

Première Partie : Chimie de l'eau de mer

A. Constitution et pH de l'eau de mer

A.1. Masse par litre : varie entre 35,91 et 35,94 g/L. Masse par kg : varie entre 35,1 et 35,2 g/kg.

La salinité de cette eau est donc le rapport de la masse de sels dissous dans un litre d'eau de mer sur la masse d'un litre de cette eau de mer.

Les eaux du Golf Persique sont dans un milieu plus confiné, sans grand fleuve qui s'y jette ??

A.2.a. NaOH, base forte associée à Na⁺, KOH idem.

HCl associé à Cl⁻ ; H₂SO₄ associé à SO₄²⁻

A.2.b.

La liste des concentrations d'espèces chargées dans S_M est :

[OH⁻], [H₃O⁺], [Na⁺], [Mg²⁺], [Ca²⁺], [K⁺], [Sr²⁺], [Cl⁻], [SO₄²⁻], [Br⁻], [F⁻].

La relation d'électroneutralité s'écrit donc:

$$[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Br}^-] + [\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}]$$

On en déduit :

$$A = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + 2[\text{Sr}^{2+}] - ([\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Br}^-] + [\text{F}^-])$$

Soit numériquement:

$A = 0,0022 \text{ mol/L}$

A.3.a.

$K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $A = [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]$ soit $A = K_e/h - h$ en notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Soit $h^2 + A \cdot h - K_e = 0$ $h = 1/2 \cdot (-A + (A^2 + 4 \cdot K_e)^{1/2})$

AN: $h = 2,72 \cdot 10^{-12} \text{ mol/L}$ et $\text{pH} = 10,6$.

A3.b. Si on prend en compte les composés du bore, on peut refaire tous les calculs, on obtient:

$\text{pH} = 10,5$.

A.3.c Les composés du Bore et du carbone introduisent des anions en solution, si on se limite au calcul d'électroneutralité, ils diminuent donc l'alcalinité de l'eau de mer, donc acidifient l'eau. Les plus grandes variations du pH de l'eau de mer sont dues à la dissolution de CO₂.

B. Equilibre thermodynamique du système {CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻}

B.1.a.

La constante d'équilibre de l'équilibre s'écrit : $K_H = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2\text{aq}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2\text{aq}]}$

On en déduit $[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H \cdot K_o \cdot p\text{CO}_2$

AN : En considérant que dans la loi de Henry la pression doit être en bar et la concentration calculée est en mol/L, alors $[H_2CO_3] = 10^{-8}$ mol/L. Concentration effectivement trop faible pour être mesurée.

B.1.b. La réaction écrite est une réaction acido basique entre la base H_2O du couple H_3O^+/H_2O et l'acide du couple $CO_2(aq)/HCO_3^-$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]}$$

B.1.c



$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

B.2.a. L'équilibre liquide/gaz s'effectue au travers d'un phénomène de diffusion dans le liquide d'où sa lenteur.

B.2.b.

$$C_T = [CO_2(aq)] \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right) \text{ soit } [CO_2(aq)] = \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1}{[H^+]} \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)} \text{ et } [CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)}$$

B.2.c.

On lit :

$3 < \text{pH} < 5,8$ $CO_2(aq)$ domine.

$5,8 < \text{pH} < 8,9$ HCO_3^- domine

$8,9 < \text{pH}$ CO_3^{2-} domine

A $\text{pH} = 5,8$, il y a égalité des concentrations en $CO_2(aq)$ et HCO_3^- , donc $\text{p}K_1 = 5,8$, et de même $\text{p}K_2 = 8,9$

B.2.d. En effet à $\text{pH} = 8$, l'espèce qui domine est HCO_3^- , et il y a aussi une présence d'ions CO_3^{2-} , l'augmentation du taux de CO_2 acidifie l'eau de mer, ce qui fait disparaître les ions carbonates nécessaires à la fabrication des coquilles des organismes marins.

C. Détermination de l'alcalinité totale par titrage acide de l'eau de mer.

C.1.a. Les espèces présentes sont :

$[OH^-]$, $[H_3O^+]$, $[Na^+]$, $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[Cl^-]$.

L'électroneutralité s'écrit alors:

$$[OH^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [Cl^-] = [H_3O^+] + [Na^+]$$

Or $[Na^+] = [Cl^-]$.

