Etude des membranes sélectives et de l'électrodialyse

AVERTISSEMENT : Aucune connaissance sur les phénomènes physiques et les mécanismes mis en jeu dans l'étude des membranes sélectives et de l'électrodialyse n'est nécessaire pour traiter ce problème.

Données à 298 K

Constante : $\frac{RT}{F} ln10 = 0,06\ V$ avec $F = 96500\ C.mol^{-1}$

Potentiels standard / volt : $E°(H^+_{aq}/H_2(g)) = 0$; $E°(Ag^+/Ag) = +0,8$;
$E°(O_2(g)/H_2O) = +1,23$; $E°(Cl_2/Cl^-) = +1,36$

Surtension anodique sur Pt / volt : $\eta_a(H_2O) = 0,2$; $\eta_a(Cl^-) = 0,3$

Surtension cathodique sur Pt / volt : $\eta_c(H_3O^+) = 0,1$

Constante de solubilité : $K\ [AgCl\ (s)] = 10^{-10}$

Pression : $1\ bar = 10^5\ Pa \approx 1\ atm$

I- Étude de la solubilité de HCl dans l'eau

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

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

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 :

$$\mu_i(\text{gaz}) = \mu_i°(T) + RT\, ln\, (\frac{p_i}{p°})$$

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

I- 2*b)* Quelle est la signification de p°et de $\mu_i°(T)$? Expliquer pourquoi $\mu_i°(T)$ 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° = 1 mol.kg^{-1} ("solution hypothétique molale"). Le potentiel chimique de *i*, dans la solution hypothétique molale est noté $\mu^{\infty}_{i,m}(T,p)$.

I- 3*a)* 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- 3*b)* 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" :

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

I- 4*a)* 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- 4*b)* 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.

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

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- 5*a)* Expliquer ***succintement*** pourquoi l'acide chlorhydrique est un gaz très soluble dans l'eau.

I- 5*b)* 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.

I- 5*c)* Établir à l'équilibre une relation entre la pression partielle de HCl et l'activité de HCl en solution. Montrer que pour les molalités les plus faibles, on obtient une relation simple entre la pression partielle de HCl et la molalité de l'acide.

I- 5*d)* Quelques résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau ci-dessous. La pression partielle p_{HCl} est mesurée en fonction de la molalité de la solution de HCl, la pression totale de la phase gazeuse étant maintenue à 1 bar.

m (mol.kg^{-1})	0,5	1,2	1,5	2
p_{HCl} / Pa	0,01	0,06	0,09	0,21

Ces valeurs expérimentales permettent-elles de vérifier l'expression établie à la question précédente ?

I- 6 Mesure de coefficient d'activité

Cette mesure expérimentale est réalisée à partir de la pile de **Harned**, constituée de deux électrodes immergées dans une même solution aqueuse de HCl : une électrode à dihydrogène et une électrode d'argent déposé sur platine, recouverte de AgCl. On a une "pile sans jonction" dont la chaîne électrochimique est la suivante :

Pt	H_2 (gaz) p = 1 bar, gaz parfait	HCl (aqueux) molalité : m	AgCl(s)	Ag(s)	Pt

I- 6*a)* Déterminer la polarité de cette pile et le sens de fonctionnement spontanné dans chaque demi-pile. En déduire l'équation-bilan globale de fonctionnement de la pile. Justifier vos réponses.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.

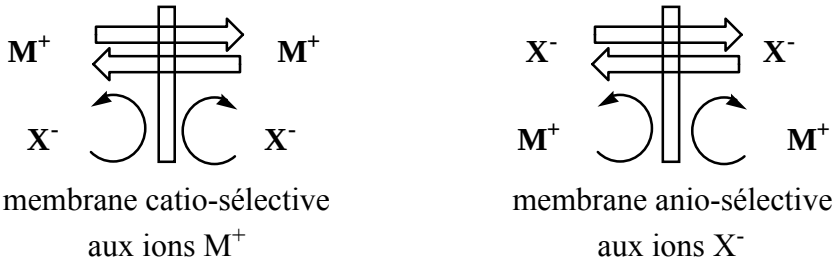
I- 6*b)* Montrer que la force électromotrice, E, de cette pile s'exprime, en fonction de la molalité m de HCl et des coefficients d'activité moyens, de la manière suivante :

$$E = E°(AgCl/Ag) - \frac{2\,RT}{F}\ ln\left(\frac{m}{m°}\right) - \frac{2\,RT}{F}\ ln\,(\gamma_{\pm})$$

II - Étude des membranes sélectives et application à l'électrodialyse

Dans un grand nombre de montages électrochimiques, interviennent des membranes possédant des propriétés particulières envers le passage d'espèces en solution. Les membranes "ioniques" sont ainsi susceptibles de ne laisser passer que des cations (membranes catio-sélectives), ou que des anions (membranes anio-sélectives) en "discriminant" les ions selon leur nature et leur charge. Elles interviennent dans différents processus de séparation ainsi que dans la constitution d'électrodes spécifiques.

Dans cette étude, ***les solutés sont supposés posséder le comportement des solutés infiniment dilués***. On utilisera l'échelle des concentrations molaires (C en mol.L^{-1}) pour exprimer la composition de la solution.



Fonctionnement de membranes sélectives

II- 1 Membrane sélective à H_3O^+

On considère une membrane uniquement sélective à H_3O^+. Les deux solutions placées de part et d'autre de la membrane (compartiments **I** et **II**) ont des concentrations différentes en HCl notées respectivement C_1 et C_2 (avec C_1 supérieure à C_2). Pour prendre en compte le travail des charges électriques, on introduit une grandeur de tension, le ***potentiel électrochimique***, $\tilde{\mu}_i$, défini pour l'espèce ionique *i*, de charge algébrique z_i, dans une phase de potentiel électrique Φ, par :

$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i.F.\Phi$ où μ_i est le potentiel chimique de *i*, et F le nombre de Faraday.

Cette grandeur thermodynamique s'utilise de manière similaire au potentiel chimique. Dans le cas considéré, l'équilibre électrochimique ne concerne que les cations H_3O^+ (z = +1).

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 12 pages.