

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 :

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

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

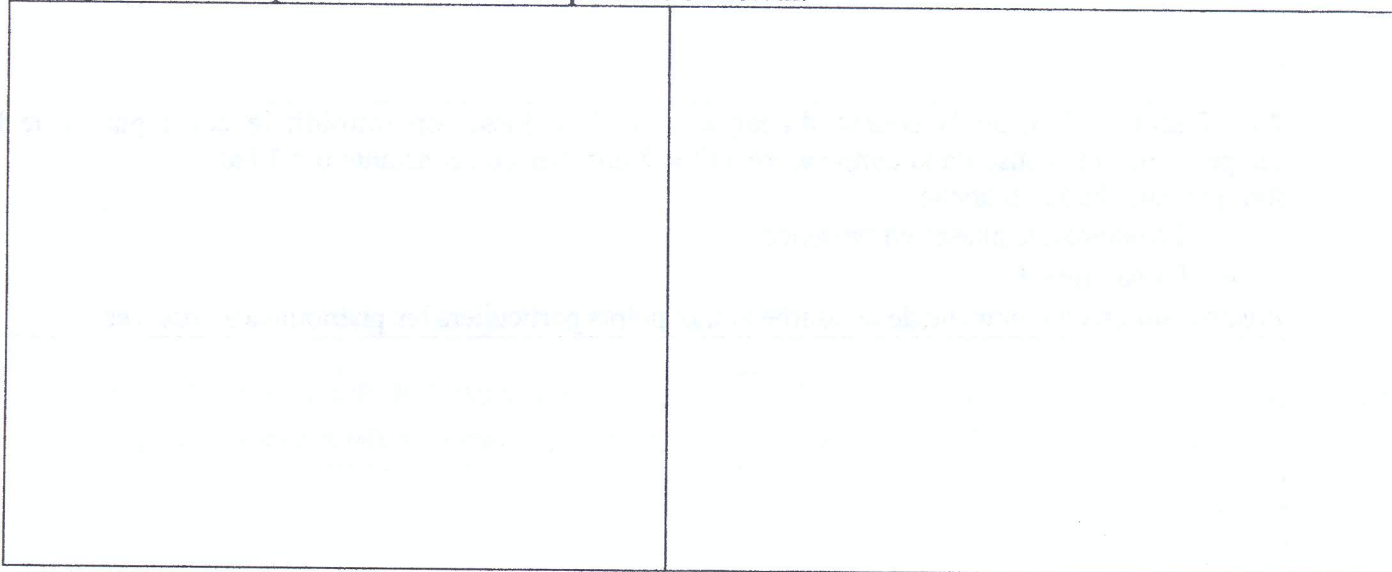
Problème : étude des équilibres liquide-vapeur

Partie 1 : corps purs A et B

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.