D'où:

$$[H_3O^+] - [OH^-] = 2.[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$$

L'alcalinité totale est alors nulle.

C.1.b. On a établi :

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1}{[H^+]} \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} \text{ et } [CO_3^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \frac{C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)}$$

D'où

$$[H^+] - \frac{K_e}{[H^+]} = \frac{\frac{K_1}{[H^+]} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} + \frac{2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} \text{ soit}$$

$$C_T = \frac{[H^+] - \frac{K_e}{[H^+]}}{\frac{K_1}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}} \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)$$

C.1.c.S a un caractère nettement acide.

On peut donc effectuer les approximations suivantes :

$1 \gg \frac{K_1}{[H^+]}$, $\frac{K_1}{[H^+]} \gg \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}$, $[H^+] \gg \frac{K_e}{[H^+]}$, il vient alors $[H^+] = \sqrt{C_T K_1}$ AN : pH=4,4 les approximations sont bien vérifiées, d'après le graphique donné dans l'énoncé.

C.2.a. La nouvelle relation d'électroneutralité s'écrit alors:

$$[OH^-] + 2.[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = [H_3O^+] + \Delta[Na^+]$$

C.2.b.

On en déduit comme précédemment : (en tenant compte de l'excès d'ions sodium introduit)

$$[H^+] - \frac{K_e}{[H^+]} = \frac{\frac{K_1}{[H^+]} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} + \frac{2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} - \Delta[Na^+]$$

C.3.a. La courbe est croissante strictement. C'est ce à quoi on pouvait s'attendre, puisqu'on ajoute de la soude en, celle-ci devient donc basique. La courbe présente des points d'inflexions, qui correspondent aux extrêmes de la dérivée qui est aussi donnée.

C.3.b. 1, correspond au point de départ de l'expérience.....

2 et 3 correspondent aux équivalences de HCO_3^- et CO_3^{2-} respectivement.

4 et 5 correspondent aux demi équivalences, on note que les pH correspondent bien à pK1 puis pK2 en 4 et 5.

C.4.a.. Le point 0 de la représentation est le point situé la droite en pointillés sur la fig 2.

C.4.b.

$$[H^+] - \frac{Ke}{[H^+]} = \frac{\frac{K_1}{[H^+]} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} + \frac{2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \cdot C_T}{\left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2}\right)} - \Delta[Na^+] + \Delta[Cl^-] \quad (R2)$$

C.4.c. On peut représenter un axe de $\Delta[Cl^-]$ orienté vers la gauche.

C.4.d. On va obtenir une courbe qui se superpose à la première. En relevant les positions des deux équivalences, on peut retrouver l'excès d'ions sodium. Il faut verser 2,3 mmol de HCl pour voir les deux pics de la dérivée.

Deuxième partie : Dessalement de l'eau de mer

A. Osmose inverse

A.1.a. On a : $x_{A1} + x_{E1} = 1$ et $x_{A2} + x_{E2} = 1$

A.1.b.

$$\mu_{E1} = \mu_E^* + RT \ln(x_{E1}) ; \mu_{A1} = \mu_A^* + RT \ln(x_{A1}) ;$$

$$\mu_{E2} = \mu_E^* + RT \ln(x_{E2}) ; \mu_{A2} = \mu_A^* + RT \ln(x_{A2}) ;$$

A.1.c. Les molécules de solvant qui quittent 1 arrivent dans 2. Donc $dn_{E1} = -dn_{E2}$ et pour l'espèce A, comme la membrane est imperméable à A, $dn_{Ai} = 0$.

A.1.d.

À P et T constantes :

$$dG = (\mu_{E1} - \mu_{E2}) \cdot dn_{E1}$$

$$dG = (\mu_E^* + RT \ln(x_{E1}) - (\mu_E^* + RT \ln(x_{E2}))) \cdot dn_{E1}$$

$dG = RT \ln\left(\frac{1-x_{A1}}{1-x_{A2}}\right) \cdot dn_{E1}$

A.1.e.

