

Instructions

- *Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages vides.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.
--

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

Masse molaire de l'eau : 18 g.mol^{-1}

Températures de vaporisations standard :

- $T_{\text{vap}}^\ominus(\text{B}) = 351,4 \text{ K}$
- $T_{\text{vap}}^\ominus(\text{A}) = 373,0 \text{ K}$

À 298 K,

- Les potentiels chimiques standard :

Entité	Ba _(sd)	H ₂ O _(liq)	H ⁺	H _{2(g)}
$\mu_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-237,2	0	0

- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).
- La pression de vapeur saturante de l'eau vaut 23,80 mmHg.

Conversion : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$.

Unité : $[\text{J.C}^{-1}] = [\text{Volt}]$

Problème : étude des équilibres liquide-vapeur

Partie 1 : Corps purs

1) Montrer ; en donnant les hypothèses utilisées ; que la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un corps pur s'écrit sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}^\ominus} - \frac{1}{T}\right)$$

Où la pression est exprimée en bar et la température en kelvin.

La relation de Clapeyron :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{T \times (V_m^{*,\text{vap}} - V_m^{*,\text{liq}})}$$

Les approximations utilisées :

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^* = \text{cte}$$

$$V_m^{*,\text{vap}} \gg V_m^{*,\text{liq}} \Rightarrow V_m^{*,\text{vap}} - V_m^{*,\text{liq}} \approx V_m^{*,\text{vap}}$$

Le gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$V_m^{*,\text{vap}} = \frac{R \times T}{p}$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R \times T^2} \times p$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{dp}{p}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^*}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

Au voisinage de $T_{\text{eb}}^\ominus$:

$$\int_{p^\ominus}^{p^\sigma} \left(\frac{dp}{p}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus}{R} \times \int_{T_{\text{eb}}^\ominus}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus}{R} \times \left[\frac{1}{T_{\text{eb}}^\ominus} - \frac{1}{T}\right]$$

2) Sur la Fig. 1, on donne la superposition des courbes de vaporisation de deux corps purs A et B.

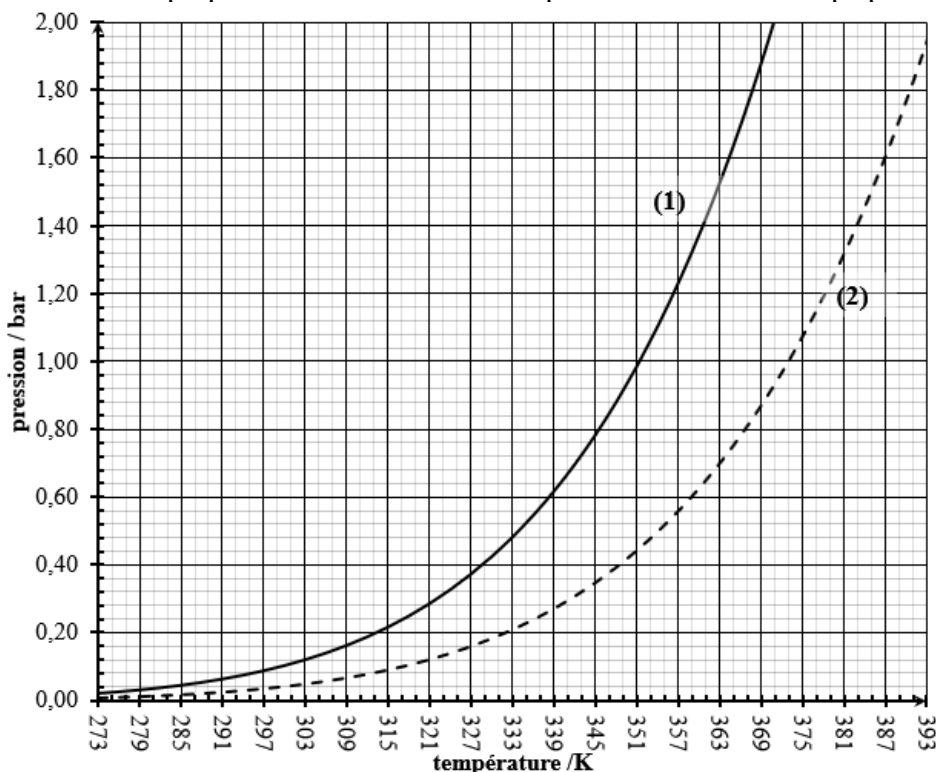


Fig. 1 : Courbes de vaporisation de deux corps purs A et B

2-a) Associer chacune des courbes (1) et (2) aux corps purs correspondant A et B. Justifier la réponse.