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

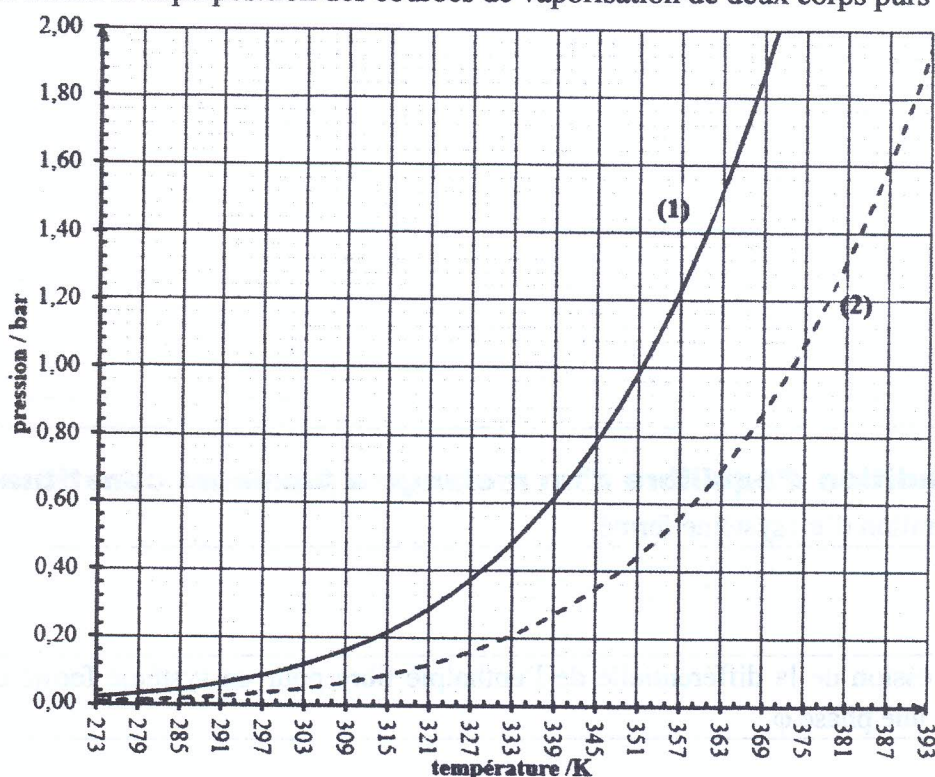


Fig.1 : Courbes de vaporisation de deux corps purs A et B

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

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 ?

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 $p = 1$ 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.

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

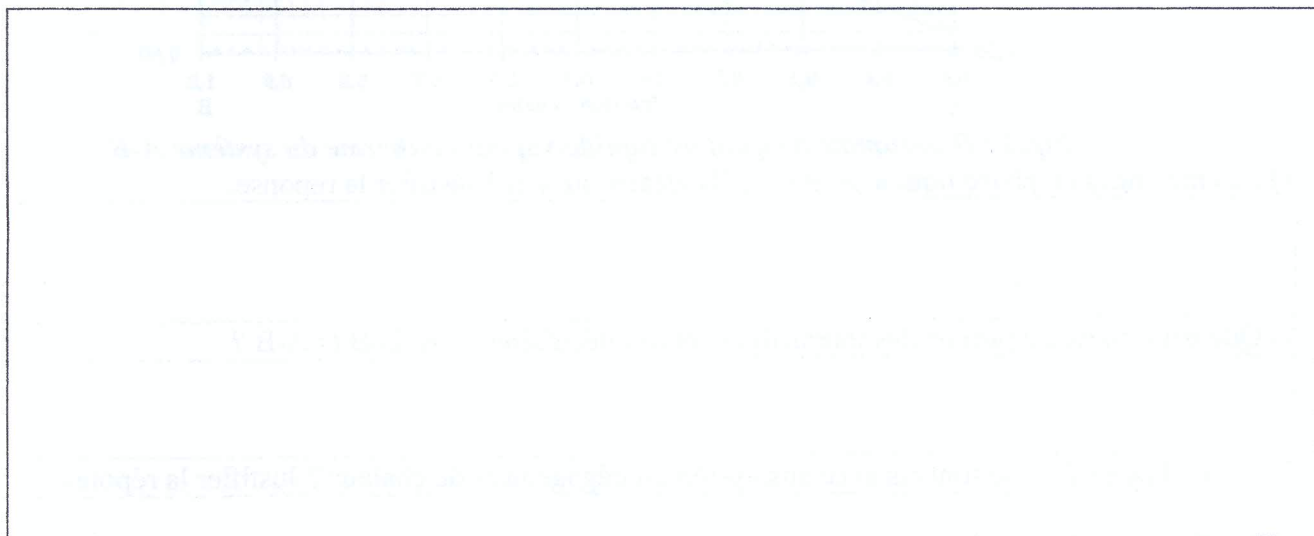
3) Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre pour un système ouvert contenant plusieurs constituants dans une phase ϕ .

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 : $G = G^{liq} + G^{vap}$



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 $\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$ ($i = 1, \dots, N$).



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 $T = 355 \text{ K}$.

