

L'utilisation des calculatrices est autorisée pour cette épreuve.

Le traitement des eaux

Le but de ce problème est d'étudier de façon simplifiée quelques étapes du traitement des eaux de rivière afin de les rendre potables. Les débris les plus gros peuvent facilement être éliminés par une filtration sur grille, mais il semble plus difficile d'ôter les particules de petite taille ou dissoutes. Les différentes parties du problème suivent, dans l'ordre chronologique, quelques étapes du parcours de l'eau en usine de traitement.

La première partie concerne la purification par décantation en bassin qui permet d'éliminer les particules de taille supérieure à une dizaine de micromètres et, après coagulation, les particules colloïdales dont la taille est inférieure à quelques micromètres. Certaines molécules ne pouvant être éliminées par simple décantation, il faut utiliser l'adsorption moléculaire par le charbon actif en poudre que décrit la seconde partie. Enfin, la troisième partie détaille les problèmes de mise à l'équilibre de calcification de l'eau. Ces trois parties peuvent être traitées indépendamment.

Constantes physiques :

Intensité du champ de pesanteur $g = 9,8 \text{ m s}^{-2}$

Masse volumique de l'eau $\mu = 1,000 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

Viscosité cinématique de l'eau à 10°C $\nu = 1,31 \cdot 10^{-6} \text{ SI}$

Charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12} \text{ SI}$

Constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires : C = 12 g mol⁻¹, O = 16 g mol⁻¹, Na = 23 g mol⁻¹, Cl = 35,5 g mol⁻¹, Ca = 40 g mol⁻¹.

Première partie

Purification par décantation en bassin

1. La décantation est un procédé qui permet l'élimination de particules en suspension dans l'eau grâce à l'action de la gravité. Les particules se déposent au fond d'un bassin et forment une boue qui pourra être évacuée ultérieurement. On supposera qu'une fois déposées, les particules ne reviennent pas en suspension. L'eau à décanter remplit un bassin de profondeur H ; l'axe vertical, orienté vers le haut, est noté Oz et son origine est placée au fond du bassin.

a) Donner l'expression de la force subie par un solide de volume V plongé dans un liquide de masse volumique μ . A quelle condition une particule de masse volumique μ_{sol} pourra-t-elle se déposer sur le fond du bassin de décantation, en supposant que l'eau du bassin est immobile ?

b) Une particule sphérique de rayon R , en mouvement à la vitesse $\vec{v}$ dans un fluide immobile, subit une force de frottement, dite force de Stokes, donnée par $\vec{F}_S = -6\pi\mu R\vec{v}$, où μ et ν sont respectivement la masse volumique et la viscosité cinématique du fluide. Quelle est la dimension de ν ? Montrer que la particule atteint une vitesse limite v_d , dite

vitesse de décantation, que l'on exprimera en fonction de R , ν , g et de la densité $d = \frac{\mu_{sol}}{\mu}$.

c) *Application numérique* : Calculer la vitesse de décantation de particules de sable de rayons $R = 50 \mu\text{m}$, $R = 5 \mu\text{m}$ et $R = 0,5 \mu\text{m}$, et de masse volumique $\mu_{sol} = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$. Quel temps leur faut-il pour parcourir un mètre ? Que penser de la décantation comme moyen d'élimination des particules en suspension ?

2. La couleur et la turbidité d'une eau de surface sont dues à la présence de particules généralement sphériques de très faible diamètre (inférieur à $1 \mu\text{m}$). L'ensemble du liquide et des particules en suspension est appelée « colloïde ». Ces particules sont chargées en surface et leur répulsion électrostatique assure une remarquable stabilité à leur suspension dans le fluide. Leur élimination ne peut donc se faire par décantation, car leur vitesse de sédimentation est extrêmement faible. La coagulation est un processus qui permet de déstabiliser le colloïde en neutralisant les charges de surface grâce à l'adjonction d'ions de charge opposée. Les particules s'agrègent alors et sont facilement éliminées par décantation. Pour étudier la coagulation, on considère un modèle très simple dans lequel la surface d'une particule est assimilée à un plan infini Oyz portant une densité de charge uniforme σ que l'on supposera positive. La particule occupe le demi-espace $x < 0$, alors que la solution contenant les ions occupe l'autre demi-espace. On suppose également que les quantités physiques ne dépendent que de la variable x et on admet que l'équation, reliant le champ électrique $\vec{E}(x)$ à la

charge volumique $\rho(x)$ dans la solution, s'écrit : $\text{div } \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}$ avec $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, où ε_r est une constante caractéristique du solvant. Pour l'eau, on prendra $\varepsilon_r = 80$.

