

PC\* 2024 / 2025

Bellevue

## DS de Chimie 1

- Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .
- Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . \*
- L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

**Le sujet est composé de quatre parties principales totalement indépendantes**

**Partie 1 – questions pour s'échauffer ...****Question 01**

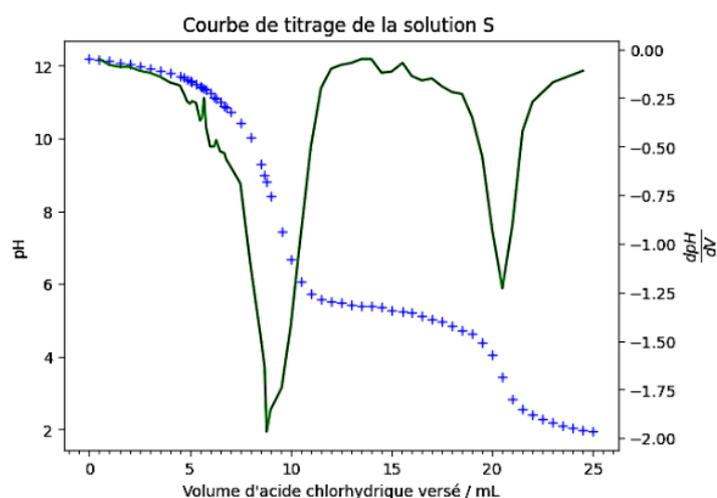
Cette question porte sur un contrôle qualité d'un comprimé commercial d'ibuprofène dont une des indications de la notice est la suivante :

« La substance active est l'ibuprofène : 200 mg pour un comprimé enrobé. »

Dans l'optique de vérifier la conformité de la notice, un expérimentateur (expérimentateur A) souhaite estimer la masse d'ibuprofène contenue dans un comprimé et l'incertitude-type associée. Le protocole mis en œuvre est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 150 mL, on introduit un comprimé d'ibuprofène ainsi que de la soude en excès. Après agitation vigoureuse durant 15 minutes, le comprimé est dissous puis le contenu de l'erlenmeyer filtré à l'aide d'un dispositif de type Büchner. La solution obtenue est transférée dans un bécher de 200 mL. La fiole à vide est soigneusement rincée avec de l'eau distillée, l'eau de rinçage étant ensuite additionnée à la solution précédente. Soit (S) la solution contenue dans le bécher. On suit par pH-métrie le titrage de la solution (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe de titrage et sa dérivée première sont données sur la figure 3.



Données :

Masse molaire de l'ibuprofène :  $M = 206,27 \text{ gmol}^{-1}$

- L'ibuprofène est un acide faible

Constante d'acidité de l'ibuprofène à 298 K :

$$\text{pK}_a = 4,4$$

- Constante d'autoprotolyse de l'eau à 298 K :

$$\text{pK}_e = 14,0$$

**Figure 3** Courbe de titrage pH-métrique de la solution (S) par l'acide chlorhydrique et dérivée première

**Q 1a.** Indiquer l'intérêt de filtrer la solution à titrer avant le titrage.

**Q 1b.** En adoptant une représentation simplifiée, écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre la substance active et la soude lors de la dissolution du comprimé. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique et conclure.

**Q1c.** En supposant que les autres substances contenues dans le comprimé ne présentent pas de réactivité acido-basique, exploiter le titrage afin de déterminer une valeur de la masse d'ibuprofène contenue dans le comprimé.

Par une analyse de sa procédure, l'expérimentateur est amené à considérer les données suivantes :

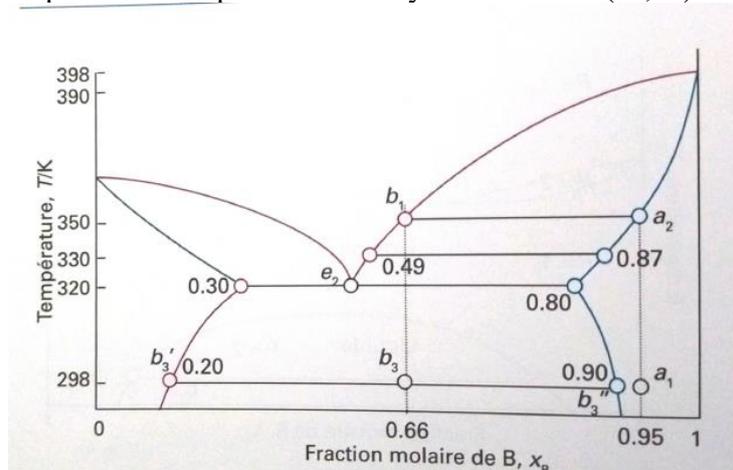
- précision des solutions fournies par les techniciens : 1 % ;
- indication sur la burette graduée :  $\pm 0,03$  mL ;
- demi-étendue associée aux volumes équivalents estimée à  $\pm 0,05$  mL ;
- la variabilité des différentes grandeurs est simulée à l'aide d'une loi uniforme.

