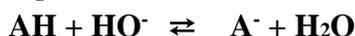


Partie 1 .

Question 1 .(Centrale , PC , 2024)

Q1a. La filtration permet d'éliminer les particules *solides* d'enrobage restées en suspension .

Q1b. La substance active est l'ibuprofène présentant des propriétés d'acide faible en solution aqueuse , on la note AH . Sa dissolution dans la solution aqueuse de soude est modélisée par la réaction d'équation bilan



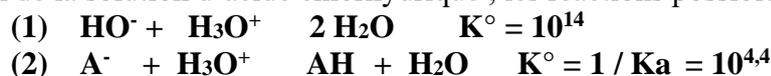
La constante d'équilibre de cette réaction s'exprime selon $K^\circ = \frac{K_a}{K_e}$.

Sa valeur est $10^{14-4,4} = \underline{10^{9,6}}$

Compte tenu de cette valeur ($\gg 10^4$) , la réaction de dissolution peut être considérée comme **quantitative** . Ainsi , la soude ayant été par ailleurs introduite en excès , la **totalité** de l'ibuprofène se retrouve en solution sous la forme de A^- . La solution S contient majoritairement HO^- et A^-

Q1c. L'hypothèse formulée consiste à ne considérer que A^- et HO^- comme espèces basiques dans la solution S .

Lors de l'introduction de la solution d'acide chlorhydrique , les réactions possibles sont alors



Ces deux réactions , quantitatives, peuvent servir de support à un titrage et l'observation de sauts de pH (2 équivalences) sur la courbe de la figure 3 permet de conclure que ces deux réactions se font successivement .

On en déduit que l'espèce A^- est dosée selon la réaction (2) entre V_{e1} et V_{e2} .

Si n_0 désigne la quantité de matière d'ibuprofène contenue dans un comprimé , compte tenu de la conclusion de la question 1b , $n_0 = n(\text{A}^-)_S$ et la relation à la deuxième équivalence s'écrit :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{A}^-)_S = n_0 \quad \text{ou} \quad n_0 = C (V_{e2} - V_{e1})$$

Et enfin , la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé s'exprime selon

$$m_{\text{ibuprofène}} = C (V_{e2} - V_{e1}) M_{\text{ibuprofène}}$$

A.N. On lit (minima de la courbe dérivée) $V_{e1} = 9,0 \text{ mL}$ $V_{e2} = 20,5 \text{ mL}$

$$n_0 = 1,15 \text{ mmol} \quad m_{\text{ibuprofène}} = 237,21 \text{ mg}$$

Expression précise de la masse :

Par convention , on ne conserve que **deux chiffres significatifs** pour l'incertitude type $u_m = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$

$$m = 0,2372 \pm 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

La masse portée sur la notice n'est donc pas en accord avec le titrage .

On peut revenir sur l'hypothèse « absence d'autres substances à caractère acide » .

Si effectivement il y a d'autres espèces acides , la masse déterminée s'identifie à la somme de la masse d'ibuprofène et de la masse des autres acides , d'où une valeur supérieure à celle attendue .

Question 02cf exercice TD

2a. Le système initial est un mélange liquide homogène ; on peut aussi le décrire comme une solution liquide de A dans B .

2b. Par ajout de A , la fraction molaire en B , x_1 diminue . Le trouble apparait lorsqu'on atteint la courbe de démixtion c'est-à-dire pour $x_1 = 0,90$.

On note n_{B1} et n_{A1} les quantités de matière respectives de B et A présentes dans le système initial ; on a

$$n_{B1} = 10 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \frac{n_{A1}}{n_{B1}} = \frac{x_{A1}}{x_{B1}} = \frac{1-x_1}{x_1} = \frac{0,05}{0,95}$$

L'objectif cherché s'écrit $\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{0,1}{0,9}$ soit $\frac{n_{A1} + n_{A \text{ ajouté}}}{n_{B1}} = \frac{1}{9}$ $\frac{n_{A \text{ ajouté}}}{n_{B1}} = \frac{1}{9} - \frac{5}{95}$

A.N. $n_{A \text{ ajouté}} = 0,58 \text{ mol}$

Pour $0,20 < x_1 < 0,90$; lors de l'ajout de A on verra deux phases liquides non miscibles .

Pour $x_1 < 0,20$, on n'observera qu'une seule phase liquide .

2c. La température d'ébullition se lit à l'intersection de la verticale $x_1 = 0,95$ et de la courbe d'ébullition

$$\boxed{T_{\text{eb}} = 350 \text{ K}}$$

La composition de la vapeur se lit à l'intersection de l'horizontale $T = T_{\text{eb}} = 350\text{K}$ et de la courbe de rosée , soit $\boxed{x_1^v = 0,66}$

A 330 K , une partie de la vapeur s'est liquéfiée et elle a changé de composition , on observe une phase vapeur dont la composition vérifie $x_1^v = 0,49$ et une phase liquide dont la vapeur vérifie $x_1^l = 0,87$.

