libre G de ce système en fonction des potentiels chimiques de A dans les deux phases, $\mu_{A(1)}$ et $\mu_{A(2)}$, et des quantités de matière respectives n_1 et n_2 .
- Quelle propriété possède G lorsque le système est à l'équilibre? En déduire une relation entre $\mu_{A(1)}$ et $\mu_{A(2)}$ à l'équilibre.
- Lorsque cette condition n'est pas réalisée, dans quel sens le système évolue-t-il?

On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température T constante :

- compartiment (1) : solvant A pur;
- compartiment (2) : mélange idéal de B et de A .

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A . La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.



- Donner l'expression du potentiel chimique A en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_A^\circ(T)$ dont on rappellera la définition rigoureuse et de sa fraction molaire x_A dans le mélange. Cette expression est-elle rigoureuse?

On montre que, s'il faut tenir compte de la pression P au-dessus du système, cette expression doit être remplacée par

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

où $V_{m,A}$ désigne le volume molaire de A , considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite.

- Montrer que le système ne peut pas être en équilibre, et indiquer son sens d'évolution.

On suppose maintenant que l'on crée des conditions de pression différentes : la pression P_1 règne au-dessus du compartiment (1) et la pression P_2 règne au-dessus de (2).

On appelle *pression osmotique* Π la valeur particulière de $\Delta P = P_2 - P_1$ qui permet au système de rester à l'équilibre.

- Exprimer Π en fonction de x_B , fraction molaire de B dans le mélange (2) et de $V_{m,A}$.

En considérant que dans le mélange (2) on a $x_B \ll 1$, montrer que $\Pi \approx RTC_B$, où C_B désigne la concentration molaire de B dans le compartiment (2).

Généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes.

- Calculer Π pour une solution aqueuse de sodium à $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 298 K. On donnera la réponse en pascal, puis en bar.

- Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que $P_2 - P_1$ soit supérieure à Π ?

En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par *osmose inverse* qui se développe actuellement dans de nombreux pays de Sud parce qu'il est peu coûteux en énergie.

Quelles limitations voyez-vous à ce procédé?

- Les membranes des cellules végétales et animales sont semi-perméables; elles laissent passer l'eau, mais pas les ions en solution.

L'eau de mer contient 30 g de sel par litre; le sang humain 9 g par litre.

Expliquer pourquoi on se déshydrate si l'on ne boit que de l'eau de mer.

Expliquer pourquoi on fait dégorger des cornichons en les trempant dans une solution d'eau salée.

Si on humidifie ses lentilles de contact avec de l'eau déminéralisée avant de les mettre, il peut apparaître un œdème au niveau de l'œil. Expliquer.

Expliquer les observations suivantes :

Noyade en eau douce : augmentation du volume sanguin, destruction d'une partie des hématies (globules rouges).

Noyade en eau de mer : diminution du volume sanguin, œdème pulmonaire.

Solution

Troisième problème : dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

1. Le potentiel chimique d'une espèce étant son enthalpie libre molaire, l'extensivité de l'enthalpie libre permet d'écrire

$$G = n_1 \mu_{A(1)} + n_2 \mu_{A(2)}.$$

2. Lorsque le système est à l'équilibre, **son enthalpie libre G est minimale.**

On a alors $dG = 0$, soit

$$\mu_{A(1)} dn_1 + \mu_{A(2)} dn_2 = 0.$$

La quantité de matière totale $n_1 + n_2$ étant constante, on a

$$dn_1 + dn_2 = 0,$$

d'où

$$dG = 0 = (\mu_{A(1)} - \mu_{A(2)}) dn_1.$$

L'équilibre est donc caractérisé par

$$\mu_{A(1)} = \mu_{A(2)}.$$

3. Quand le système n'est pas à l'équilibre, son évolution spontanée se fait dans le sens tel que

$$dG < 0.$$

Si $\mu_{A(1)} > \mu_{A(2)}$, on a donc $dn_1 < 0$: la phase (1) disparaît.

Si $\mu_{A(1)} < \mu_{A(2)}$, on a donc $dn_1 > 0$: la phase (2) disparaît.

Le système évolue dans le sens de la disparition de la phase de potentiel chimique le plus élevé.

4. Pour un mélange liquide idéal, on a

$$\mu_A(T, x_A) = \mu_A^\circ(T) + RT \ln x_A.$$

Le potentiel chimique standard est le potentiel chimique du liquide A pur, à la même température T , sous la pression standard $P^\circ = 1$ bar.

Cette expression du potentiel chimique est approchée : on ne tient pas compte de l'influence de la pression, pas plus que du caractère non idéal du mélange (interactions entre les fluides).

5. Dans le compartiment (1), le potentiel chimique de A pur est donné par

$$\mu_{A(1)} = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P - P^\circ).$$

Dans le compartiment (2), le potentiel chimique de A dans le mélange est donné par

$$\mu_{A(2)} = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P - P^\circ) + RT \ln x_A.$$

$$1. \text{ On a } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ et } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

On a donc

$$\mu_{A(2)} = \mu_{A(1)} + RT \ln x_A.$$

Comme $x_A < 1$ dans le mélange, on a

$$\mu_{A(2)} \neq \mu_{A(1)}.$$

Le système ne peut pas être en équilibre.

Avec $x_A < 1$, on a $RT \ln x_A < 0$, donc

$$\mu_{A(2)} < \mu_{A(1)}.$$

Le système évolue dans le sens de la « disparition » de la forme de potentiel chimique la plus élevée, c'est-à-dire du solvant pur dans le compartiment 1.