En s'appuyant sur ces indications et sur le recueil de données expérimentales, l'expérimentateur estime l'incertitude-type sur la masse en ibuprofène en mettant à l'épreuve une simulation de type Monte-Carlo codée en langage Python<sup>TM</sup>. Lors de l'exécution du script, la console renvoie :  $u_m = 0.0019126$  g.

**Q1d.** Présenter la masse déterminée par titrage à la Q1c munie de son incertitude-type puis évaluer la compatibilité avec l'indication figurant dans la notice.

### **Question Q2 :**

Le diagramme isobare température-composition d'un système binaire (A, B) est représenté ci-dessous :



On considère à 298 K un mélange de composition  $x_1 = 0,95$  (système initial représenté par le point  $a_1$ ) et dont la quantité de matière de B est 10 moles .

**Q2a.** Décrire ce système initial .

**Q2b.** Au système initial , la température étant maintenue constante et égale à 298K , on ajoute progressivement du composé A .Déterminer la quantité de matière de A à ajouter pour qu'un trouble apparaisse . Décrire les phénomènes observés ensuite .

**Q2c.** On porte à ébullition le mélange initial (  $x_1 = 0,95$ )

Indiquer la température de début d'ébullition et la composition en fraction molaire  $x_1$  de la phase vapeur . Cette vapeur est refroidie jusqu'à 330K ; déterminer la proportion du composé B restant en phase vapeur .

**Q2d.** Pour le système décrit par le point  $b_3$  , appliquer le théorème des segments inverses en précisant bien la signification de toutes les notations utilisées .

**Question Q3 :**

On donne les potentiels chimiques standard à 298K du dioxygène gazeux ( $O_{2(g)}$ ) et du dioxygène dissous dans l'eau ( $O_{2(aq)}$ ).

Exprimer et évaluer la solubilité du dioxygène dans l'eau à 298K et sous une pression de 1 bar .

Données à 298 K concernant les potentiels chimiques standards

- $\mu^\circ(O_{2, aq}) = 12,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $\mu^\circ(O_{2, g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

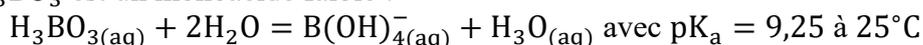
La solution aqueuse obtenue après dissolution de l'oxygène peut être considérée comme une solution idéale diluée.

**Partie II : Circuit de refroidissement d'un réacteur nucléaire**

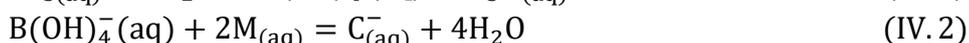
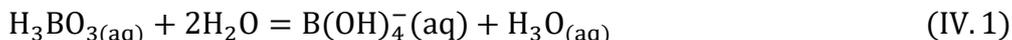
Un réacteur nucléaire est équipé d'un circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt. Ce circuit contient un mélange d'eau et de bore. Le bore, présent dans l'eau du circuit primaire sous forme d'acide borique dissous, permet de modérer, par sa capacité à absorber les neutrons, la réaction en chaîne. Les règles d'exploitation demandent de réaliser un contrôle de la concentration en bore.

Des données sont disponibles en fin d'énoncé .

L'acide borique  $H_3BO_3$  est un monoacide faible :

**A - Titrage pH-métrique**

En présence de D-mannitol (noté M), l'ion  $B(OH)_4^-$  donne un ion noté  $C^-$ . La dissociation de  $H_3BO_3$  avec le D-mannitol s'écrit :



La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction IV. 2 est  $K_2 = 10^5$ .

**Q 4 .** Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de formation de  $C^-_{(aq)}$ , avec un coefficient stœchiométrique unité, à partir de l'acide borique et du D-mannitol aqueux à  $25^\circ\text{C}$ . Commenter le résultat.

Le mélange  $H_3BO_{3(aq)} + 2M_{(aq)}$  joue le rôle d'un acide faible au sens de Bronsted. On définit la constante d'acidité apparente de l'acide borique par  $K_{a, app} = \frac{a_{C^-} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_3BO_3}}$  où interviennent les activités des espèces dissoutes.

**Q 5 .** Exprimer  $pK_{a, app}$  en fonction de  $pK = -\log K$ ,  $[M_{(aq)}]$  et de la concentration standard  $c^\circ$ .

*On étudie le dosage de l'acide borique par une solution d'hydroxyde de sodium.*

*On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration  $C_0$ ; on ajoute x grammes de D-mannitol en s'assurant de respecter la condition  $[M_{(aq)}] \gg [H_3BO_{3(aq)}]$ ; on complète à 200 mL avec de l'eau distillée. On ajoute un barreau aimanté afin d'agiter le mélange.*

*On dispose dans la burette d'une solution d'hydroxyde de sodium à la concentration  $C_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On appelle  $V_B$  le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé au cours du dosage.*

On réalise trois dosages à 25°C avec des valeurs différentes de  $x$ , l'une d'elles correspondant au cas  $x = 0$  (absence de D-mannitol). Les trois courbes (a), (b) et (c) correspondantes, obtenues suite à une étude expérimentale, figurent sur le graphe de la figure 8.