La proportion de de B en phase vapeur s'exprime selon $X_B^v = \frac{n_B^v}{n_B^v + n_B^l} = \frac{x_1^v n^v}{x_1^v n^v + x_1^l n^l}$

Par application du théorème des moments chimiques , on peut exprimer n^v / n^l :

$$(0,66 - 0,49) n^v = (0,87 - 0,66) n^l \quad n^l = 0,81 n^v$$

$$\boxed{X_B^v = \frac{x_1^v}{x_1^v + x_1^l \frac{n^l}{n^v}} = 0,41 \text{ ou } 41 \%}$$

2d . Le point b3 est représentatif d'un système hétérogène constitué de deux phases liquides non miscibles L_1 et L_2 dont les points représentatifs sont sur la courbe de démixtion .

L_1 : solution saturée de A dans B vérifiant $x_1(L_1) = 0,87$

L_2 : solution saturée de B dans A vérifiant $x_1(L_2) = 0,20$

Le théorème des segments inverses est relatif aux quantités de matière des 2 phases L_1 et L_2 et s'écrit :

$$\boxed{\frac{n(L_1)}{n(L_2)} = \frac{0,66 - 0,20}{0,87 - 0,66} = 2,20}$$

Question Q3 :

On considère de **l'eau en équilibre avec l'air** , on observe le dioxygène dans les deux phases $O_{2(aq)}$ et $O_{2(g)}$
 L'état d'équilibre étant atteint : $\mu (O_{2(aq)}) = \mu (O_{2(g)})$
 Et $[O_{2(aq)}]$ représente précisément la solubilité du dioxygène dans l'eau .

Pour O_2 gaz $\mu (O_{2(g)}) = \mu^\circ (O_2 , g) + RT \ln (P_{O_2} / P^\circ)$, P_{O_2} : pression partielle de O_2 dans l'air
 Pour O_2 en solution , on se place dans le cadre des solutions infiniment diluées :

$$\mu (O_{2(aq)}) = \mu^\circ (O_2 , aq) + RT \ln ([O_2] / C^\circ) = \mu^\circ (O_2 , aq) + RT \ln (s / C^\circ)$$

$$\mu (O_{2(aq)}) = \mu (O_{2(g)}) \Rightarrow \boxed{RT \ln (s / C^\circ) = \mu^\circ (O_2 , g) + RT \ln (P_{O_2} / P^\circ) - \mu^\circ (O_2 , aq)}$$

A.N. $P (O_2) = 0,2 \text{ bar}$ $\boxed{s = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}}$

Partie 2 - Contrôle de la concentration en bore dans le circuit primaire
Centrale , PSJ , 2024
A- Titrage pH-métrique

Q27 . La réaction de formation de l'ion C^- s'obtient en faisant la somme des deux réactions :



La constante d'équilibre de cette nouvelle réaction s'exprime alors simplement selon

$$\boxed{K = K_a K_2 = 10^{-9,25+5} = 10^{-4,25}}$$

$K < 10^{-4}$: **réaction peu avancée**

Q5. A l'équilibre , on peut écrire : $K = \frac{K_{a \text{ app}}}{(a(M))^2}$

Dans le cadre des solutions infiniment diluées $a(M) = [M]/C^\circ$ d'où $K = \frac{K_{a \text{ app}}}{\left(\frac{[M]}{C^\circ}\right)^2}$

Soit $\boxed{pK_{a \text{ app}} = pK - 2 \log \left(\frac{[M]}{C^\circ}\right)}$

Q6 . En l'absence de mannitol ,on est ramené au titrage d'un acide faible par une solution de soude ;
 la réaction de titrage admet pour équation bilan



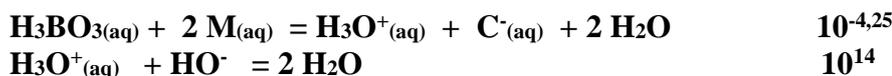
Le calcul de sa constante d'équilibre $K^\circ = K_a/K_e = 10^{14-9,25} = 10^{4,75}$ permet de valider le caractère quantitatif nécessaire pour cette réaction .

La relation à l'équivalence s'écrit : $n (HO^-)_{0 \rightarrow V_e} = n (H_3BO_3)_0$ soit $C_B V_e = 10 C_0$ (V_e exprimé en mL)

**Par ailleurs , cet acide est suffisamment faible pour que la condition $pK_a = pH (V_e/2)$ soit vérifiée .
 On peut ainsi associer la courbe a au titrage de l'acide borique sans mannitol**

Sur la courbe , on lit $V_e = 10 \text{ ml}$, d'où $\boxed{C_0 = 0,1 \text{ molL}^{-1}}$

En présence de mannitol, l'excès de ce dernier permet de déplacer la réaction de formation de C⁻ vers la droite et la réaction de titrage, c'est-à-dire aussi celle qui se produit lors de l'introduction de soude, est la suivante :



En présence de mannitol, conformément aux indications de l'énoncé, le titrage est celui d'un acide faible (mélange H₃BO₃ + 2M) par une base forte .