Dans le cas considéré $x_{A2} > x_{A1}$ donc $1-x_{A2} < 1-x_{A1}$ soit $1 < (1-x_{A1})/(1-x_{A2})$

Au cours de l'évolution spontanée du système le deuxième principe de la thermodynamique entraîne que $dG < 0$, donc dn_{E1} est forcément négatif, le solvant quitte effectivement le compartiment 1.

A.2.a.

Lorsqu'on applique Π_1 le système (tel que 2 soit rempli d'eau pur) atteint l'équilibre, il y a donc égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux compartiments :

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) + RT \ln(1-x_{A1}) = \mu_E^*(T, P) + RT \ln(1)$$

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P) = -RT \ln(1-x_{A1})$$

$$\mu_E^*(T, P + \Pi_1) - \mu_E^*(T, P) = RT \cdot x_{A1} \text{ d'où} \quad \Pi_1 \cdot \left(\frac{\partial \mu_E^*}{\partial P} \right)_T = R \cdot T \cdot x_{A1}$$

On en déduit directement la relation de Van't Hoff.

$$\boxed{\Pi_1 \cdot v_E^* = R \cdot T \cdot x_{A1}}$$

A.2.b. Dans la relation précédente on peut remplacer x_{A1} par n_{A1}/n_{E1} car $n_{A1} \ll n_{E1}$ quand $x_{A1} \ll 1$.

Or $n_{E1} \cdot v_{E1}^* = v_E$, le volume de solvant est égal au volume molaire multiplié par le nombre de moles de solvant.

D'où la relation cherchée $\boxed{\Pi_1 \cdot v_E = R \cdot T \cdot n_{A1}}$ qui ressemble à la loi des gaz parfaits.

Et en posant $c_{A1} = n_{A1}/v_E$, il vient $\boxed{\Pi_1 = R \cdot T \cdot c_{A1}}$

A.2.c. Application numérique :

$$\Pi_1 = 0,15 \text{ bar}$$

A.3.a. La pression osmotique absolue du compartiment 2 est définie comme celle du compartiment 1 donc : $\boxed{\Pi_2 = R \cdot T \cdot c_{A2}}$

A.3.b. Les surpressions ne sont pas appliquées. Lorsque l'équilibre est atteint, les potentiels chimiques sont égaux, et en égalant les potentiels chimiques au niveau de la membrane, en tenant compte de la différence de pression qui résulte de la dénivellation entre les deux compartiments, il vient :

$$\mu_E^*(T, P) + RT \ln(1 - x_{A1}) = \mu_E^*(T, P + \rho_s \cdot g \cdot h) + RT \ln(1 - x_{A2}) \text{ soit :}$$

$$\mu_E^*(T, P + \rho_s \cdot g \cdot h) - \mu_E^*(T, P) = + RT \ln(1 - x_{A1}) - RT \ln(1 - x_{A2})$$

$$\text{Finalement : } \rho g h \cdot \left(\frac{\partial \mu_E^*}{\partial P} \right)_T = R \cdot T \cdot (-x_{A1} + x_{A2}) \text{ et } \boxed{\rho g h = \Pi_2 - \Pi_1}$$

A3.c. $\Delta \Pi = 14,7$ bar... ça fait beaucoup. L'approximation adoptée $\Pi \ll P$ n'est plus valable. Mais c'est bien l'ordre de grandeur des pressions qu'on trouve dans le cadre de l'osmose.

A.4.a. Ici, je ne sais pas ce qu'ils appellent la pression osmotique. Je ne comprends donc pas la question. L'énoncé a défini la pression osmotique absolue, mais pas la pression osmotique.

A.4.b. Les considérations thermodynamiques qui permettent de déterminer le sens des transferts dans l'osmose directe et dans l'osmose inverse sont les considérations relatives aux différences de potentiel chimique entre les deux compartiments au niveau de la paroi ? En augmentant la pression dans le compartiment de droite, on y augmente le potentiel chimique du corps pur, donc le solvant a donc tendance à quitter le compartiment.

B.Fonctionnement de l'osmoseur

B.1.a. On injecte du chlore pour ses vertus désinfectantes, en effet il élimine des bactéries et permet ainsi d'éviter qu'elles ne prolifèrent et bouchent les pores de la membrane. .

B.1.b. Leur rôle est indiqué dans l'énoncé, ils imposent la pression en certains points du dispositif. Par ailleurs le contrôle des pressions permet de surveiller l'état d'encrassement de la membrane.