**Q6.** Déterminer  $C_0$  ainsi que les valeurs de  $x$  notées respectivement  $x_a$ ,  $x_b$  et  $x_c$  ayant conduit à chacune des courbes (a), (b) et (c).

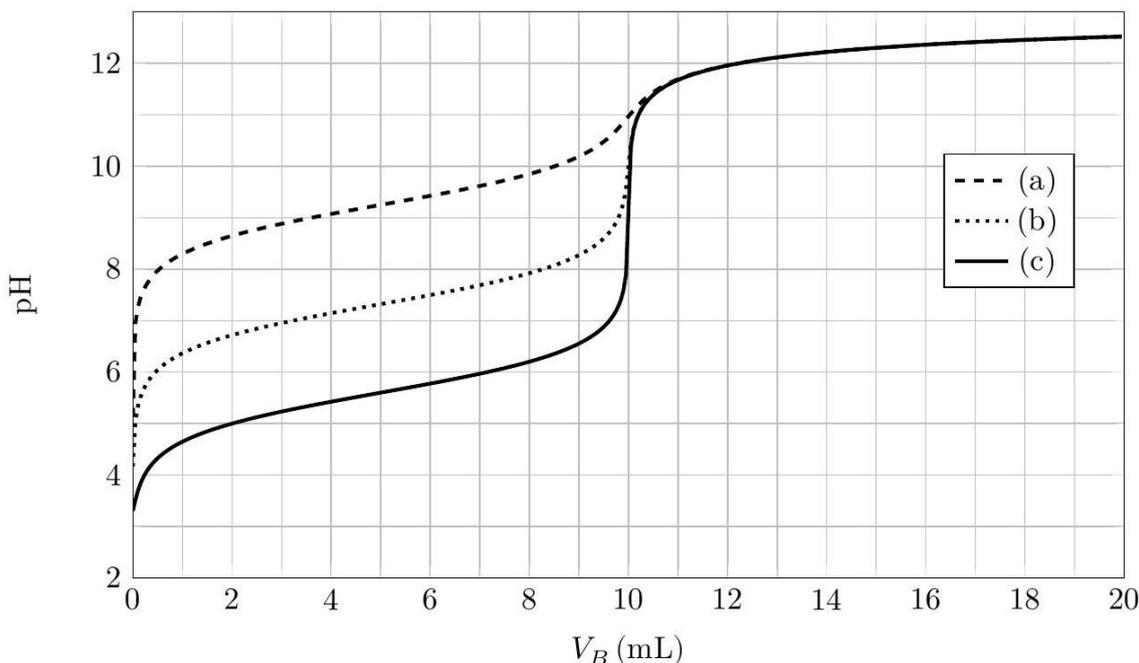


Figure 8. Courbe de titrage pH-métrique de l'acide borique, avec ou sans D-mannitol, par l'hydroxyde de sodium.

### **B - Titrage conductimétrique**

On s'intéresse à présent au principe d'une autre technique de titrage, conductimétrique.

On prépare 10 mL d'une solution d'acide borique de concentration  $C'_0$ ; on la complète avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre un volume  $V_A = 40$  mL où la concentration en acide borique est notée  $C_A$ . On ajoute un barreau aimanté.

Dans la burette, on dispose d'une solution titrante d'hydroxyde de sodium à la concentration  $C_B = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On appelle  $V_B$  le volume de cette solution titrante versé au cours du dosage à 25°C.

On utilise un conductimètre pour suivre l'évolution de la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée en fonction du volume  $V_B$ .

**Q7.** Déterminer la loi de conductivité  $\sigma$  en fonction notamment du volume  $V_B$  de solution titrante versé avant et après l'équivalence.

**Q8.** Représenter, justifications à l'appui, l'allure de  $(V_A + V_B)\sigma$  en fonction de  $V_B$  en y repérant le volume réel versé  $V_{B,eq}$  à l'équivalence. Conclure sur la possibilité de titrer ainsi le bore en solution.

Données

### **Étude de la contamination des circuits par les produits d'activation**

Un flux de neutrons peut activer des atomes qui produisent alors un rayonnement. Les tubes des générateurs de vapeur sont constitués d'Inconel (alliage à base de nickel et de chrome). La composition massique de l'alliage 690 est : 58% de Ni, 31% de Cr et 11% de Fe. Les alliages à base de nickel jouent un rôle important dans la construction des matériaux utilisés pour le circuit primaire. De nombreuses études (Palmer, Tremaine et Leblanc, etc.) ont été menées sur la solubilité des oxydes métalliques (Ni, Fe, Cr, Co). On étudie par la suite l'oxyde de nickel  $\text{NiO}_{(s)}$ .