De la même façon que précédemment, le pH à la demi équivalence s'identifie au pK_a du « couple acide - base », c'est-à-dire ici $pK_{a,app} = pK - 2 \log \left(\frac{[M]}{C^0} \right)$

Par conséquent, on a pK_{a,app} (courbe b) > pK_{a,app} (courbe c) et donc [M]_b < [M]_c

Le mannitol étant introduit en **large excès** par rapport à l'acide borique et la dilution pouvant être négligée au cours du dosage (volume maximal versé = 20 mL ≤ V_{ini} / 10 = 200 / 10), on peut faire l'approximation [M] ≈ [M]₀

Sur les courbes on lit la valeur de ce pH à la demi -équivalence

Courbe b : pH (Ve / 2) = 7,5 d'où [M]₀ = 10^{-1,625} = 2,37 . 10⁻² molL⁻¹

Courbe c : pH (Ve / 2) = 5,7 d'où [M]₀ = 10^{-0,725} = 1,88 . 10⁻¹ molL⁻¹

Enfin, la masse de mannitol x introduite vérifie $[M]_0 = \frac{x}{182,17 \cdot 0,2}$

En conclusion, les résultats sont rassemblés ci-dessous

courbe	(a)	(b)	(c)
x	0	864 mg	6,85 g

Remarque : pour la courbe b n (mannitol) = 2,37 . 10⁻² mol et n (H₃BO₃) = 1,0 . 10⁻³ mol : on est à la limite de l'excès pour le mannitol

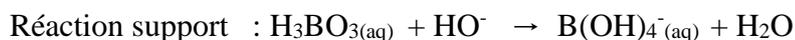
IVB . Titrage conductimétrique

Q7 . La loi de conductivité désigne l'expression de la conductivité de la solution en fonction du volume V_B versé . Pour la déterminer on utilise la relation de Kohlrausch : $\sigma = \sum \lambda_i^0 [A_i]$

Pour répondre à la question il faut donc déterminer la composition de la solution après chaque ajout de solution titrante, c'est-à-dire plus précisément la concentration des ions présents .

On distingue 2 parties

$V < V_e$: la soude est alors en défaut par rapport à l'acide borique, les ions hydroxyde HO⁻ constituent le réactif limitant



Bilan de matière après cette réaction quantitative

	H ₃ BO _{3(aq)}	HO ⁻	B(OH) ₄ ^{-(aq)}	Na ⁺
Espèces introduites	C _A V _A	C _B V _B		C _B V _B
Bilan après réaction quantitative	C _A V _A - C _B V _B	-	C _B V _B	C _B V _B

On en déduit
$$\sigma = \lambda_{B(OH)_4}^0 \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{Na^+}^0 \frac{C_B V_B}{V_A + V_B}$$

Remarque : Cette expression n'est pas une fonction affine ou linéaire de V_B , mais plutôt une fonction hyperbolique : la conductivité ne peut pas alors être représentée par un segment de droite ...

Pour obtenir un segment de droite on considère la conductivité corrigée $\sigma V_{total} = \sigma (V_A + V_B)$

D'autre part, si la dilution est négligeable ($V_{ajouté} \ll V_{initial} / 10$), on peut faire l'approximation $V_B \ll V_A$ et alors on retrouve bien une expression affine pour σ en fonction de V_B :

$$\sigma \approx \lambda_{B(OH)_4}^0 \frac{C_B V_B}{V_A} + \lambda_{Na^+}^0 \frac{C_B V_B}{V_A} = V_B \frac{C_B}{V_A} (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{B(OH)_4}^0)$$

$V > V_e$: l'acide borique devient le réactif limitant

Bilan de matière après la réaction support du titrage quantitative

	H ₃ BO ₃ (aq)	HO ⁻	B(OH) ₄ ⁻ (aq)	Na ⁺
Espèces introduites	C _A V _A	C _B V _B		C _B V _B
Bilan après réaction quantitative	-	C _B V _B - C _A V _A	C _A V _A	C _B V _B

$$\sigma = \lambda_{B(OH)_4}^0 \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} + \lambda_{Na^+}^0 \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} + \lambda_{OH}^0 \frac{C_B V_B - C_A V_A}{V_A + V_B}$$

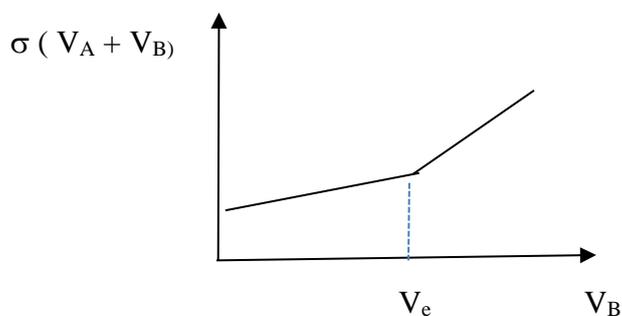
Q8. Conformément à la remarque ci-dessus le tracé de la grandeur $\sigma (V_A + V_B)$ conduit à deux segments de droite qui se croisent pour $V = V_{B, eq}$