Courbe (1) : correspond au corps pur B $\Rightarrow T_{\text{vap}}^\ominus(B) = 351,4 \text{ K}$

Courbe (2) : correspond au corps pur A $\Rightarrow T_{\text{vap}}^\ominus(A) = 373,0 \text{ K}$

2-b) Montrer que l'on peut procéder de deux manières différentes pour savoir lequel des deux composés est le plus volatil ? Quel est alors le composé le plus volatil ?

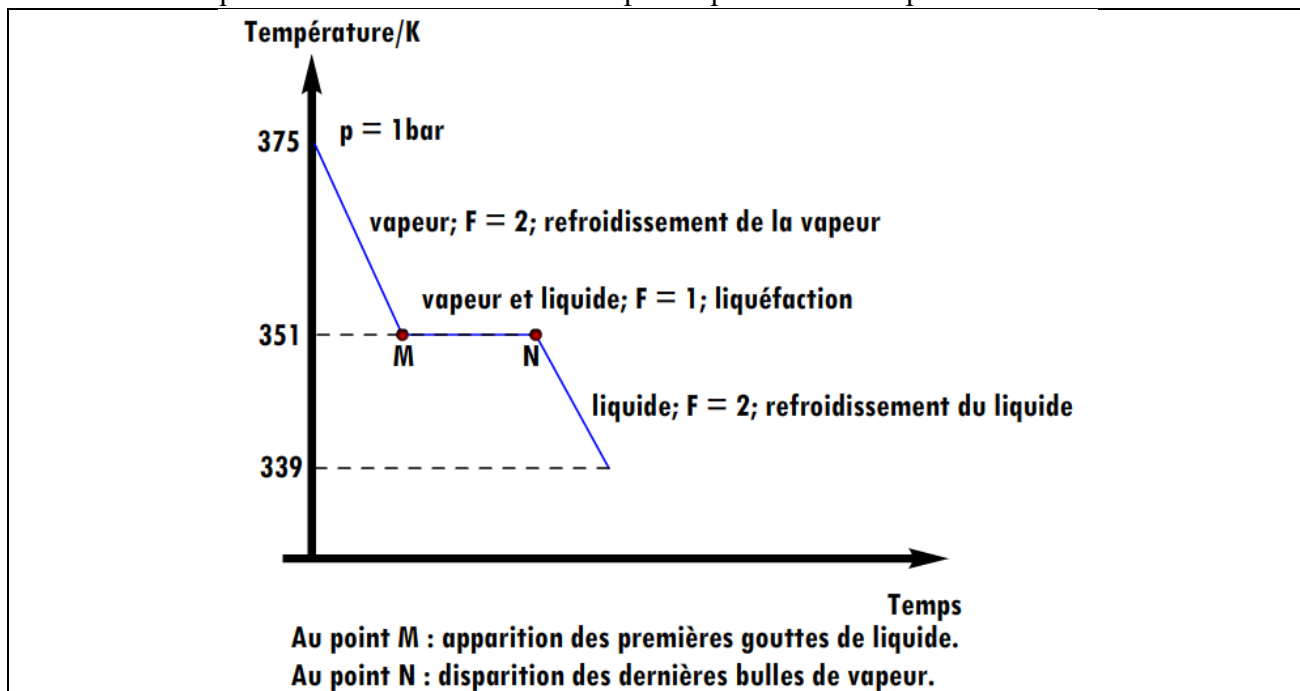
À pression fixe, celui qui a la température de vaporisation la plus faible est le plus volatil.
 À température fixe, celui qui a la pression de vapeur saturante la plus forte est le plus volatil.
 Le composé le plus volatil est le corps pur B

2-c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique lorsqu'on refroidit le corps pur B de la température 375 K jusqu'à la température 339 K à une pression constante $p = 1 \text{ bar}$.

Indiquer sur chaque branche :

- La nature des phases en présence.
- La variance F .

Préciser sur chaque branche de la courbe et aux points particuliers les phénomènes observés.



Partie 2 : Condition d'équilibre d'un mélange à plusieurs constituants

1) Donner la définition d'un système fermé.

Un système fermé est un système qui n'échange pas la matière avec l'extérieur.

2) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système fermé contenant plusieurs constituants dans une phase φ .

$$dG^\varphi = V^\varphi \times dp - S^\varphi \times dT$$

3) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système ouvert contenant plusieurs constituants dans une phase φ .

$$dG^\varphi = V^\varphi \times dp - S^\varphi \times dT + \sum_i \mu_i^\varphi \times dn_i^\varphi$$

4) Soit un système fermé contenant plusieurs constituants dans deux phases : liquide et vapeur en équilibre. Dans ce système chaque phase est considérée comme ouverte à l'autre puisqu'il y a transfert de la matière.