a) Représenter l'orientation du champ électrique $\vec{E}(x)$ dans la solution. Quelle relation lie le potentiel $V(x)$ et la charge volumique $\rho(x)$ dans la solution ? Le champ électrique $\vec{E}_0$ dans la solution au voisinage de la surface dépend de la densité surfacique de charges σ sur la surface de la particule et de ε . Dans la suite du problème, on prendra :

$$\|\vec{E}_0\| = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

b) La solution contient des ions positifs et négatifs de charges $+Ze$ et $-Ze$. On suppose que le nombre volumique d'ions de charge $q = \pm Ze$ est proportionnel au facteur de Boltzmann $\exp(-qV(x)/k_B T)$, où T est la température de la solution.

Soit n le nombre volumique d'ions positifs (égal au nombre volumique d'ions négatifs) très loin de la surface de la particule. En prenant $V(\infty) = 0$, montrer que la charge volumique s'exprime par :

$$\rho(x) = -2nZe \sinh\left(\frac{ZeV(x)}{k_B T}\right).$$

En déduire l'équation différentielle vérifiée par $V(x)$.

3. On suppose d'abord que le potentiel V_0 à la surface de la particule est petit devant $k_B \frac{T}{e}$.

a) Simplifier, puis résoudre l'équation différentielle vérifiée par $V(x)$. On posera

$$\lambda = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2nZ^2 e^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Comment interpréter physiquement cette quantité ?

b) Relier V_0 à σ et montrer que cette relation est la même que pour un condensateur plan dont on précisera l'épaisseur.

c) Calculer λ à la température de 300 K pour une solution d'ions monovalents 0,01 mol/L. Que penser des hypothèses du modèle plan pour des particules de 0,5 μm de rayon ?

4. On revient dans le cas général (question 2.) ; l'approximation $\frac{eV_0}{k_B T} \ll 1$ faite à la question 3. n'est plus valable.

a) Intégrer l'équation différentielle obtenue à la question 2.b) pour obtenir une relation entre $V(x)$ et sa dérivée première. Montrer alors que le champ dans la solution est

$$E(x) = \left(\frac{8nk_B T}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ZeV(x)}{2k_B T}\right) \quad (x > 0).$$

On rappelle la formule : $\cosh(2u) - 1 = 2\sinh^2 u$.

En déduire la nouvelle expression de σ , en fonction de V_0 .

b) *Application numérique* : Dans le cas de particules de silice SiO_2 à la température de 300 K, dans une solution d'ions monovalents à 0,01 mol/L, $V_0 = 0,1\text{V}$. L'approximation utilisée à la question 3. est-elle justifiée pour cette valeur de V_0 ? Calculer σ et la charge totale Q d'une particule, assimilée à une sphère de rayon $a = 0,5\mu\text{m}$.

5. Pour $x > 0$, une primitive de $\frac{1}{\sinh x}$ est $\ln\left|\tanh\left(\frac{x}{2}\right)\right|$.

a) Exprimer $V(x)$ en fonction de x et retrouver le résultat de la question 3.a) dans la limite $\frac{eV_0}{k_B T} \ll 1$.

b) Les résultats précédents permettent, toujours dans la modélisation plane, de calculer l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux particules distantes de l ; elle est donnée par : $w_R(l) = \left(\frac{B}{l^2}\right) \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)$ avec

$$B = 64nk_B T \lambda^3 \tanh^2\left(\frac{ZeV_0}{4k_B T}\right). \text{ Donner la dimension de } B \text{ et interpréter physiquement sa dépendance en } l.$$

6. Les deux particules interagissent aussi par l'intermédiaire de la force de Van der Waals. L'énergie d'attraction correspondante, par unité de surface entre les deux colloïdes, est donnée par : $w_A(l) = \frac{-A}{l^2}$ où A est une constante positive. Il s'agit maintenant d'étudier les variations de l'énergie totale W d'interaction entre deux colloïdes : $W(l) = w_R(l) + w_A(l)$.

a) A quelle condition sur $\frac{A}{B}$ existe-t-il des extremums de $W(l)$? Déterminer la valeur $\left(\frac{A}{B}\right)_c$ pour laquelle la valeur du maximum est nulle. Donner l'allure des différents graphes possibles de $W(l)$.