Pour $V < V_e$, le coefficient directeur de la droite est proportionnel à

$$(\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{B(OH)_4}^0) = 11,71 \text{ mSm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Pour $V > V_e$, le coefficient directeur de la droite est proportionnel

$$\text{à } (\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO}^0) = 24,81 \text{ mSm}^2 \text{ mol}^{-1}$$



Etude de la contamination des circuits par des produits d'activation

Q9. Pour établir un diagramme de prédominance pour 2 espèces, il faut connaître l'équation bilan de la réaction de conversion de l'une en l'autre, c'est-à-dire ici la réaction entre les ions Ni²⁺ et l'oxyde de nickel. Elle est donnée dans l'énoncé sous la forme :



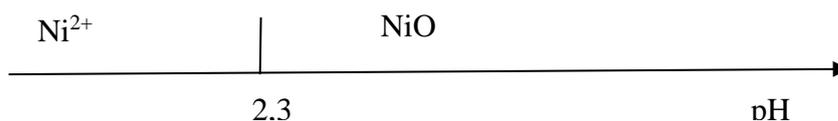
L'existence du solide suppose que cette réaction se fasse en sens inverse (de celui choisi pour l'écrire...), ce qui s'écrit $Q_r > K_4$

Or $Q_r = \frac{[\text{Ni}^{2+}] C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$ et au tout début de la précipitation, on a $[\text{Ni}^{2+}] \simeq C_{fr}$

Ainsi le domaine d'existence de l'oxyde de nickel est délimité par $\frac{C_{fr} C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} > K$ soit

$\log(C_{fr} / C^\circ) + 2 \text{pH} > \log K$ ou $\text{pH} > 0,5 \log K - 0,5 \log(C_{fr} / C^\circ)$

A $T = 300^\circ\text{C}$ ou 573 K $\text{p}K_4 = -3,53$ **$\text{pH} > 2,3$**

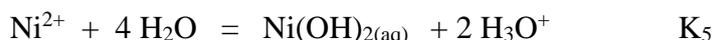


Q10.

Le nickel utilisé pour les canalisations peut s'oxyder en oxyde de nickel NiO et alors il y a des risques que l'on trouve des ions Ni^{2+} dans l'eau du circuit. Si tel est le cas, les atomes de Ni pourront être activés et émettront des rayonnements nocifs.

Ainsi il faut éviter que le nickel passe en solution : on cherche les conditions pour lesquelles la solubilité de NiO est minimale, d'où $\text{pH} > 3$

Q11. En se limitant aux espèces Ni^{2+} et $\text{Ni}(\text{OH})_2$, le diagramme de prédominance des espèces se déduit de la réaction donnée :



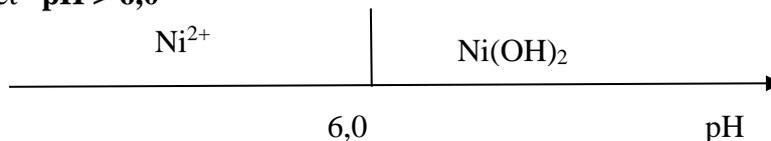
☞ cette réaction est à comparer à la solvolysse acide d'un acide faible, on adopte la même démarche que pour déterminer les domaines de prédominance des espèces d'un couple acide base AH / A^-

A l'équilibre, on peut écrire : $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}]c^{\circ 2}} = K_5$

Soit en « prenant le logarithme » **$2\text{pH} = \text{p}K_5 + \log\left(\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{[\text{Ni}^{2+}]}\right)$**

D'où $[\text{Ni}(\text{OH})_2] > [\text{Ni}^{2+}]$ si $2\text{pH} > \text{p}K_5$ ou **$\text{pH} > 0,5 \text{p}K_5$**

A 300°C , $\text{p}K_5 = 12,0$ et **$\text{pH} > 6,0$**



Q12. Les ions Ni^{2+} issus de la dissolution de l'oxyde de nickel peuvent évoluer vers l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$. Dans ces conditions, la solubilité de l'oxyde de nickel s'exprime selon $s = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}]$.

D'après la question précédente

Pour $\text{pH} < 3$, il n'y a pas d'oxyde de nickel solide, sa solubilité s'identifie à la concentration des ions Ni^{2+} introduits.