**Préliminaire**

**Q9.** Représenter un diagramme de prédominance ou d'existence en fonction du pH relatif aux espèces  $NiO_{(s)}$ ,  $Ni^{2+}_{(aq)}$  à une température de  $300^{\circ}C$ .

On prendra une concentration de frontière  $C'_{fr} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

**Q10.** Expliquer l'origine de l'irradiation possible des intervenants lors des opérations de maintenance dans le circuit primaire et la préconisation du choix d'un pH supérieur à 3 dans l'eau du circuit primaire à une température de  $300^{\circ}C$ .

**Modèle de Palmer**

On considère les espèces  $NiO_{(s)}$ ,  $Ni^{2+}_{(aq)}$  et  $Ni(OH)_{2(aq)}$ . On note  $s$  la solubilité de l'oxyde de nickel définie par  $s = [Ni^{2+}_{(aq)}] + [Ni(OH)_{2(aq)}]$ .

**Q11.** Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif cette fois-ci aux espèces  $Ni^{2+}_{(aq)}$  et  $Ni(OH)_{2(aq)}$  à la température de  $300^{\circ}C$ .

**Q12.** Retrouver par le calcul les équations de droite du diagramme simplifié de la figure 9 représentant  $\log(s)$  en fonction du pH pour un pH compris entre 3 et 11.

**Q13.** Compléter le programme Python du document réponse 2 permettant d'obtenir le tracé du diagramme de distribution donnant en pourcentages  $\frac{[Ni^{2+}_{(aq)}]}{[Ni^{2+}_{(aq)}] + [Ni(OH)_{2(aq)})}$  et  $\frac{[Ni(OH)_{2(aq)})}{[Ni^{2+}_{(aq)}] + [Ni(OH)_{2(aq)})}$  en fonction du pH

A la température de  $300^{\circ}C$ . Le programme doit également représenter sur le même graphique une droite verticale correspondant au pH de l'eau neutre à  $300^{\circ}C$ .

Le tracé obtenu est similaire à celui de la figure 10 réalisé dans les mêmes conditions d'étude.

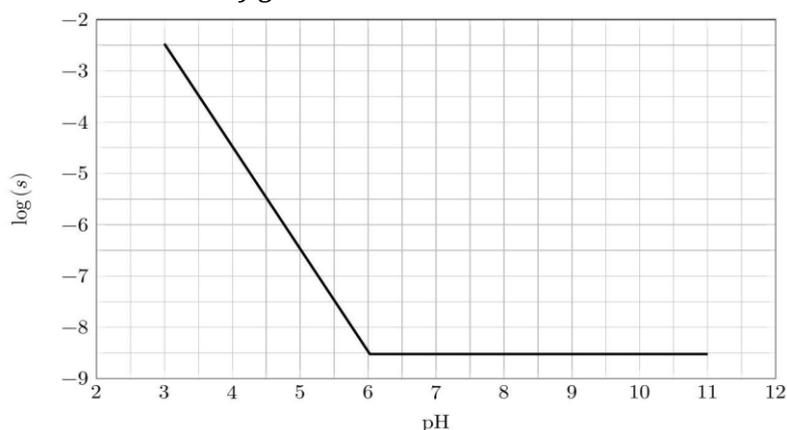


Figure 9 Diagramme de solubilité de l'espèce  $NiO_{(s)}$  en fonction du pH à  $300^{\circ}C$ .

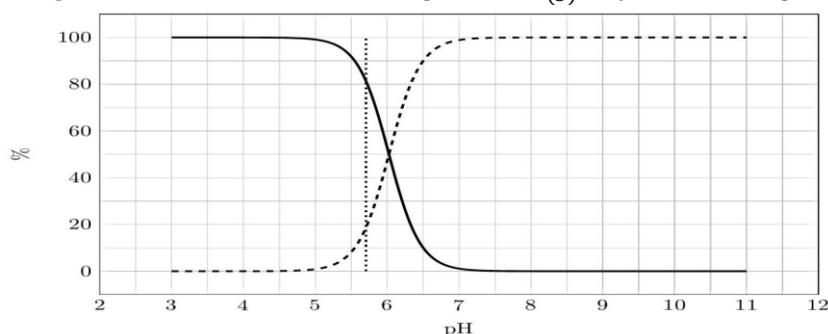
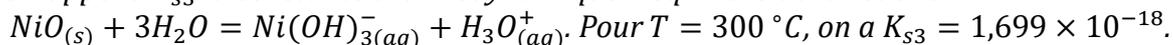


Figure 10 Diagramme de distribution à  $300^{\circ}C$ .

**Modèle de Tremaine et Leblanc**

Les mesures de Tremaine et Leblanc montrent que la dissolution de l'oxyde de nickel atteint un palier minimum à 300°C entre les pH 7 et 8 avant d'augmenter à nouveau. L'espèce  $Ni(OH)_3^-$  est postulée pour justifier cette augmentation de la solubilité au-delà de pH = 8.

On appelle  $K_{S3}$  la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction :



**Q14.** Représenter un diagramme de prédominance en fonction du pH relatif aux espèces  $Ni^{2+}$ ,  $Ni(OH)_2$  et  $Ni(OH)_3^-$  à la température de 300°C.