4-a) Établir l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre dG de ce système, sachant que son enthalpie libre s'écrit : $G = G^{\text{liq}} + G^{\text{vap}}$

$$dG^{\text{liq}} = -S^{\text{liq}} \times dT + V^{\text{liq}} \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{liq}} \times dn_i^{\text{liq}}$$

$$dG^{\text{vap}} = -S^{\text{vap}} \times dT + V^{\text{vap}} \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{vap}} \times dn_i^{\text{vap}}$$

$$dG = dG^{\text{liq}} + dG^{\text{vap}}$$

$$dG = -S^{\text{liq}} \times dT + V^{\text{liq}} \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{liq}} \times dn_i^{\text{liq}} - S^{\text{vap}} \times dT + V^{\text{vap}} \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{vap}} \times dn_i^{\text{vap}}$$

$$dG = -(S^{\text{liq}} + S^{\text{vap}}) \times dT + (V^{\text{liq}} + V^{\text{vap}}) \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{liq}} \times dn_i^{\text{liq}} + \sum_i \mu_i^{\text{vap}} \times dn_i^{\text{vap}}$$

$$dG = -S \times dT + V \times dp + \sum_i \mu_i^{\text{liq}} \times dn_i^{\text{liq}} + \sum_i \mu_i^{\text{vap}} \times dn_i^{\text{vap}}$$

4-b) Montrer à partir de l'expression précédente que la condition d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur conduit à l'égalité des potentiels chimiques $\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{vap}}$ ($i = 1, \dots, N$).

Le système est fermé : $dG = -S \times dT + V \times dp$

La relation précédente devienne : $\sum_i \mu_i^{\text{liq}} \times dn_i^{\text{liq}} + \sum_i \mu_i^{\text{vap}} \times dn_i^{\text{vap}} = 0$

Or $dn_i^{\text{liq}} = -dn_i^{\text{vap}}$ (**système fermé** : tout ce qui est perdue d'une phase et gagné par l'autre).

Il vient alors $\sum_i (\mu_i^{\text{liq}} - \mu_i^{\text{vap}}) \times dn_i^{\text{liq}} = 0$ avec $dn_i^{\text{liq}} \neq 0$

D'où la condition d'équilibre $\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{vap}}$ ($i = 1, \dots, N$)

Partie 3 : système binaire A-B

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases liquide-vapeur du système binaire A-B à la température $T = 355 \text{ K}$.

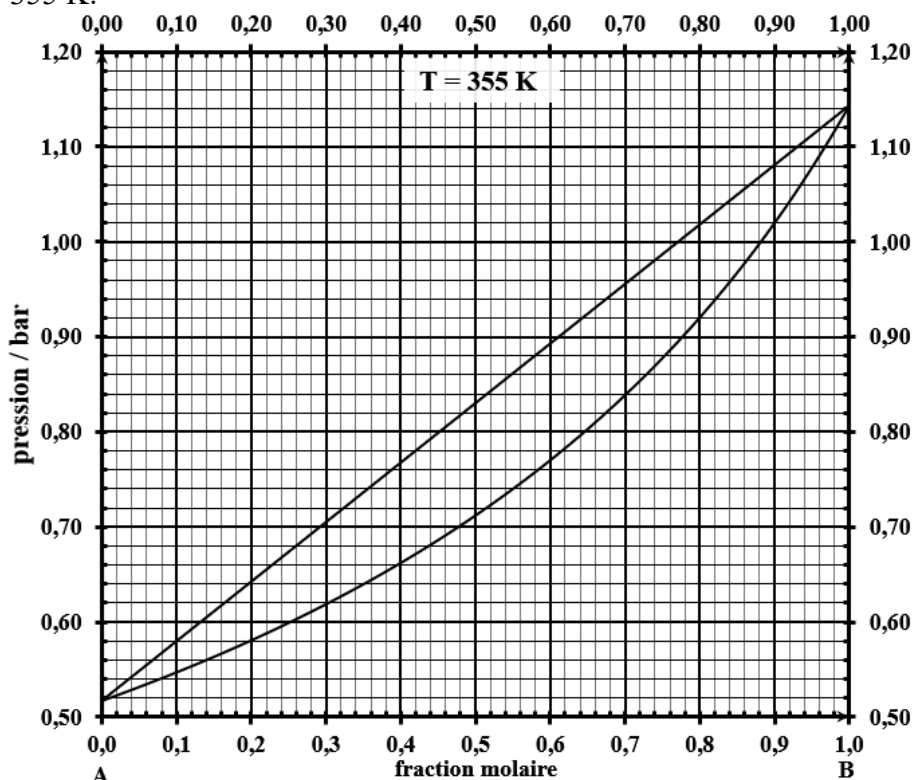


Fig.2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système A-B

1) Les mélanges en phase liquide A-B sont-ils idéaux ou non ? Justifier la réponse.

De l'allure du diagramme (courbe de bulle est une droite) on peut conclure que les mélanges sont bien idéaux.

2) Que peut-on dire à propos des interactions intermoléculaires A-A, B-B et A-B ?