Pour $\text{pH} > 3$, l'oxyde de nickel est présent et par conséquent, on a $\frac{[\text{Ni}^{2+}]c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_4$ et par ailleurs on a

$$\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Ni}^{2+}]c^{\circ 2}} = K_5$$

$$\text{D'où } s = [\text{Ni}^{2+}] \left(1 + \frac{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{[\text{Ni}^{2+}]}\right) = [\text{Ni}^{2+}] \left(1 + K_5 \frac{c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right) = K_4 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c^\circ} \left(1 + K_5 \frac{c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}\right)$$

En considérant les domaines de prédominance des espèces

Pour $3 < \text{pH} < 6,0$; Ni^{2+} est l'espèce prédominante

$$s \approx [\text{Ni}^{2+}], \text{ soit } s \approx K_4 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c^\circ} \text{ et } \boxed{\log(s / C^\circ) = \log K_4 - 2 \text{pH}}$$

Pour $\text{pH} > 6,0$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est l'espèce prédominante

$$s \approx [\text{Ni}(\text{OH})_2], \text{ soit } s \approx K_4 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c^\circ} K_5 \frac{c^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_4 K_5 C^\circ \text{ et } \boxed{\log(s / C^\circ) = \log K_4 + \log K_5}$$

Q13.

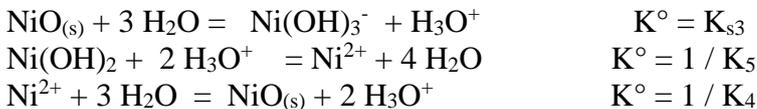
```

# CentPSI-Nidistribution.py
01| #Centrale PSI 2024 - DS1 (27 septembre)
02| import numpy as np
03| import matplotlib.pyplot as plt
04|
05| #fonctions de calcul des constantes d'équilibre K4 et K5
    associées respectivement à pK4 et pK5
06| def K4(T):
07|     return 10**(-6.093+5513.46/T)
08|
09| def K5 (T):
10|     return 10**(+6.09-7282.7/T-0.009476*T)
11|
12| #Temperature en kelvins
13| T= 300 + 273
14|
15| #valeur du pH de l'eau neutre à la température t = 300°C
16| pHen= 11.41/2
17|
18| N= 1000 #nombre de points
19| pHmin = 3 #pH de départ pour la représentation
20| pHmax = 11 #pH de fin pour la représentation
21| pas = (pHmax-pHmin)/(N-1) # pas entre deux valeurs
    successives de pH
22|
23| pH= np.zeros(N)
24| y1=np.zeros(N)
25| y2=np.zeros(N)
26|
27| for i in range (N):
28|     pH[i]=pHmin+i*pas #valeur du pH pour le point d'indice
    i
29|     h=10**(-pH[i])
30|     y1[i]= 1/(1+K5(T)/h**2)
31|     y2[i]= 1-y1[i]
32|
33| #réalisation du tracé en fonction du pH
34| # avec uen ordonnée en pourcentage ( valeurs comprises entre
    0 et 100)
35| plt.figure (0)
36| plt.plot (pH,100*y1)
37| plt.plot (pH,100*y2,'--')
38| plt.plot ([pHen,pHen],[0,100],'x')
39| plt.xlabel('pH')
40| plt.ylabel('%')
41| plt.grid ()
42| plt.show ()
43|

```

Modèle de Tremaine et Leblanc

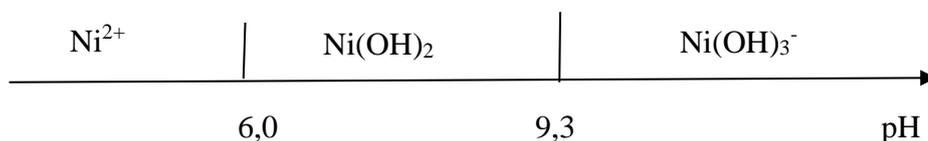
Q14. Pour ajouter l'espèce $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, il suffit de considérer la réaction de conversion de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$: elle se déduit de celles fournies dans l'énoncé :



Il vient : $\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ni}(\text{OH})_2] c^\circ} = K^\circ$ et on en déduit $pH = pK^\circ + \log \left(\frac{[\text{Ni}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Ni}(\text{OH})_2]} \right)$

$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ prédomine devant $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour $pH > pK^\circ$

A 300°C , $pK^\circ = -9,25$



Q15 . Dans le cadre de ce modèle , la solubilité de l'oxyde de nickel s'exprime selon

$$s = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$$

Soit en adoptant la même démarche que ci-dessus :

$$\text{D'où } s = K_4 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C^\circ} + K_4 K_5 C^\circ + K_{s3} \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En notant $h = [\text{H}_3\text{O}^+] / C^\circ$, la solubilité minimale vérifie $\frac{ds}{dh} = 0$ soit $2K_4 h - \frac{K_{s3}}{h^2} = 0$

$$h^3 = \frac{K_{s3}}{2K_4} \text{ ou } 3 \text{ pH} = \text{p}K_{s3} + \log 2 - \text{p}K_4$$

En introduisant la dépendance en température : $3 \text{ pH} = \text{p}K_{s3} + \log 2 - 6,093 + \frac{5513,46}{T}$

A.N . A 300°C pH (s_{min}) = 7,2 A t = 90°C pH (s_{min}) = 9,0

Ces valeurs sont bien compatibles avec les graphes de la figure 11.