Le diagramme de solubilité de l'oxyde de nickel est représenté sur la figure 11 pour deux températures différentes.

**Q15.** Déterminer par le calcul les valeurs de pH où la solubilité est minimale pour les températures de 300°C et 90°C. On négligera les variations de  $K_{S3}$  avec la température.

Lors d'un arrêt à froid, la pression du circuit primaire peut descendre jusqu'à 31 bar et la température jusqu'à 90°C.

**Q16.** Expliquer pourquoi il est essentiel de bien choisir le pH lors du fonctionnement en puissance du circuit primaire. Préciser une valeur optimale du pH relativement au nickel. Citer le(s) risque(s) encouru(s) par le personnel lors des opérations de maintenance si le pH n'est pas modifié lors de l'arrêt à froid.

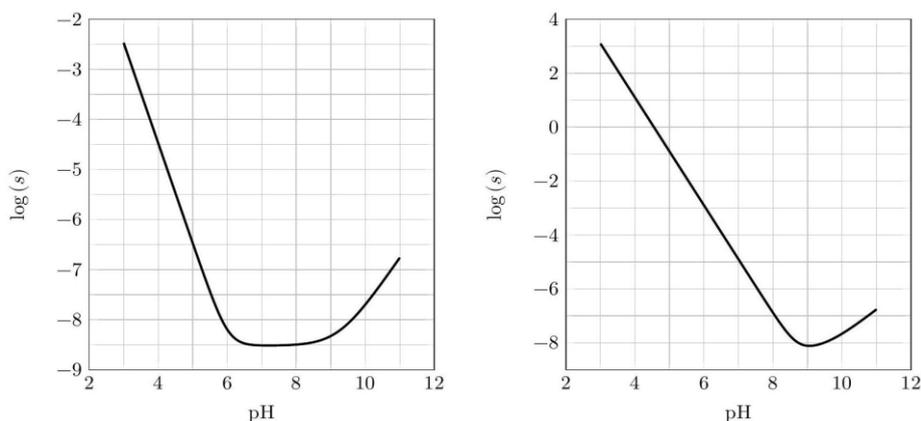


Figure 11 Diagramme de solubilité de l'espèce  $NiO(s)$  en fonction du pH pour deux températures : 300°C et 90°C.

**Données :**

Loi de Kohlrausch :  $\sigma = \sum_i \lambda_i C_i$ , avec  $\sigma$  la conductivité de la solution et  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion d'indice  $i$  de concentration  $C_i$ .

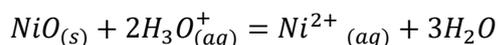
Tableau de conductivités molaires ioniques à 25°C :

Ion	$H_3O^+$	$Na^+$	$OH^-$	$B(OH)_4^-$
$\lambda_i (mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	35,0	5,01	19,8	6,70

Produit ionique de l'eau à plusieurs températures :

Température (°C)	25	90	300
$pK_e$	14,00	12,44	11,41

Équations de réaction et lois d'évolution de leur pK avec la température  $T$  en kelvins :



$$pK_4 = 6,093 - \frac{5513,46}{T}$$

$$pK_5 = -6,09 + \frac{7282,7}{T} + 0,009476T$$

Autres données numériques :

Grandeur	Notation	Valeur	Unité
Masse molaire de l'acide borique	$M_{\text{HBO}_3}$	61,84	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire du D-mannitol	$M_D$	182,17	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R$	8,314	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Concentration standard	$c^\circ$	1	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### Partie III : L'élaboration du whisky

Le maltage constitue la première étape du processus d'élaboration du whisky.

L'orge récoltée est mise à tremper dans une cuve afin d'atteindre un taux d'humidité de plus de 40%.

Cette étape va permettre la germination de l'orge. L'éclosion de l'embryon provoque la désintégration de la coquille et libère une enzyme, la diastase, qui va permettre la transformation des amidons en sucres. L'orge, devenue du malt vert, est alors mise à sécher en présence de tourbe ou dans des fours diffusant de l'air chaud. À l'issue de l'étape du maltage, le malt concassé est brassé en présence d'eau dans une cuve en acier afin d'extraire ses sucres. On obtient ainsi, après filtration, le « wort », un liquide sucré. Vient ensuite l'étape de fermentation alcoolique. Des levures apportant une enzyme, la zymase, sont ajoutées au malt dans des cuves en bois, appelées « washbacks ». Le glucose est alors progressivement transformé en éthanol et en dioxyde de carbone selon l'équation suivante :



Après l'étape de fermentation alcoolique, le liquide obtenu, le *wash*, est acheminé vers des alambics afin de procéder à sa distillation. Ce mélange présente un degré alcoolique d'environ 10°, correspondant à une fraction molaire en éthanol  $x_{\text{éthanol}} = 0,05$ . L'objectif de la distillation est d'obtenir un degré alcoolique de 70°, correspondant à une fraction molaire  $x_{\text{éthanol}} = 0,42$ .