Les interactions A-A, B-B et A-B sont identiques.

3) Les mélanges A-B se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

Les mélanges se font sans absorption ni dégagement de chaleur (athermique).

4) Établir l'expression de chacune des courbes suivantes :

- Vaporisation :

Dans le cas idéal, l'équilibre liquide vapeur d'un mélange binaire se traduit par le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} x_A \times p_A^\sigma = y_A \times p & (1) \\ x_B \times p_B^\sigma = y_B \times p & (2) \\ x_A + x_B = 1 \\ y_A + y_B = 1 \end{cases} \quad (I)$$

$$(1)+(2): \quad p = x_A \times p_A^\sigma + x_B \times p_B^\sigma$$

$$p = x_B \times (p_B^\sigma - p_A^\sigma) + p_A^\sigma = f(x_B)$$

- Rosée :

$\begin{cases} x_A = \frac{y_A}{p_A^\sigma} \times p & (1) \\ x_B = \frac{y_B}{p_B^\sigma} \times p & (2) \end{cases}$ $(x_A + x_B) = 1 = p \times \left(\frac{y_A}{p_A^\sigma} + \frac{y_B}{p_B^\sigma} \right)$	$p = \frac{1}{\left(\frac{y_A}{p_A^\sigma} + \frac{y_B}{p_B^\sigma} \right)}$ $p = \frac{p_A^\sigma \times p_B^\sigma}{(p_B^\sigma - y_B \times (p_B^\sigma - p_A^\sigma))} = f(y_B)$
--	--

5) Démontrer qu'à une température donnée, la phase vapeur sera plus riche en composé le plus volatil que la phase liquide en équilibre.

De la question partie A-2-b) $\rightarrow$ B est plus volatil que A $\rightarrow p_B^\sigma > p_A^\sigma$

Du système d'équation (I) on peut tirer : $\frac{y_B}{x_B} = \frac{p_B^\sigma}{p}$

$$\frac{p_B^\sigma}{p} > \frac{p_A^\sigma}{p} \rightarrow \frac{y_B}{x_B} > \frac{y_A}{x_A} = \frac{1-y_B}{1-x_B} \rightarrow \frac{1-x_B}{x_B} > \frac{1-y_B}{y_B} \rightarrow \frac{1}{x_B} - 1 > \frac{1}{y_B} - 1 \rightarrow y_B > x_B$$

La phase vapeur est plus riche que la phase liquide en B (composé le plus volatil).

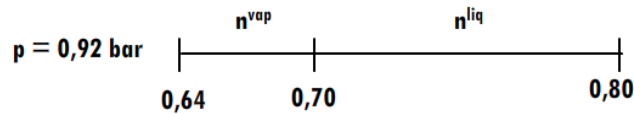
6) À quelle pression commence la vaporisation, d'un mélange liquide de fraction molaire $x_B = 0,7$ à la température 355 K ?

$$p = 0,96 \text{ bar}$$

7) À quelle pression commence à se liquéfier une vapeur de fraction molaire $y_B = 0,7$ à la température 355 K ?

$$p = 0,84 \text{ bar}$$

8) Un mélange de fraction molaire $y_B = 0,7$ est porté à la pression de 0,92 bar à la température 355 K. Déterminer la quantité de matière B transformées en liquide sous la pression 0,92 bar, sachant que le mélange initial contient 20 moles de B.



$$\frac{n^{liq}}{n^{vap}} = \frac{0,8 - 0,7}{0,7 - 0,64} = 1,67 \quad (1)$$

Le mélange initial : $y_B = 0,7 = \left(\frac{n_B^{vap}}{n^{vap}} \right)_{init} = \left(\frac{20}{n^{vap}} \right)_{init} \Rightarrow (n^{vap})_{init} = \frac{20}{0,7} = 28,57 \text{ mol}$

$$n^{liq} + n^{vap} = 28,57 \text{ mol} \quad (2)$$

De (1) et (2) $\Rightarrow n^{vap} = 10,70 \text{ mol}$ et $n^{liq} = 17,87 \text{ mol}$

$$x_B = \frac{n_B^{liq}}{n^{liq}} = 0,64 \Rightarrow n_B^{liq} = n^{liq} \times 0,64 = 17,87 \times 0,64 = 11,44 \text{ mol}$$

Partie 4 : du diagramme isotherme au diagramme isobare

Sur la Fig. 3, on donne la superposition de trois diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isothermes du même système A-B.