B.2.a. $Q_A = Q_R + Q_P$ et $Q_A \cdot C_A = Q_R \cdot C_R + Q_P \cdot C_P$ sont respectivement les équations de conservation du débit volumique et du débit massique.

B.2.b. On a $\frac{Q_R}{Q_A} + \frac{Q_P}{Q_A} = 1$ et $1 = \frac{Q_R \cdot C_R}{Q_A \cdot C_A} + \frac{Q_P \cdot C_P}{Q_A \cdot C_A}$

Dans la deuxième équation, les hypothèses permettent de considérer que $\frac{Q_R \cdot C_R}{Q_A \cdot C_A} \gg \frac{Q_P \cdot C_P}{Q_A \cdot C_A}$

D'où : $T_R = \frac{1}{1 - T_C}$ On note de T_R est toujours supérieur à 1, donc supérieur à 100%...l'énoncé le compare à 95%...

La pression osmotique absolue est comprise entre 24,7 et 49,4 bars.

B.3.a. L'écoulement est parallèle à la membrane, car il est trop rapide. S'il est rapide, cela implique qu'il n'y ait pas de stagnation de l'eau sur la membrane. Par ailleurs, l'écoulement de l'eau dans la membrane est un phénomène de diffusion.

B.3.b. Il doit y avoir des facteurs thermodynamiques : pression, température. Des facteurs relatifs au vieillissement de la membrane, sa porosité doit être modifiée par le dépôt d'impuretés inévitable, taille de la surface d'échange et constitution de la membrane.

B.4.a. La concentration du soluté dans le perméat est le rapport de la masse de perméat sur le volume du liquide. Comme le régime est permanent, si une masse $J_S dt$ a traversé la membrane pendant la durée dt , et un volume $J_P dt$ l'a traversée pendant la même durée, alors

$$C_P = \frac{J_P \cdot dt}{J_S \cdot dt} \text{ soit } C_P = \frac{J_P}{J_S}$$

On en déduit : $C_P = \frac{C_A}{1 + \frac{J_P}{K_S}}$ et $C_P = \frac{C_A}{1 + \frac{K_P}{K_S} (\Delta P - \Delta \Pi)}$

B.4.b. A partir des relations établies au B.2.a., il vient immédiatement :

$$C_R = \frac{C_A - T_C \cdot C_P}{1 - T_C}$$

B.4.c. Les AN : $J_P = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, $C_P = 0,22 \text{ g/L}$, $J_S = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{s}$, $C_R = 58,2 \text{ g/L}$.
Commentaires:....il semble que le dessalement de l'eau de mer fonctionne bien...

B.5.a.

$$\frac{d\mu_{EM}}{dT} = -\mu_0 \frac{E_0}{R.T^2} \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$\frac{\Delta\mu_{EM}}{\mu_{EM}} = \Delta T \cdot \left(\frac{-E_0}{R.T^2}\right)$$

B.5.b. Lorsque la température T croît, la viscosité du perméat diminue donc le débit de perméat augmente.

$$B.5.c. \frac{\Delta J_P}{J_P} = -\frac{\Delta\mu_{EM}}{\mu_{EM}} = -1 \cdot \left(\frac{-E_0}{R.T^2}\right) \text{ soit numériquement } +0.03 = +3\%$$

B.5.d. On peut prévoir une régulation du débit en fonction de la température, en mettant un thermostat.

B.6.a. Pour obtenir une bonne qualité de l'eau osmosée, il faut travailler à faible taux de conversion et forte pression différentielle.

B.6.b. Pour un taux de conversion donnée, il faut travailler à forte pression.
A pression donnée, il faut travailler à faible taux de conversion.

B.7.a.

$$B.7.b. T_c(E) = T_c(1) + (1 - T_c(1)) \times T_c(2) + (1 - T_c(1)) \times (1 - T_c(2)) \times T_c(3)$$

Expression qu'on peut généraliser pour n modules en série à : $T_c(E) = \sum_{p=0}^{n-1} (1 - T_c)^p \cdot T_c$

$$\text{On en déduit : } T_c(E) = T_c \frac{1 - (1 - T_c)^n}{T_c}$$

Soit :

$$T_c(E) = 1 - (1 - T_c)^n$$

Numériquement : $T_c(E) = 92\%$

B.8. le pH, le chlore, l'alcalinité.