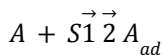
b) Discuter, selon la valeur de $\frac{A}{B}$ par rapport à $\left(\frac{A}{B}\right)_c$, la stabilité du colloïde vis à vis de la coagulation pour des particules initialement très éloignées. On négligera toute perte d'énergie due à d'éventuels frottements.

- c) On définit la valeur critique n_c de n , pour laquelle la valeur du maximum est nulle. En utilisant l'expression de B , indiquer pour quelles valeurs de n le colloïde est stable ou instable. Montrer que dans les deux cas limites $\frac{eV_0}{k_B}T \ll 1$ et $\frac{eV_0}{k_B}T \gg 1$, n_c est proportionnel à une puissance de Z dont on précisera l'exposant.
- d) L'étude expérimentale de la coagulation des colloïdes montre que n_c dépend fortement de la valence de l'électrolyte utilisé. Pour des ions monovalents les concentrations critiques varient entre 25×10^{-3} et $150 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, pour des ions divalents, entre $0,5 \times 10^{-3}$ et $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ et pour des ions trivalents, entre $0,05 \times 10^{-3}$ et $0,15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.
L'une des lois de puissance obtenues à la question 6.c) s'accorde-t-elle avec ces ordres de grandeur expérimentaux ? Dire simplement pourquoi l'eau de mer est limpide.

Deuxième partie

Purification par adsorption moléculaire

L'adsorption est un processus physico-chimique qui permet à une substance dissoute de se fixer à la surface d'un matériau solide. Ce processus est utilisé dans la préparation des eaux potables pour éliminer des substances impossibles à supprimer par des méthodes classiques. Dans cette partie nous allons étudier l'adsorption réversible à température constante de molécules à la surface d'un solide. Au cours de ce processus, les molécules se fixent sur des sites distincts et équivalents du solide. On suppose pour commencer que les sites d'adsorption du solide ne peuvent accueillir qu'une seule molécule et on négligera les interactions entre molécules adsorbées. Leur évolution peut se décrire par une réaction (1) au cours de laquelle la molécule A réagit avec un site libre S pour donner une molécule adsorbée A_{ad} ; la réaction inverse (2) est appelée désorption.



On notera $[A]$ la concentration de la molécule A dans la solution, $[S]$ le nombre de sites libres par unité de masse de l'adsorbant et $[A_{ad}]$ le nombre de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant.

1. Ecrire la vitesse de la réaction d'adsorption (1) sachant que la cinétique de cette réaction, de constante k_1 , est d'ordre 1 par rapport aux réactifs A et S . Ecrire la vitesse de la réaction de désorption (2) – vitesse de disparition de A_{ad} –, la cinétique de constante k_2 étant d'ordre 1.
2. On désigne par N le nombre total de sites, libres ou occupés, par unité de masse de l'adsorbant. Calculer à l'équilibre la fraction de sites occupés c en fonction de $[A]$ et de $K = \frac{k_1}{k_2}$. Tracer la courbe $\eta = f([A])$ et interpréter sa forme asymptotique.
3. Le tableau ci-dessous donne la valeur des concentrations d'équilibres résultant de l'adsorption du benzène sur du charbon actif en poudre.

$[A] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	5,0	8,3	11,6	14,9	44,0	70,6	80,5	138	152
$[A_{ad}] \text{ (mmol g}^{-1}\text{)}$	1,14	1,55	1,83	2,04	2,75	2,95	3,00	3,13	3,15

Tracer $[A_{ad}]$ en fonction de $[A]$. En déduire la valeur de N pour le charbon actif. Une molécule de benzène adsorbée occupe une surface de $0,43 \text{ nm}^2$: quelle est la surface maximale occupée par gramme d'adsorbant ? Que suggère la valeur très élevée trouvée ?

4. On suppose maintenant qu'un site d'adsorption peut capter plusieurs molécules. La réaction (i) entre une molécule A et un site occupé par i molécules S_i donne un site S_{i+1} et s'écrit $A + S_i \rightleftharpoons S_{i+1}$. On notera $[A]$ la concentration de la molécule A dans la solution et $[S_i]$ le nombre de sites, par unité de masse de l'adsorbant, couverts par i molécules adsorbées ; $[S_0]$ est ainsi le nombre de sites libres par unité de masse de l'adsorbant. A chacune de ces réactions, de même cinétique que la réaction ($i = 0$) vue précédemment, est associée comme à la question 2. une constante K_i telle que $K_0 = K$ et $K_i = K'$ pour $i > 1$.