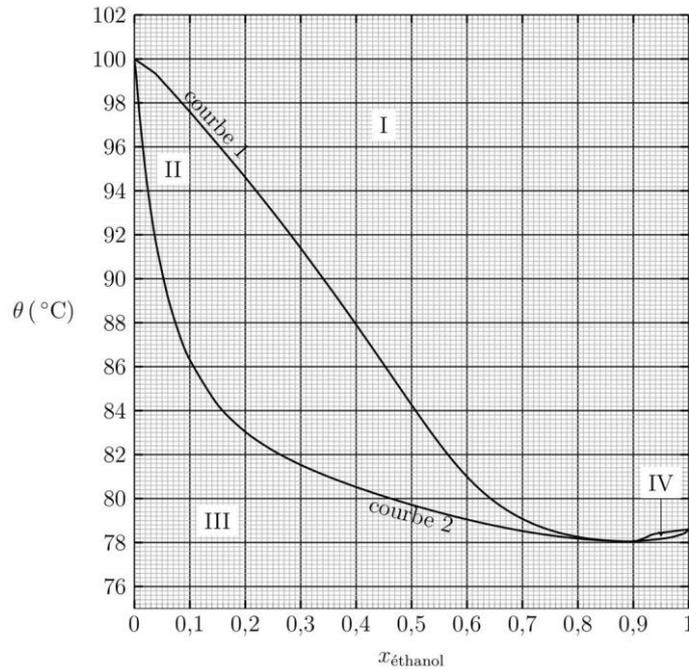
#### Document 2 : La distillation du whisky : une double distillation

Les alambics utilisés pour la distillation des « single malts » écossais sont de type *pot still*. Ils sont en cuivre et s'achèvent par un col de cygne lui-même relié à un condenseur. **Ils ne réalisent que des distillations simples.** Le whisky écossais est obtenu après une double distillation, c'est-à-dire après le passage par un dispositif où deux alambics sont branchés en série.

#### Document 3

Diagramme binaire isobare liquide-vapeur relatif au mélange eau-éthanol

Le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté ci-contre sous une pression  $P = 1,0$  bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol  $x_{\text{éthanol}}$ , et en ordonnée la température  $\theta$ , exprimée en degré Celsius



**Q16.** Préciser le nombre et la nature des phases dans les différents domaines **I**, **II**, **III** et **IV** et nommer les courbes **1** et **2** du diagramme binaire du document 3.

**Q17.** Nommer le mélange correspondant à  $x_{\text{éthanol}} = 0,90$  et indiquer la propriété de ce mélange lors de la transition de phase liquide-vapeur.

**Q18.** On chauffe un mélange contenant une fraction molaire en éthanol de 0,05. Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique isobare correspondante en justifiant. Faire de même pour un mélange à  $x_{\text{éthanol}} = 0,90$ .

**Q19.** En vous appuyant sur une construction graphique réalisée sur le document réponse 1 à **rendre avec la copie**, déterminer la fraction molaire maximale en éthanol que présente le liquide à la sortie du dispositif à deux alambics décrit dans le document 2.

**Q20.** En réalité, le liquide recueilli en sortie du dispositif de double distillation présente une teneur en éthanol  $x_{\text{éthanol}} = 0,42$ . Proposer une explication à la différence observée .

**Q21.** Indiquer le pourcentage d'éthanol qui serait obtenu après une distillation fractionnée du même mélange qu'à la question précédente

#### **Partie IV. Etude thermodynamique du mélange nitrate d'éthylammonium – eau**

##### **Préparation du nitrate d'éthylammonium**

Après un dosage préalable des solutions aqueuses d'éthylamine et d'acide nitrique, on ajoute à la solution aqueuse d'éthylamine, refroidie dans un bain de glace, la quantité d'acide nitrique juste nécessaire pour obtenir du nitrate d'éthylammonium. La solution saline obtenue est concentrée à l'évaporateur rotatif à 60 ° C pendant 3 heures et l'eau de la solution concentrée est éliminée sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique  $P_4O_{10}$ . Le point de fusion a été trouvé é égal à 14°C.

**Q22.** Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique correspondant à la formation du nitrate d'ammonium solide. Pourquoi faut-il refroidir le mélange réactionnel ?

**Q23.** Justifier le rôle de  $P_4O_{10}$ .

**Mesure des pressions de vapeur des mélanges d'eau ( notée 1 ) et de nitrate d'éthyl ammonium (noté 2 ) à 298K**

Les pressions de vapeur mesurées, en mm Hg, à l'aide d'une jauge de précision des différents mélanges de fraction molaire  $x_2$  en nitrate d'éthyl ammonium sont reportées dans le tableau suivant :

$x_2$	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	3,50	1,02

La pression de vapeur saturante de l'eau  $P_1^*$  a été déterminée à 298K et trouvée égale à 23,75 mmHg ; les mesures réalisées avec le sel pur 2 conduisent à une pression de vapeur saturante inférieure à 0,04 mm Hg. Il est donc légitime de considérer que la pression de vapeur mesurée au dessus des mélanges étudiés correspond à celle de l'eau.