Q16. Conformément à la réponse à la question Q10 , on cherche à minimiser la solubilité de l'oxyde de nickel .

Lors de fonctionnement , à 300°C , cela suppose de se placer à un pH de l'ordre de 7,2 .

Lors d'un arrêt à froid , si la température parvient à 90°C et si on ne modifie pas le pH , la solubilité va considérablement augmenter puisque le pH de solubilité minimale (9,2) est supérieur a celui correspondant au fonctionnement .

Si on ne modifie pas le pH , il y aura émission de rayonnements nocifs .

Partie III: (G2e , BCPST , 2021)

Q17. Sans difficulté

domaine	Nombre et nature des phases
I	1 phase vapeur
II et IV	1 phase liquide et une phase vapeur
III	1 phase liquide

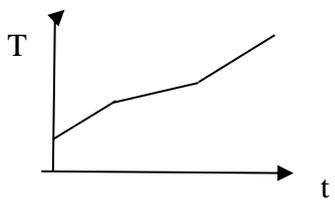
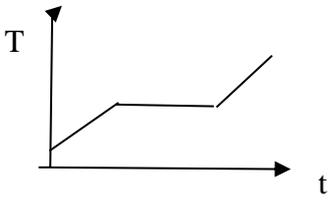
Courbe 1 : courbe de rosée

Courbe 2 : courbe d'ébullition

x = 0,90 : Il s'agit du point homoazéotrope .

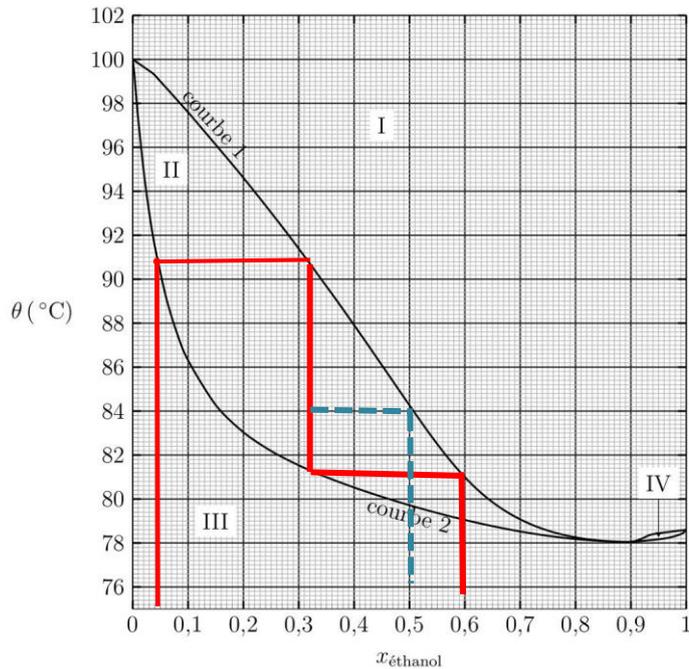
Pour un mélange de composition azéotrope , le changement d'état se produit à température , pression et composition constantes : comportement analogue à celui d'un corps pur .

Q18. Courbes d'analyse thermique

x = 0,05	X = 0,90
	

Q19. On fait apparaître les plateaux :

Après le passage dans le deuxième alambic , le liquide obtenu a une composition telle que $x_{\text{éthanol}} = 0,60$

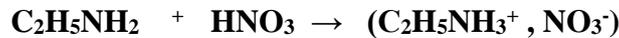


Q20. Les températures ne sont pas optimales au niveau des alambics ,par exemple à l'issue de la première distillation , si le distillat n'est pas suffisamment refroidi , on obtiendrait $x = 0,5$: cf le tracé en pointillés ci-dessus

Q21. Par distillation fractionnée , on aurait obtenu un liquide dont la composition s'identifie à celle du point homoazéotrope : $x_{\text{éthanol}} = 0,90$

Partie 4 – Mélanges eau -nitrate d'éthyl ammonium (extrait Centrale P , 1998)

Q22- Le nitrate d'éthylammonium résulte d'une réaction acide –base entre l'amine (composé basique) et l'acide nitrique selon le bilan :



La réaction précédente est fortement exothermique , d'où la nécessité de refroidir le mélange réactionnel .

Q23- Le tétraoxyde de phosphore est un composé fortement hygroscopique : il permet de fixer l'eau résiduelle .