- a) Ecrire la relation entre $[S_i]$, $[S_{i+1}]$, $[A]$ et K_i caractérisant l'équilibre (i). Exprimer $[S_i]$ en fonction de $[S_0]$, $[A]$, K et K' .
- b) Exprimer N , nombre total de sites par unité de masse de l'adsorbant, en fonction des mêmes paramètres.
- c) Exprimer, de même, le nombre total $[A_{ad}]$ de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant.
- d) En déduire le nombre moyen de molécules adsorbées par site $\eta = \frac{[A_{ad}]}{N}$ en fonction de $x = K[A]$ et $c = \frac{K}{K'}$.

e) Montrer que l'on retrouve bien la formule de la question 3. à la limite où $K' \rightarrow 0$. Que se passe-t-il physiquement quand $x \rightarrow 1$?

Troisième partie

Traitement chimique de minéralisation

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante six espèces chimiques, dites fondamentales, qui sont l'acide carbonique H_2CO_3 (issu de la dissolution du dioxyde de carbone), les ions hydrogénocarbonates HCO_3^- et carbonates CO_3^{2-} , l'ion calcium Ca^{2+} et les ions hydronium H_3O^+ et hydroxyle OH^- . D'autres espèces sont bien sûr susceptibles d'être présentes comme les ions Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- ou NO_3^- . Elles seront considérées ici comme inertes. On pose $P = 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$, $N = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-]$ et $\lambda = (N - P)/2$. On supposera dans toute la suite $\lambda > 0$.

Au cours des calculs, on peut être amené à faire des approximations qu'il faudra systématiquement justifier. On rappelle que pour l'acide carbonique $pK_1 = 6,37$ et $pK_2 = 10,33$.

1. Nous allons d'abord étudier une représentation graphique dans laquelle une eau est représentée par un point dont l'abscisse x est la concentration en ion calcium $[Ca^{2+}]$ et l'ordonnée y la concentration totale en CO_2 définie par

$$[CO_2]_{tot} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}].$$

a) Expliquer pourquoi la connaissance de ces deux quantités, λ étant fixé, suffit à déterminer les concentrations des 6 espèces fondamentales.

b) Montrer que $[CO_2]_{tot} = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + ([H_2CO_3] - [CO_3^{2-}]) + ([H_3O^+] - [OH^-])$.

c) Tracer les courbes $y = f(x)$ correspondant à la relation $pH = (pK_1 + pK_2)/2$ et à la relation $pH = pK_1$. Préciser dans quelle région on a $pH < (pK_1 + pK_2)/2$.

d) On s'intéresse aux eaux naturelles dont le pH est compris entre pK_1 et $(pK_1 + pK_2)/2$. Pour ces eaux, préciser l'allure d'une courbe de pH fixé.

e) Les résultats précédents dépendent-ils de la température de l'eau?

2. On doit aussi considérer la réaction de précipitation du calcaire $CaCO_3$ dont le produit de solubilité vaut $pK_s = 8,34$. Les eaux calcifiantes provoquent le colmatage des tuyaux par dépôt de calcaire alors que les eaux agressives attaquent la couche de calcaire et facilitent la corrosion des tuyaux. Un traitement adéquat de l'eau permet d'éviter ces inconvénients en la plaçant à l'équilibre de la réaction de formation de calcaire.

a) Montrer que la courbe d'équilibre a pour équation : $[CO_2]_{tot} = 2([Ca^{2+}] - \lambda) + \frac{4K_2}{K_1K_s}[Ca^{2+}][Ca^{2+}] - \lambda)^2$.

b) Tracer cette courbe en prenant $\lambda = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Où sont situées les eaux calcifiantes ?

c) Pour réduire l'agressivité d'une eau, on peut y ajouter différents réactifs. Représenter la courbe suivie par le point représentatif d'une eau agressive lorsqu'on lui ajoute l'une des trois espèces suivantes : de la chaux $Ca(OH)_2$; une base forte différente de la chaux ; du calcaire $CaCO_3$.

d) Application numérique : Une eau dont le pH vaut 6,8 a une composition telle que $\lambda = 0,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $[HCO_3^-] = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Montrer que si on y ajoute 25,3 mg de $CaCO_3$ par litre elle sera à l'équilibre de calcification. Quel sera le nouveau pH ?