**Rappel :** Une pression de 1 bar équivaut à une pression de 760 mm Hg

Pour les mélanges réalisés , pour chacune des espèces (  $i = 1$  ou  $2$  ) , on adopte l'expression suivante du potentiel chimique

$$\mu_i = \mu_i^* (T,P) + RT \ln a_i$$

avec  $a_i = \gamma_i x_i$  ,  $a_i$  : activité de l'espèce  $i$  ,  $\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'espèce  $i$   
et  $\mu_i^* (T,P)$  : potentiel chimique de l'espèce  $i$  pure sous une pression  $P$  .

**Q24.** Donner l'expression de  $a_i$  pour un mélange idéal et en déduire dans ce cas l'expression de la pression de vapeur saturante  $P_i^*$  en fonction de  $x_2$  .

**Q25.** Etablir pour les mélanges considérés l'expression de  $P_1^*$  en fonction de  $a_2$  .

**Q26.** Calculer pour chaque mesure du tableau, l'activité  $a_1$  de l'eau et le coefficient d'activité  $\gamma_1$  . On dressera un tableau de valeurs dans lequel  $a_1$  et  $\gamma_1$  seront donnés avec trois chiffres significatifs.

**Q27.** Montrer que, compte tenu de l'incertitude inhérente aux valeurs des coefficients d'activité de l'eau, particulièrement pour les mélanges les plus riches en sel, la variation de  $\ln \gamma_1$  avec la fraction molaire  $x_2$  du sel dans le mélange est sensiblement linéaire. On montrera que les points expérimentaux pour  $0,3 < x \leq 0,9$  se placent convenablement sur une droite, passant par l'origine, dont on donnera l'équation.

**Exploitation des résultats expérimentaux**

Pour chacune des espèces , on introduit le volume molaire partiel défini par

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \quad \text{et} \quad \bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

**Q28.** Il a été proposé que le volume molaire partiel  $\bar{V}_1$  de l'eau , dans les mélanges salins de fraction molaire  $x_2$  supérieure à 0,05, soit décrit au moyen de la relation empirique :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + (V_1^\infty - V_1^*) x_2$$

Dans laquelle  $V_1^*$  et  $V_1^\infty$  sont respectivement le volume molaire de l'eau pure et le volume molaire partiel de l'eau infiniment diluée dans le sel.

**Q28a.** Montrer que l'expression du potentiel chimique  $\mu_1$  de l'eau permet d'établir la relation ci-dessous :

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

**Q28b.** Démontrer que  $\Delta_{dil}G_1$ , enthalpie libre de dilution de l'eau, à dilution infinie dans le sel pur, peut être déterminée par la relation :

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{x_2}{RT} \left( \frac{\partial}{\partial P} \Delta_{dil} G_1 \right)_{T, n_1, n_2}$$

dans laquelle  $\Delta_{dil}G_1 = \mu_1^\infty - \mu_1^*$  ; où  $\mu_1^*$  est le potentiel chimique de l'eau pure et  $\mu_1^\infty$  celui de l'eau infiniment diluée dans le sel.

**Q28c.** Intégrer la relation précédente. De quelles variables dépend la constante d'intégration. On admet **désormais** que la constante d'intégration est suffisamment petite pour être prise égale à zéro dans l'intervalle étudié ( $0,3 < x_2 \leq 0,9$ ). Calculer alors la valeur expérimentale de l'enthalpie libre de dilution  $\Delta_{dil}G_1$  à 298K.

**Q28d.** En déduire que la pression de vapeur  $P_1$  de l'eau peut être calculée par l'expression

$$P_1 = P_1^* (1 - x_2) \exp \left( \frac{\Delta_{dil} G_1 \cdot x_2}{RT} \right)$$

**Q29.** Vérifier que les valeurs de  $P_1$  calculées au moyen de l'équation précédente sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales de tableau, dans la gamme de composition étudiée.

Conclure sur la validité de la relation proposée à la question Q28.