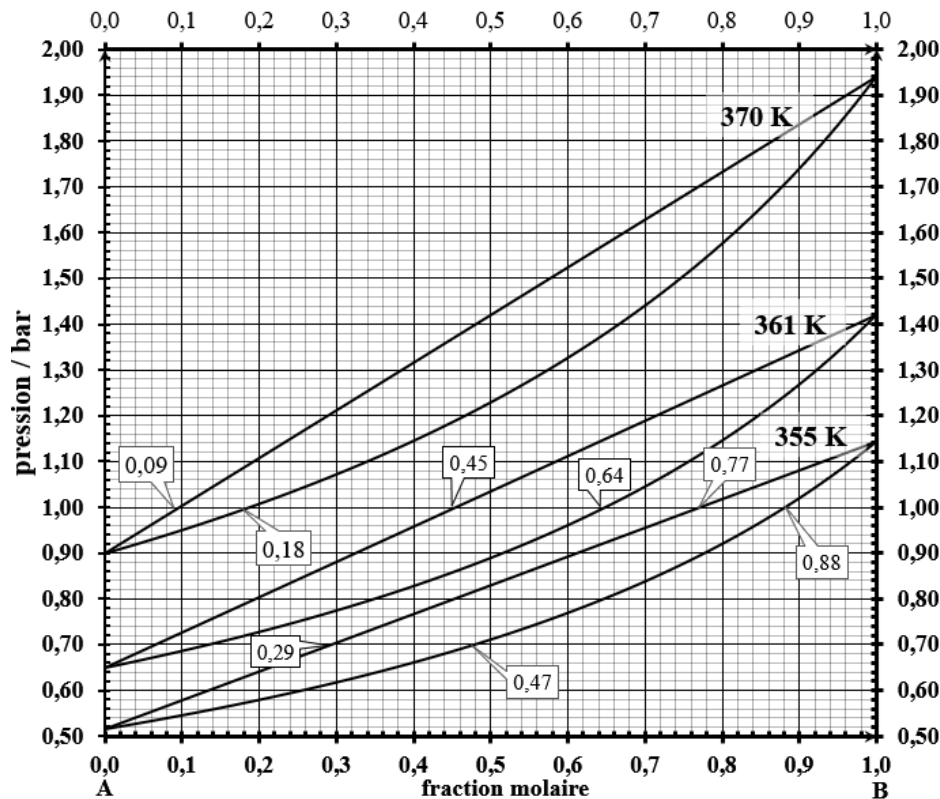


Fig.3 : Diagrammes binaires isothermes du système A-B

1) Comment expliquer le décalage vers le haut, des courbes de vaporisation et de rosée lorsque la température augmente ?

La pression de vapeur saturante augmente en fonction de la température.
D'où le décalage vers le haut des courbes de vaporisation et de Rosée.

2) En utilisant des informations de la figure Fig. 3 et éventuellement quelques résultats obtenus dans les parties 1 et 3.

2-a) tracer le plus précisément possible sur la fig. 4, le diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare ($p = 1$ bar) du système A-B.

2-b) Indexer totalement ce diagramme.

À répondre sur la fig. 4.