C. Bilan énergétique de l'osmoseur.

C.1.

Le débit sortant correspond à Q_P , or $T_c = Q_P / Q_A$ alors $Q_A = Q_P / T_c$

Numériquement on déduit $Q_A = 25\,000 \text{ m}^3/\text{j}$ et $Q_R = 15\,000 \text{ m}^3/\text{j}$.

Soit $Q_A = 1042 \text{ m}^3/\text{h}$ et $Q_R = 625 \text{ m}^3/\text{h}$

Le nombre de pompes immergées nécessaires est donc $n = 1042 / 149 = 7$ pompes

C.2.a.

Système Σ : Considérons le système fermé constitué du fluide compris entre les sections e et s d'entrée et de sortie, à l'instant t, plus le fluide de masse dm qui va rentrer en traversant la section d'entrée entre les instants t et t+dt.

Transformation : celle de Σ entre les instants t et t+dt.

Le premier principe s'écrit :

$$dm \cdot (u_s + \frac{1}{2}v_s^2 + g \cdot h_s - (u_e + \frac{1}{2}v_e^2 + g \cdot h_e)) = dm e_F + \frac{(P_e - P_s)}{\rho_{em}} dm$$

On peut simplifier l'expression en considérant que les vitesses du fluide à l'entrée et à la sortie de la pompe sont nulles (ou qu'elles sont égales si les tuyaux sont de même diamètre), en considérant aussi que l'énergie interne massique ne varie pas (approximation des corps condensés, cela suppose que les températures à l'entrée et à la sortie soient les mêmes.)

C.2.b. La puissance P_P fournie au fluide est alors $P_P = e_F \cdot dm/dt$, soit, en notant que $dm = Q_v \cdot \rho_{em}$

$$Q_v \cdot \rho_{em} dt \cdot (u_s + \frac{1}{2}v_s^2 + g \cdot h_s - (u_e + \frac{1}{2}v_e^2 + g \cdot h_e)) = dm e_F + \frac{(P_e - P_s)}{\rho_{em}} Q_v \cdot \rho_{em} dt$$

$$Q_v \cdot \rho_{em} dt \cdot (g \cdot h_s - (g \cdot h_e)) = dt \cdot P_P + \frac{(P_e - P_s)}{\rho_{em}} Q_v \cdot \rho_{em} dt$$

On trouve bien la relation demandée :

$$P_P = Q_v \cdot (\rho_{em} g \cdot (h_s - h_e) - (P_e - P_s))$$

C.2.c $P_{pi} = 14,5$ kW pour une pompe.

C.2.d. Comme le rendement η_p global du pompage est donné, on déduit la puissance consommée par le moteur : $P_m = P_P / \eta_p$ et pour la station de pompage consomme 7 (nombre de pompes) fois cela.

Numériquement :

$P_m = 19,6$ kW pour une pompe, et 137 kW pour la station de pompage.

C.3.a

$$P_{PHP} = Q_A \cdot (P_s - P_e) / (\eta_{PHP} \eta_m) \text{ soit, numériquement, } P_{php} = 2,48 \text{ MW.}$$

C.3.b. Pour calculer W_{php} , il faut calculer la durée D de production de 1 m^3 de perméat. Soit $D = 1/Q_P$ donc $W_{php} = P_{php} / Q_P$ soit numériquement, $W_{php} = 6 \text{ kWh/m}^3$

C.4. La proportion de puissance récupérée par rapport à la puissance consommée dans la pompe haute pression est $980/2500 = 39\%$

C.5.a. La puissance totale associée au pompage est donc $P_{tot} = (2500 - 980 + 959) / Q_P$ soit 4 kWh pour un m^3 d'eau produite.

C.5.b.

Prix de 1 m^3 d'eau dessalée : $0,1 \cdot 4 / 0,42 = 0,95$ euros

C.5.c. Plus l'eau est salée, plus la puissance de la pompe doit être élevée, car il faut travailler avec une pression différentielle plus importante. L'eau du golfe persique étant plus salée, il revient plus cher de la dessaler.