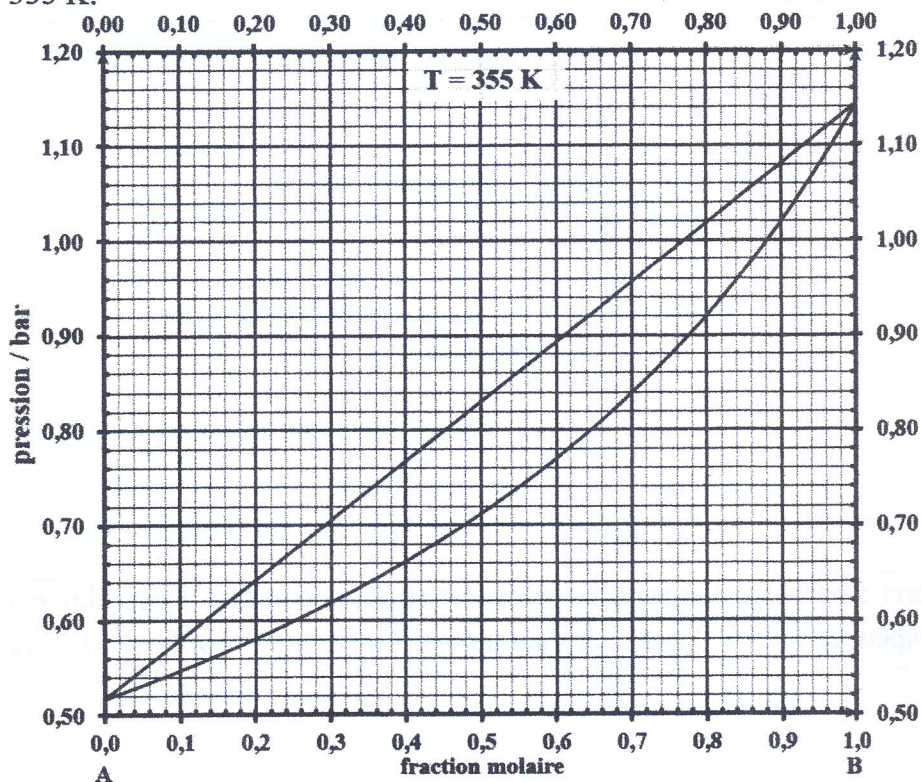


Fig.2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système A-B

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

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

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

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

- Vaporisation :

- Rosée :

--	--

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

--

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

--

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

--

- 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.

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.

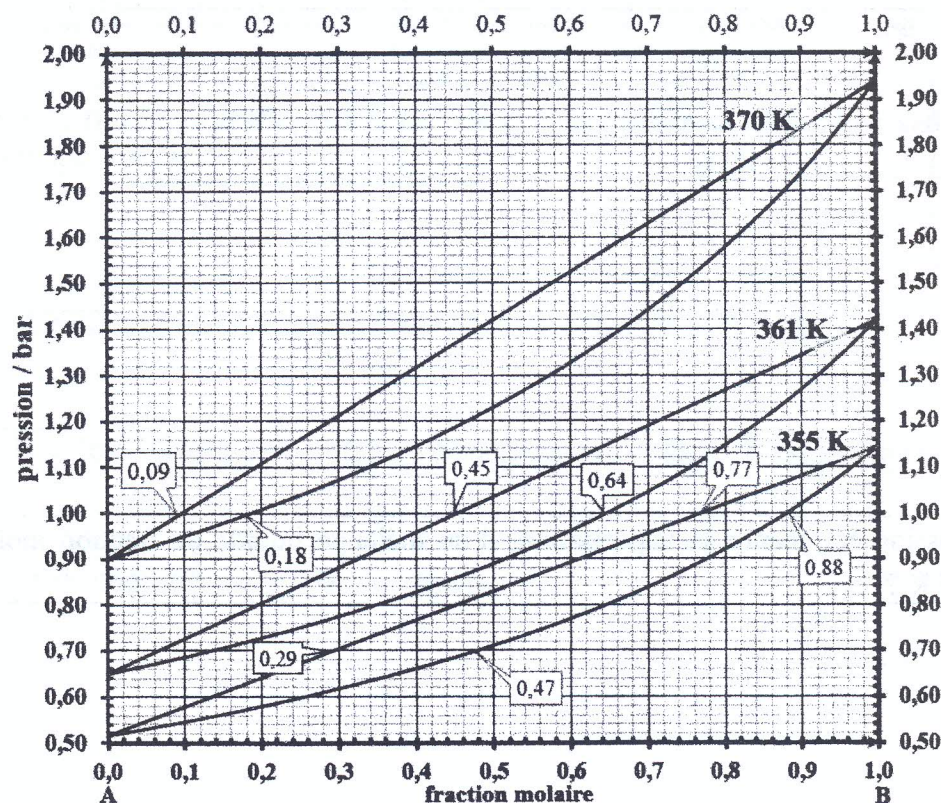


Fig.3 : Diagrammes binaires isothermes du système A-B

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

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 ($p = 1 \text{ bar}$) du système A-B.

2-b) Indexer totalement ce diagramme.

A répondre sur la fig. 4.