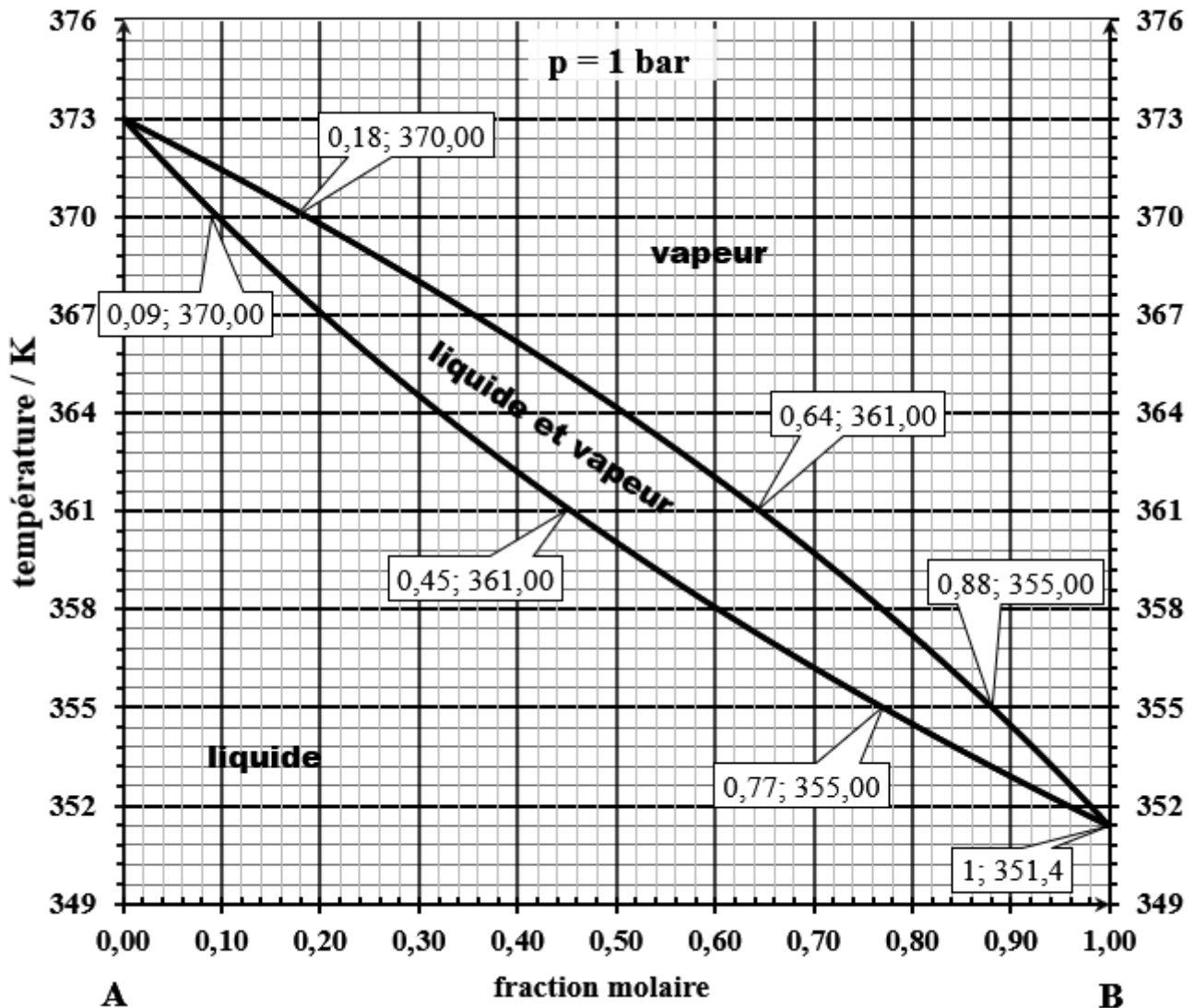


Fig.4 : Diagramme binaire isobare du système A-B

3) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange A-B à 30% molaire en A. Qu'obtient-on comme résidu et comme distillât ?

Quel que soit la composition, on obtient le B comme distillat (le composé le plus volatil) et le A comme résidu.

Problème : tonométrie

On s'intéresse à la modification de la pression d'ébullition pour un solvant « S » lorsque on ajoute une faible quantité d'un soluté « E » à ce solvant liquide.

- La solution obtenue est considérée comme idéale.
- Le soluté « E » est supposé non volatil ce qui fait que la phase vapeur ne contient que le constituant S_(vap).

1) Donner l'expression du potentiel chimique du constituant « S » dans la phase liquide.

$$\mu_S^{liq} = \mu_S^{\ominus, liq}(T) + R \times T \times \ln(x_S)$$

2) Donner l'expression du potentiel chimique du constituant « S » dans la phase vapeur.

$$\mu_S^{vap} = \mu_S^{\ominus, vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_S}{p^{\ominus}}\right)$$

3) Écrire la condition d'équilibre du solvant « S » entre les deux phases.

$$\mu_S^{liq} = \mu_S^{vap}$$

4) Déterminer la relation donnant la pression totale, « p » de la vapeur, en équilibre avec le liquide en fonction de la fraction molaire de « S » dans la phase liquide notée « x_S ».

$$\mu_S^{\ominus, liq}(T) + R \times T \times \ln(x_S) = \mu_S^{\ominus, vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_S}{p^{\ominus}}\right)$$

Seul « S » en phase vapeur : p = p_S

$$\mu_S^{\ominus, liq}(T) - \mu_S^{\ominus, vap}(T) = R \times T \times \left(\ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right) - \ln(x_S) \right)$$

$$\frac{\mu_S^{\ominus, liq}(T) - \mu_S^{\ominus, vap}(T)}{R \times T} = \ln\left(\frac{p}{x_S \times p^{\ominus}}\right)$$

$$p = x_S \times \left[p^{\ominus} \times \exp\left(\frac{\mu_S^{\ominus, liq}(T) - \mu_S^{\ominus, vap}(T)}{R \times T}\right) \right]$$

$$p = x_S \times p_S^{\sigma}(T)$$

5) Exprimer la diminution de la pression $\delta p = p_S^{\sigma} - p$ en fonction de la fraction molaire de « E » dans la phase liquide « x_E » et de la pression de vapeur saturante de « S » notée « p_S^σ ».

$$\delta p = p_S^{\sigma} - p = p_S^{\sigma} - x_S \times p_S^{\sigma} = p_S^{\sigma} \times (1 - x_S) = x_E \times p_S^{\sigma}$$

6) On dissout 6 g d'un composé « E » solide dans 50 g d'eau à 25°C et on mesure la pression de vapeur au-dessus de la solution, soit $p = 23,65 \text{ mmHg}$.