### **Comportement du sel dans le mélange**

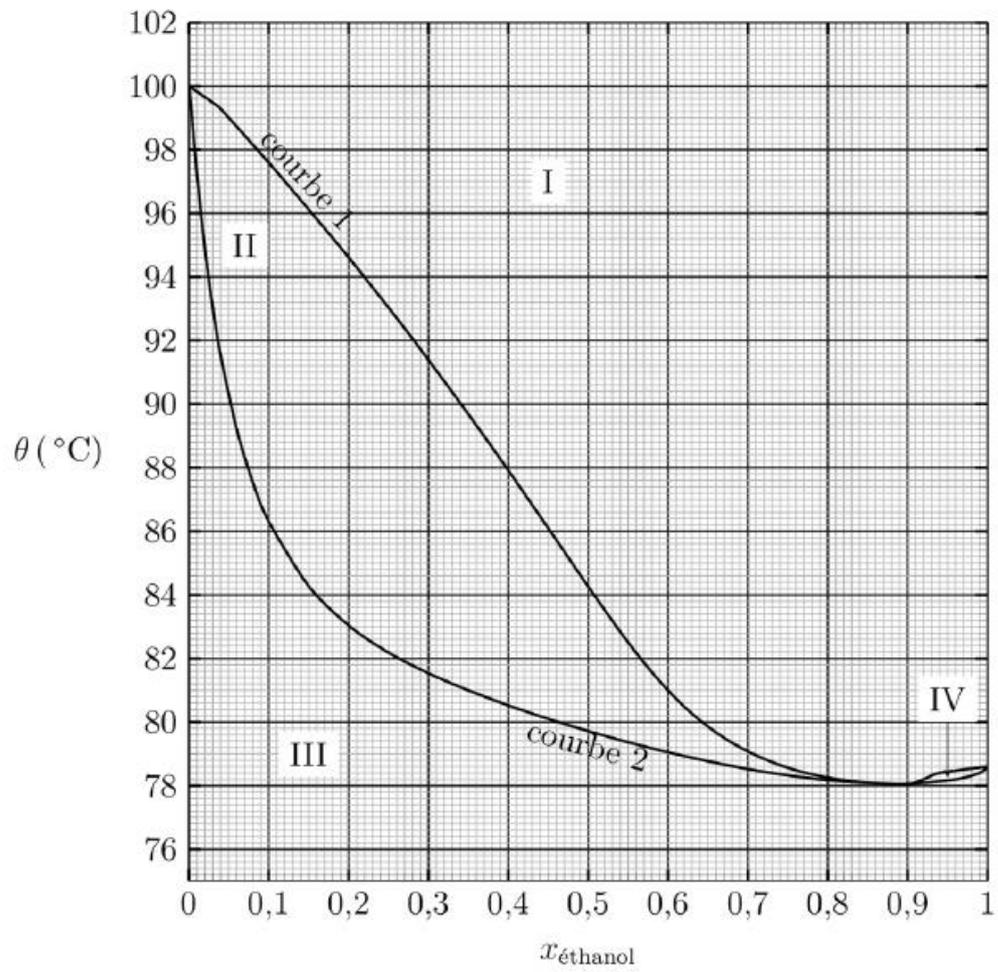
**Q30.** Démontrer pour un mélange binaire de 1 et 2, à T et P constants, la relation de Gibbs-Duhem entre les quantités de matière  $n_i$  et les potentiels  $\mu_i$  des espèces i.

**Q31.** Montrer alors que le potentiel chimique du sel 2 peut, à T et P fixées, s'exprimer comme suit :

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

en notant  $\mu_2^*$  le potentiel chimique du sel pur.

**Q32.** En déduire l'expression du coefficient d'activité du sel, référé au corps pur. Indiquer quelle représentation graphique pourrait être utilisée pour vérifier que, le sel ne présente un comportement quasi idéal que pour  $x_2$  supérieur à 0,8.

**Document réponse 1 : Diagramme binaire eau-éthanol**

## Document réponse 2

```

1  import numpy as np
2  import matplotlib.pyplot as plt
3
4  # Fonctions de calcul des constantes d'équilibre K4 et K5 associées respectivement à pK4 et pK5
5  def K4(T): # Température T en kelvins
6      return [.....]
7
8  def K5(T): # Température T en kelvins
9      return [.....]
10
11 # Température en kelvins
12 T = [.....]
13
14 # Valeur du pH de l'eau neutre à la température T
15 pHen = [.....]
16
17 N = 1000 # Nombre de points
18 pHmin = 3 # pH de départ pour la représentation
19 pHmax = 11 # pH de fin pour la représentation
20 pas = (pHmax-pHmin)/(N-1) # Pas entre deux valeurs successives du pH
21
22 pH = np.zeros(N) # Tableau de N valeurs nulles
23 y1 = np.zeros(N)
24 y2 = np.zeros(N)
25
26 for i in range(N):
27     pH[i] = pHmin+i*pas # Valeur du pH pour le point d'indice i
28     h = 10**(-pH[i]) # Valeur de h=[H3O+]/c°
29     # Part y1 = [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
30     y1[i] = [.....]
31     # Part y2 = [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
32     y2[i] = [.....]
33
34 # Réalisation du tracé en fonction du pH
35 # avec une ordonnée en pourcentage (valeurs comprises entre 0 et 100)
36 plt.figure()
37 plt.plot(= [.....]) # Courbe relative à [Ni2+]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
38 plt.plot(= [.....], linestyle='--') # Courbe relative à [Ni(OH)2]/([Ni(OH)2]+[Ni2+])
39 plt.plot([pHen, pHen], [0, 100], linestyle=':') # Courbe relative au pH de l'eau neutre
40 plt.xlabel('pH')
41 plt.ylabel('%')
42 plt.grid() # Affichage de la grille
43 plt.show()

```