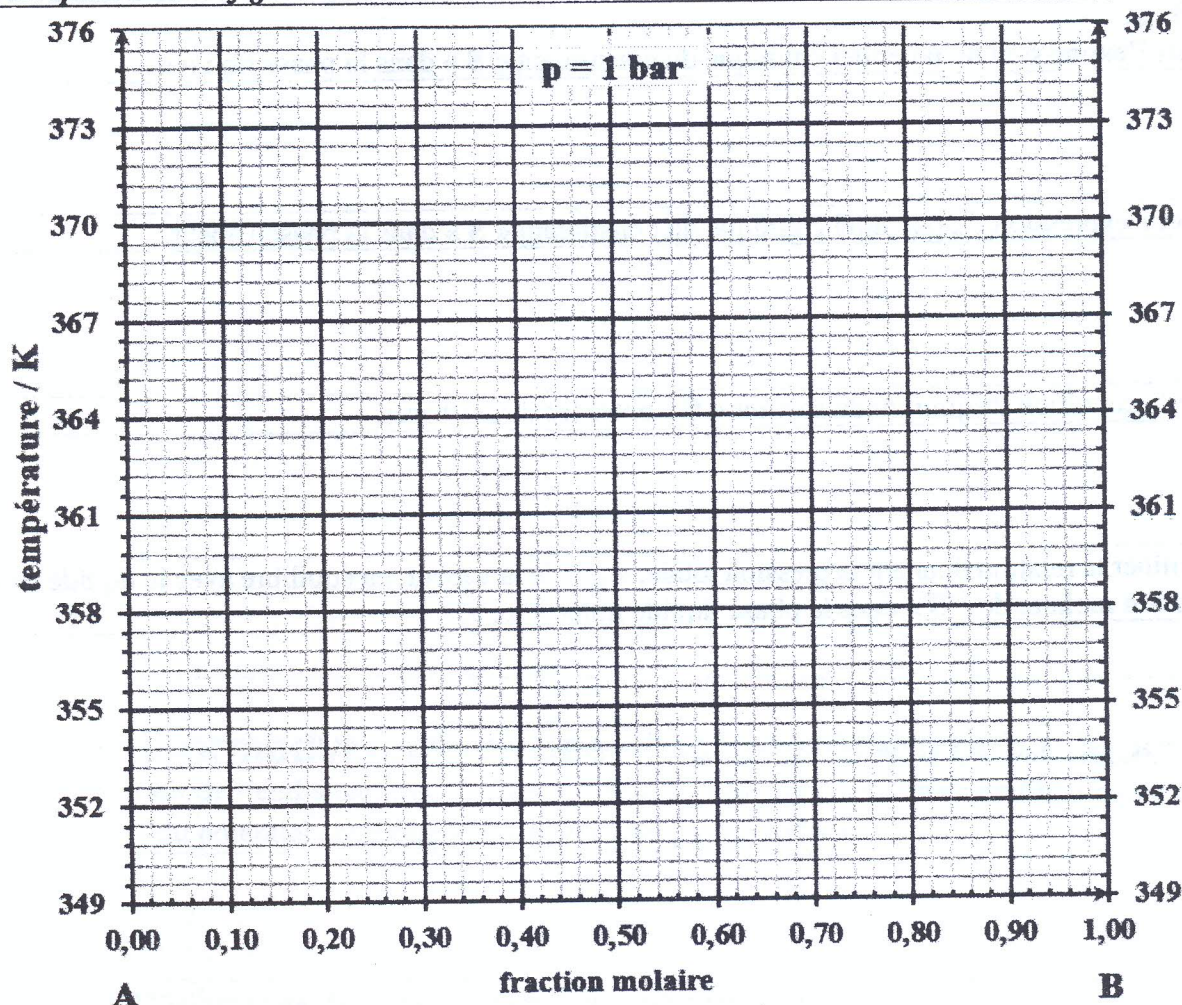


Fig.4 : Diagramme binaire isobare du système A-B

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 ?

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.

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

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

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 ».

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 ».

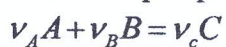
6) On dissout 6 g d'un composé « E » solide dans 50 g d'eau à 25°C et on mesure la pression de vapeur au-dessus de la solution, soit $p = 23,65$ mmHg.

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

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 ».

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



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

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

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

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.

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

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

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

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 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}_{(\text{sd})}$?

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

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

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

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

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 $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}_{(\text{sd})}$?

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

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

FIN DE L'ÉPREUVE