On observe donc un **passage du solvant du compartiment 1 vers le compartiment 2** tendant à diluer l'espèce B du compartiment 2 : c'est le phénomène d'**osmose**.

6. Le potentiel chimique de A dans le compartiment 1 est

$$\mu_{A(1)} = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P_1 - P^\circ).$$

Le potentiel chimique de A dans le compartiment 2 est

$$\mu_{A(2)} = \mu_A^\circ(T) + V_{m,A}(P_2 - P^\circ) + RT \ln x_A.$$

L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre s'écrit

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

soit

$$V_{m,A}(P_1 - P_2) = RT \ln x_A.$$

Par définition des fractions molaires¹, la somme des fractions molaires des espèces en présence dans un compartiment vaut 1, soit pour le compartiment 2

$$x_A + x_B = 1.$$

On a donc

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B)$$

d'où

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

La pression osmotique est donc donnée par

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

Dans le cas où $x_B \ll 1$, on a $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$ et

$$\Pi \approx \frac{RT x_B}{V_{m,A}}.$$

On a

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

car $x_B \ll 1$ revient à $n_B \ll n_A$, d'où

$$\Pi \approx RT \frac{n_B}{n_A V_{mA}}$$

En négligeant le volume occupé par l'espèce B , le volume total occupé par les n_A moles de l'espèce A est

$$V = n_A V_{mA}$$

On a donc

$$\Pi \approx RT \frac{n_B}{V}$$

La concentration molaire de B dans le compartiment (2) étant donnée par $C_B = \frac{n_B}{V}$, en déduit

$$\Pi \approx RT C_B$$

Dans le cas où le compartiment 2 renferme plusieurs espèces dissoutes B_i , la somme des fractions molaires s'écrit

$$x_A + \sum_i x_{B_i} = 1$$

et

$$\ln x_A = \ln \left(1 - \sum_i x_{B_i} \right) \approx - \sum_i x_{B_i}$$

On en déduit

$$\Pi \approx RT \sum_i C_{B_i}$$

7. On est en présence de deux espèces dissoutes Na^+ et Cl^- , avec

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La pression osmotique est alors donnée par

$$\Pi = RT ([\text{Na}^+] + [\text{Cl}^-])$$

Attention aux unités : l'unité SI du volume n'est pas le litre mais le m^3 ... On a donc

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,6 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule

$$\Pi = 8,314 \times 298 \times 1,2 \times 10^3$$

soit $\Pi = 3,0 \times 10^6 \text{ Pa}$, ou $\Pi = 30 \text{ bar}$.

8. Si on impose une pression P_2 telle que $\Delta P > \Pi$, le système n'est pas à l'équilibre. On a alors

$$\mu_{A(2)} - \mu_{A(1)} = V_{mA} \Delta P + RT \ln x_A = V_{mA} (\Delta P - \Pi) > 0$$

Le système évolue dans le sens de disparition de la forme de potentiel chimique la plus élevée, c'est-à-dire du solvant qui est dans le compartiment 2 : le solvant A passe donc du compartiment 2 vers le compartiment 1.

- Le compartiment 2 voit donc la concentration en espèce B augmenter.
- Le compartiment 1 contient alors un plus grand volume de solvant A pur.

Pour dessaler l'eau de mer (qui contient Na^+ et Cl^-), on applique sur le compartiment contenant l'eau de mer une pression supérieure à la pression osmotique. L'eau traverse la membrane, et l'autre compartiment se remplit d'eau dessalée.

Limitations :

- au fur et à mesure du procédé, la concentration en B dans le compartiment 2 augmente ; la pression osmotique augmente alors de la même façon. La surpression exercée est donc de plus en plus importante (sachant que l'on part de 30 bar) ;
- la membrane peut se colmater du fait de la concentration en sel qui devient importante dans le compartiment 2.

9. La concentration en sel de l'eau de mer est supérieure à celle du sang humain (de plasma sanguin). Si les cellules se trouvent en contact avec de l'eau de mer, l'intérieur de la cellule joue le rôle du compartiment 1, tandis que l'extérieur de la cellule sera assimilée au compartiment 2 : par osmose, le liquide à l'intérieur de la cellule aura tendance à sortir pour « diluer » le sel situé à l'extérieur. Les cellules perdent leur liquide : elles se déshydrates.

Le principe est le même avec les « cellules de cornichon » : l'eau qu'elle contiennent en sort pour diluer le sel du liquide extérieur.

Ici, c'est le phénomène inverse qui se produit : le liquide interne au cellule contient du sel à une concentration plus élevée que le liquide extérieur (qui n'en contient pas). Le liquide extérieur rentre donc dans les cellules par osmose pour diminuer la concentration en sel des cellules. Ces dernières gonflent : c'est un œdème.

Lors d'une noyade, l'eau rentre dans les poumons.

Noyade en eau douce : l'eau douce dans les alvéoles pulmonaires est moins concentrée que le sang. Il y a donc passage d'eau de l'alvéole vers les capillaires sanguins qui irritent les poumons. L'eau douce rentre dans les hématies qui gonflent jusqu'à éclatement, et passe dans le sang entraînant une augmentation du volume sanguin qui va dilater le cœur.

Noyade en eau de mer : l'eau de mer dans les alvéoles pulmonaires est plus concentrée que le sang. Il y a donc passage d'eau par osmose du sang vers l'alvéole créant un œdème pulmonaire, et entraînant une diminution du volume sanguin.

- C'est la noyade en eau douce qui est la plus dangereuse.