Indication de l'énoncé : $P_{\text{Hg}} \ll P_{\text{eau}}$ donc $P = P_{\text{Hg}} + P_{\text{eau}} \approx P_{\text{eau}}$

Q24. Pour un mélange (liquide ici) idéal $\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$

On considère un mélange en équilibre avec sa vapeur , à l'équilibre :

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{vapeur}} = \mu_{\text{eau}}^{\text{liquide}} \quad (1)$$

Or l'eau vapeur est assimilée à un gaz parfait :

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{vapeur}} = \mu_{\text{eau}, \text{GP}}^0 + RT \ln (P_{\text{eau}} / P^0) = \mu_{\text{eau}, \text{GP}}^0 + RT \ln (P / P^0)$$

D'autre part en considérant le système eau liquide pure en équilibre avec sa vapeur , on obtient , d'après la définition de la pression de vapeur saturante :

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{eau pure}}(T, P) = \mu_{\text{eau}}^{\text{eau vapeur}}(T, P) = \mu_{\text{eau}}^{\text{GP}^0}(T) + RT \ln(P^{\text{sat}}_{\text{eau}} / P^0)$$

Finalemment , en adoptant la notation de l'énoncé , la relation 1 équivaut à

$$\mu_{\text{eau}}^{\text{GP}_{\text{pur},o}} + RT \ln(P_{\text{eau}} / P^0) = \mu_{\text{eau}}^{\text{GP}_{\text{pur},o}}(T) + RT \ln(P_1^* / P^0) + RT \ln(x_1)$$

On en déduit pour un mélange idéal : $\boxed{P_1 = P_1^* x_1 = P_1^* (1 - x_2) \text{ et } P_2 = P_2^* x_2}$

Q25 . En adoptant une démarche analogue à celle de la question précédente , pour un mélange quelconque (a_i au lieu de x_i) , on obtient : $a_1 = P_1 / P^*_1$

Or il est indiqué : $P_{\text{nitrate}} \ll P_{\text{eau}}$ donc $P = P_{\text{nitrate}} + P_{\text{eau}} \approx P_{\text{eau}}$, soit $P_1 \approx P$ $\boxed{a_1 = P / P^*_1}$

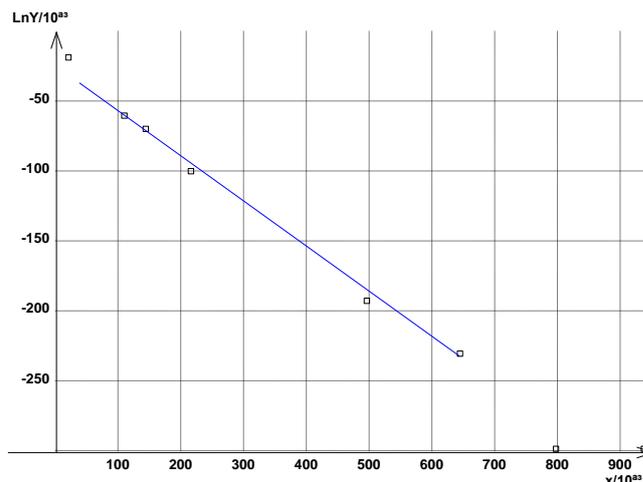
De plus $a_1 = \gamma_1 x_1$ soit $\boxed{\gamma_1 = a_1 / (1 - x_2)}$

A partir des valeurs portées dans le tableau , on peut alors évaluer a_1 et γ_1 et enfin $\ln(\gamma_1)$

x_2	0,0247	0,111	0,147	0,220	0,330	0,500	0,648	0,801	0,942
P	22,73	19,85	18,88	16,75	13,99	9,78	6,63	3,5	1,02
a_1	0,957	0,836	0,795	0,705	0,589	0,412	0,279	0,147	0,043
γ_1	0,981	0,940	0,932	0,904	0,879	0,824	0,793	0,740	0,740
$\ln(\gamma_1)$	-0,019	-0,062	-0,070	-0,101	-0,129	-0,194	-0,232	-0,3004	-0,3005

Les variations de $\ln(\gamma_1)$ en fonction de x_2 sont représentées ci-dessous . On peut effectivement observer un comportement linéaire.

Une régression linéaire pour les points tels que $0,3 < x_2 < 0,9$ conduit à un coefficient de corrélation égal à



Exploitation des résultats expérimentaux

Q27.cf cours

Q28. On considère le potentiel chimique de l'eau dans le mélange salin :

$$\mu_1^{\text{liquide}}(T, P) = \mu_1^*(T, P) + RT \ln(a_1) = \mu_1^*(T, P) + RT \ln(\gamma_1 x_1)$$

On dérive cette expression par rapport à la pression totale P :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} + RT \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2}$$

Or $\left(\frac{\partial \mu_1^{\text{pure}}}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = \text{Volume molaire de l'eau pure} = V_1^*$,

de plus $\left(\frac{\partial x_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = 0$ et enfin $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = \bar{V}_1$

Soit , en reportant ces trois dernières relations dans la relation exprimant la dérivée par rapport à la pression :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2}$$

Q28b. On a $\Delta_{\text{dil}}G_1 = \mu_1^\infty - \mu_1^*$, on dérive cette expression par rapport à la pression et compte tenu de l'égalité entre le volume molaire partiel et la dérivée par rapport à la pression du potentiel **chimique** ; on obtient $\left(\frac{\partial \Delta_{\text{dil}}G_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = V_1^\infty - V_1^*$