Déduire de cette mesure la masse molaire du composé « E ».

$$\delta p = 23,80 - 23,65 = 0,15 \text{ mmHg}$$

$$\delta p = \left(\frac{n_E^{liq}}{n_S^{liq} + n_E^{liq}} \right) \times p_S^\sigma$$

$$n_E^{liq} \ll n_S^{liq} \Rightarrow \delta p = \left(\frac{n_E^{liq}}{n_S^{liq}} \right) \times p_S^\sigma$$

$$\delta p = \left(\frac{m_E^{liq} \times M_S}{M_E \times m_S^{liq}} \right) \times p_S^\sigma$$

$$M_E = \left(\frac{m_E^{liq} \times M_S}{\delta p \times m_S^{liq}} \right) \times p_S^\sigma$$

Application numérique :

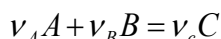
$$M_E = \left(\frac{6 \times 18}{0,15 \times 50} \right) \times 23,80 = 342,7 \text{ g.mol}^{-1}$$

Problème : thermodynamique des réactions électrochimiques

1) Écrire l'expression de l'enthalpie libre G d'un système à plusieurs constituants en fonction de la quantité de matière « n_i » et du potentiel chimique « μ_i » de chaque constituant « i ».

$$G = \sum_i n_i \times \mu_i \text{ (Théorème d'Euler)}$$

2) Considérons l'équation associée à une réaction chimique quelconque :



2-a) Donner une expression de l'avancement ξ de cette réaction.

$$\xi = \frac{n_i - n_i^{(0)}}{\nu_i}$$

2-b) Établir l'expression de l'enthalpie libre de la réaction $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques des constituants.

$$G = \sum_i n_i \times \mu_i$$

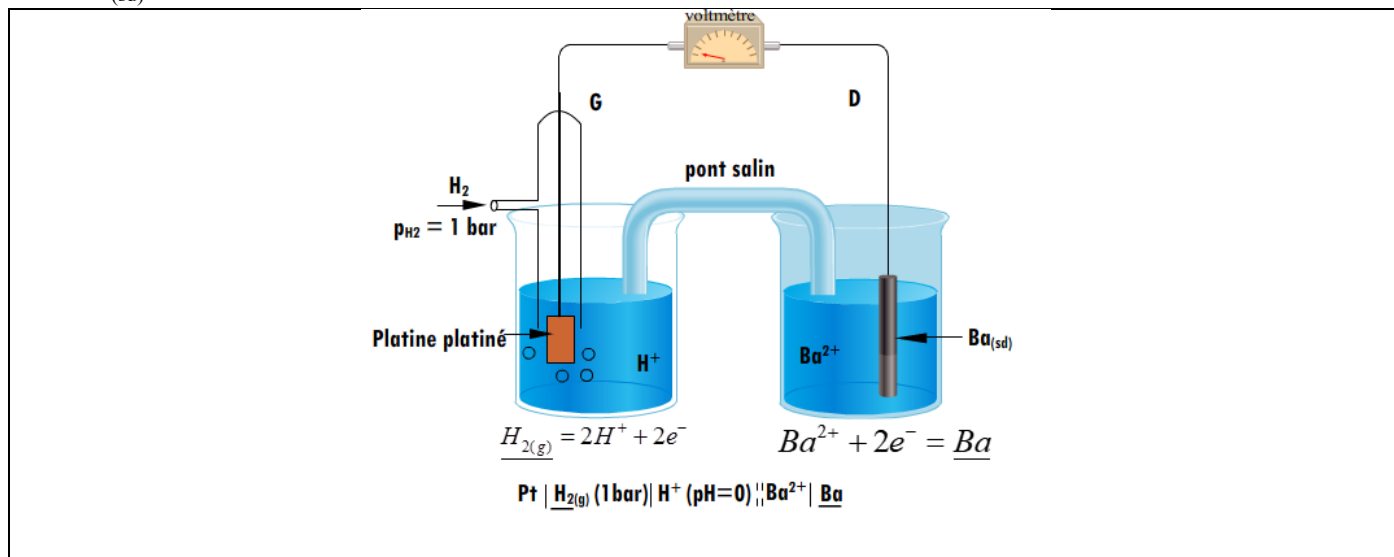
$$n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \times \xi$$

$$\Delta_r G = \sum_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi} \right) \times \mu_i = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial \xi} (n_i^{(0)} + \nu_i \times \xi) \times \mu_i \right) = \sum_i \nu_i \times \mu_i$$

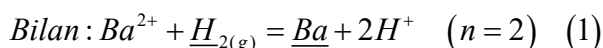
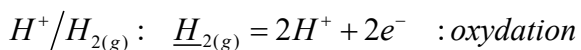
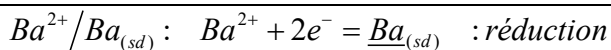
3) Qu'est-ce qu'une réaction d'oxydoréduction ?

