

Problème II :

Étude de la solubilité de HCl dans l'eau

Énoncé

I- 1 Variables de composition

Soit une solution de volume V , contenant n_s moles de solvant (de masse molaire M_s et de masse volumique ρ_s) et n_i moles de soluté i . Le contenu de cette solution peut être caractérisé à partir de différentes échelles de "composition" telles que la "concentration molaire", C_i , ou la "fraction molaire", x_i . Pour des raisons pratiques, la composition peut également s'exprimer en "molalité", m_i (nombre de mole de i introduit dans 1 kg de solvant pur).

I- 1a) Établir une relation entre la fraction molaire x_i et la molalité m_i de i dans le cas d'une solution diluée de i .

I- 1b) Établir une relation entre la concentration C_i et la molalité m_i de i dans les mêmes conditions.

I- 2 Potentiel chimique d'un gaz i

On considère un mélange de gaz parfaits dont i est l'un des composés à la pression partielle p_i . L'expression du potentiel chimique de i , à température T , s'écrit :

$$\mu_i(\text{gaz}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$$

I- 2a) Démontrer l'expression du potentiel chimique de i .

I- 2b) Quelle est la signification de p° et de $\mu_i^\circ(T)$? Expliquer pourquoi $\mu_i^\circ(T)$ ne dépend que de la température.

I- 3 Potentiel chimique d'un soluté moléculaire i

Soit un soluté moléculaire i **non dissocié** en solution. Pour exprimer son potentiel chimique, on adopte comme comportement de référence, celui d'un soluté dont la molalité tend vers 0 ("soluté infiniment dilué"). On définit une situation particulière pour laquelle le soluté possède le comportement de référence à une molalité égale à $m^\circ = 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ ("solution hypothétique molale"). Le potentiel chimique de i , dans la solution hypothétique molale est noté $\mu_{i,m}^\infty(T,p)$.

Problème I-2 : Etude de la solubilité de HCl dans l'eau

- I- 3a)** Donner l'expression du potentiel chimique du soluté i , $\mu_i(\text{sol})$, à température T , pression p et très faible molalité m_i .
- I- 3b)** Que devient cette expression dans le cas où le comportement de ce soluté ne suit plus celui des "solutés infiniment dilués" ? On introduira la notion d'activité de i et de coefficient d'activité (a_i ; γ_i).

I- 4 Potentiel chimique d'un électrolyte fort MX

Soit un électrolyte fort MX, de molalité m_e , se **dissociant entièrement** en solution en ses ions M^+ et X^- . On introduit les activités et les coefficients d'activité du cation (a_+ ; γ_+), de l'anion, (a_- ; γ_-) et de l'électrolyte (a_e ; γ_e). On définit également des grandeurs "moyennes" :

$$a_+ \cdot a_- = (a_{\pm})^2 \text{ et } \gamma_+ \cdot \gamma_- = (\gamma_{\pm})^2$$

- I- 4a)** En supposant que les modèles de comportement évoqués ci-dessus s'appliquent pour chacun des ions, donner l'expression de leur potentiel chimique, en fonction de la molalité m_e , lorsque les solutions de MX sont concentrées.
- Que deviennent ces expressions dans le cas limite de solutions de MX très diluées ?
- I- 4b)** Relier le potentiel chimique de MX à celui de ses ions, lorsque les solutions de MX sont concentrées. En déduire l'expression de l'activité de l'électrolyte MX en fonction des activités et coefficients d'activité de ses ions ainsi qu'en fonction des activités et coefficients d'activité moyens.

I- 5 Application à l'étude de la solubilité de HCl dans l'eau

Soit un montage expérimental permettant de mettre en présence une phase liquide, l'eau, et une phase gazeuse à la pression totale égale à 1 bar. HCl dont la pression partielle à l'équilibre vaut p_{HCl} est l'un des constituants de cette phase gazeuse. La molalité de l'acide en solution à l'équilibre est notée m .

- I- 5a)** Expliquer **succinctement** pourquoi l'acide chlorhydrique est un gaz très soluble dans l'eau.
- I- 5b)** Écrire l'équation-bilan représentant l'équilibre de solubilisation de HCl(gaz) dans l'eau. Donner la condition thermodynamique d'équilibre exprimée à partir des potentiels chimiques, à température T et pression totale égale à 1 bar.