On introduit alors la relation empirique concernant le volume molaire partiel de l'eau

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{dil}}G_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2} = \frac{\bar{V}_1 - V_1^*}{x_2} + V_1^* \neq V_1^* = \frac{RT}{x_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2}$$

Q28c

Par intégration entre les bornes P' et P , on obtient

$$\ln \gamma_1(T, P, n_1, n_2) - \ln \gamma_1(T, P', n_1, n_2) = \frac{x_2}{RT} [\Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2) - \Delta_{\text{dil}}G_1(T, P', n_1, n_2)]$$

Soit :

$$\ln \gamma_1(T, P, n_1, n_2) = \frac{x_2}{RT} \Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2) + \text{cte}$$

Où C est la constante d'intégration ; elle dépend de T , n₁ , n₂ et d'une pression de référence P'.

Si on prend cette constante égale à 0 :

$$\ln \gamma_1(T, P, n_1, n_2) \approx \frac{x_2}{RT} \Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2)$$

Par ailleurs , expérimentalement , on a constaté une relation de proportionnalité entre $\ln \gamma_1$ et x_2 qui peut s'écrire

$\ln \gamma_1 = k x_2$; par conséquent $\Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2) = RT k$

Application numérique , T= 298K k = -0,36

$$\Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2) = -892 \text{ Jmol}^{-1}$$

Q28d. En utilisant la relation : $P_1 = P_1^* a_1 = P_1^* \gamma_1 x_1$, on obtient

$$P_1 = P_1^* (1 - x_2) \exp [x_2 / RT (\Delta_{\text{dil}}G_1(T, P, n_1, n_2))]$$

x ₂	0,0247	0,111	0,147	0,220	0,330	0,500	0,648	0,801	0,942
P (exp)	22,73	19,85	18,88	16,75	13,99	9,78	6,63	3,5	1,02
P(calcul)	22,95	20,25	19,17	17,06	14,06	9,85	6,56	3,50	0,97
Ecart	0,97 %	2,0%	1,5%	1,8%	0,5%	0,7%	1%	0%	5%
$\Delta P / P_{\text{exp}}$									

Q30. Cf cours ...

Q31. La relation de Gibbs-Duhem peut se réécrire : $d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2}d\mu_1$

Or $d\mu_1 = RTd\ln(\gamma_1x_1) = RTd\ln\gamma_1 + RTd\ln x_1$

D'après ce qui précède, $\ln\gamma_1(T,P, n_1, n_2) \approx x_2/RT [\Delta_{dil}G_1]$ d'où $RTd\ln\gamma_1 = \Delta_{dil}G_1dx_2 = -\Delta_{dil}G_1dx_1$

On en déduit :

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{1-x_1}RT\left[-\frac{\Delta_{dil}G_1}{RT} + \frac{1}{x_1}\right]dx_1$$

On intègre alors en faisant correspondre les bornes $x_1 = 0$ est associé à $x_2 = 1$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = \int_{x_1=0}^{x_1} -\frac{x_1}{1-x_1}RT\left[-\frac{\Delta_{dil}G_1}{RT} + \frac{1}{x_1}\right]dx_1$$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = \int_{x_1=0}^{x_1} \left(-\frac{x_1\Delta_{dil}G_1}{1-x_1} - \frac{RT}{1-x_1}\right)dx_1$$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = \int_{x_1=0}^{x_1} \left(-\left(1 - \frac{1}{1-x_1}\right)\Delta_{dil}G_1 - \frac{RT}{1-x_1}\right)dx_1$$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = [(-x_1 - \ln(1-x_1))\Delta_{dil}G_1 + RT\ln(1-x_1)]_{x_1=0}^{x_1}$$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = (-x_1 - \ln(1-x_1))\Delta_{dil}G_1 + RT\ln(1-x_1)$$

$$\mu_2(T, P, x_2) - \mu_2(T, P, x_2 = 1) = (-1 + x_2 - \ln x_2)\Delta_{dil}G_1 + RT\ln x_2$$

$$\mu_2(T, P, x_2) = \mu_2^* + RT\left(1 - \frac{\Delta_{dil}G_1}{RT}\right)\ln x_2 - \Delta_{dil}G_1(1-x_2) \text{ cqfd}$$

Q32 On a $\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln(\gamma_2x_2)$

En identifiant les deux expressions de μ_2 , on détermine l'expression de γ_2 :

$$\gamma_2 = \exp\left[-\frac{\Delta_{dil}G_1}{RT}(\ln x_2 + 1 - x_2)\right]$$

Un comportement quasi-idéal correspond à un coefficient d'activité qui tend vers 1 c'est à dire $\ln\gamma_2$ tend vers 0 ou $\ln(\gamma_2x_2)$ tend vers $\ln x_2$

La représentation de $\ln(\gamma_2x_2)$ en fonction de $\ln x_2$ doit être dans ces conditions une droite de pente 1.