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction chimique d'échange d'électrons.

4) Schématiser la cellule électrochimique qui permet de déterminer le potentiel d'électrode associé au couple $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}_{(\text{sd})}$.



5) Écrire les demi-équations rédox qui ont lieu dans chaque demi-cellule puis l'équation bilan (1) de la réaction.



5-a) Donner les expressions de l'enthalpie libre standard de cette réaction. :

i) en fonction des potentiels chimiques standards.

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus$$

ii) en fonction de la force électromotrice standard de la cellule.

$$\Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus$$

5-b) Calculer les grandeurs standard ($\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ et $\Delta_r G^\ominus$) de cette réaction à 298 K, en utilisant les grandeurs thermodynamiques suivantes :

À 298 K :

Entité « i »	$\text{Ba}_{(\text{sd})}$	Ba^{2+}	H^+	$\text{H}_{2(\text{g})}$
$S_{m,i}^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	62,50	9,62	0	130,70
$\Delta_f H_{m,i}^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-537,6	0	0

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (\text{Ba}, \text{sd}) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{Ba}^{2+}, \text{aq}) - \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r H^\ominus = 0 + 2 \times 0 + 537,6 - 0 = 537,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = S_m^\ominus (\text{Ba}, \text{sd}) + 2 \times S_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) - S_m^\ominus (\text{Ba}^{2+}, \text{aq}) - S_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\ominus = 62,5 + 2 \times 0 - 9,62 - 130,7 = -77,82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \times \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = 537,6 - 298 \times (-77,82 \times 10^{-3}) = 560,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5-c) Déduire à 298 K, la valeur du potentiel chimique standard de Ba^{2+} .

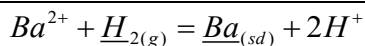
$$\Delta_r G^\ominus = \mu_{Ba, sd}^\ominus + 2 \times \mu_{H^+, aq}^\ominus - \mu_{Ba^{2+}, aq}^\ominus - \mu_{H_2, g}^\ominus$$

$$\Delta_r G^\ominus = -\mu_{Ba^{2+}, aq}^\ominus = 560,79 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \mu_{Ba^{2+}, aq}^\ominus \simeq -561 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5-d) Quelle est la relation entre la force électromotrice standard de la cellule de la question 4) et le potentiel standard d'électrode associé au couple $Ba^{2+}/Ba_{(sd)}$?

$$\text{La force électromotrice standard de la cellule s'écrit : } E^\ominus = E^\ominus(Ba^{2+}/Ba_{(sd)}) - E^\ominus(H^+/H_{2(g)})$$

5-e) Calculer la valeur du potentiel standard d'électrode associé au couple Ba^{2+}/Ba .



$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus = 561 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (Question 5-b)}$$

$$E^\ominus = E^\ominus(Ba^{2+}/Ba) - E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{2 \times F}$$

$$E^\ominus(Ba^{2+}/Ba) = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{2 \times F}$$

Application numérique :

$$E^\ominus(Ba^{2+}/Ba) = \frac{-561 \times 10^3}{2 \times 96500} = -2,91 \text{ V}$$

5-f) Donner les expressions de l'enthalpie libre de la réaction (1) :

i) en fonction de l'enthalpie libre standard de la réaction.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln(Q) = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln\left(\frac{C^\ominus}{[Ba^{2+}]}\right)$$

ii) en fonction de la force électromotrice de la cellule.

$$\Delta_r G = -n \times F \times E = -2 \times F \times E$$

5-g) Quelle est la relation entre la force électromotrice de la cellule de la question 4) et le potentiel d'électrode associé au couple $Ba^{2+}/Ba_{(sd)}$?

$$\text{La force électromotrice de la cellule s'écrit : } E = E(Ba^{2+}/Ba) - E(H^+/H_{2(g)})$$

5-h) Établir la relation entre la force électromotrice et la force électromotrice standard de cette cellule.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln\left(\frac{C^\ominus}{[Ba^{2+}]}\right)$$

$$-2 \times F \times E = -2 \times F \times E^\ominus + R \times T \times \ln\left(\frac{C^\ominus}{[Ba^{2+}]}\right)$$

$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln\left(\frac{C^\ominus}{[Ba^{2+}]}\right)$$

5-i) Dédurre de la relation précédente l'expression du potentiel d'électrode associé au couple $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}_{(\text{sd})}$.

$$E\left(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}\right) - E\left(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}\right) = \left(E^\ominus\left(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}\right) - E^\ominus\left(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}\right)\right) - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \text{Ln}\left(\frac{C^\ominus}{[\text{Ba}^{2+}]}\right)$$
$$E\left(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}\right) = E^\ominus\left(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}\right) - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \text{Ln}\left(\frac{C^\ominus}{[\text{Ba}^{2+}]}\right)$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Page vide