

## 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.*

<p><b>LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.</b></p>
--

# Concours Mathématiques et physique

## 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 :

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

### Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Formules brutes :

Méthanol =  $(\text{CH}_3\text{-OH})$  ; N-hexane =  $(\text{C}_6\text{H}_{14})$  ; Acétone =  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$  ; Chloroforme =  $(\text{CHCl}_3)$ .

### Données numériques :

- Masse molaire atomique (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Be = 9,01.

### À 298K,

- Potentiels chimiques standard :

Entités	Sr(sd)	Sr <sup>2+</sup>	Sr(OH) <sub>2</sub> (sd)	H <sub>2</sub> O(liq)	H <sub>2</sub> (g)	H <sup>+</sup>	HO <sup>-</sup>
$\mu^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-558,60	-881,20	-236,96	0	0	-157,30

- Potentiels standard d'électrodes à pH = 0 :

Couple	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$
$E^\ominus (\text{Ox/red}) / \text{en } (V / \text{ESH})$	0	1,23	-2,89

- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .

- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$  (en V).

### Conversion :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

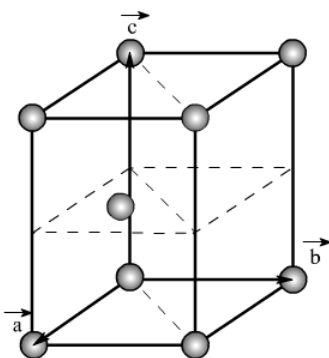
### Unité :

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

## Problème : cristallographie

Le béryllium « symbole Be » cristallise dans une structure hexagonale compacte. Pour décrire la structure du béryllium, on suppose que l'hypothèse d'un empilement compact de plans de sphères dures tangentes est correcte.

1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



2) Quel est la séquence d'empilement des plans compacts dans le réseau hexagonal compact ?

AB-AB

3) En se limitant à une seule maille, dessiner en précisant la tangence entre les atomes, un plan de compacité maximale.



4) Donner les coordonnées réduites des atomes de « Be » dans cette structure.

Les coordonnées réduites des atomes de « Be » sont :  $(0,0,0)$  et  $(2/3, 1/3, 1/2)$ .

5) Définir, puis déterminer le motif dans cette structure.

Le motif est la plus petite entité chimique qui par translations permises génère la totalité du contenu de la maille et par conséquent tout le réseau cristallin.

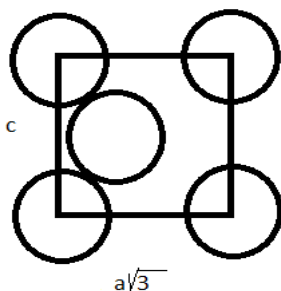
➔ Il est formé par deux atomes : l'atome de coordonnée  $(0a, 0b, 0c)$  et la deuxième de coordonnées  $(2/3a, 1/3b, 1/2c)$ .

6) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

Le mode est P : car seule les translation  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  permettent de générer tout le réseau.

D'après les réseaux de Bravais, le système hexagonal contient un seul mode qui est le mode P.

7) Représenter la trace des atomes de « Be » contenus dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Préciser la tangence entre les atomes.



8) Déterminer la valeur du rapport (c/a) idéal d'un empilement hexagonal compact.

$$c = 2 \times h$$

avec h : la hauteur d'un tétraèdre régulier de côté « a » :  $h = \sqrt{\frac{2}{3}} \times a$

$$\frac{c}{a} = 2 \times \sqrt{\frac{2}{3}} \approx 1,633$$

9) Comparer la valeur du rapport (c/a) expérimental à celle obtenue à la question précédente, sachant que les paramètres de la maille sont : a = 228,7 pm et c = 358,3 pm. Conclure.

$$\frac{c}{a} = \frac{358,3}{228,7} = 1,57 < 1,633 \rightarrow \text{Empilement hexagonale non idéal.}$$

La maille est déformée (aplatie selon l'axe c).

10) Donner l'expression puis calculer, la masse volumique du béryllium solide.

La masse volumique s'écrit :

$$\rho_{Be}^{sd} = \frac{n_{atom}(Be) \times M_{Be}}{N_A \times V_{maille}}$$

$$V_{maille} = a^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\rho_{Be}^{sd} = \frac{n_{atom}(Be) \times M_{Be}}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

Application numérique :

$$\rho_{Be}^{sd} = \frac{2 \times 9,01}{6,02 \times 10^{23} \times (228,7 \times 10^{-10})^2 \times 358,3 \times 10^{-10} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 1,86 \text{ g.cm}^{-3}$$

## Problème : électrochimie

On se propose de construire le diagramme de Pourbaix du strontium à 298K et sous pression constante égale à 1 bar.

On considère seulement les entités chimiques suivantes :  $\text{Sr}_{(sd)}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Sr}(\text{OH})_{2(sd)}$ .

La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration de trace  $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les potentiels d'électrodes font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

### A- Questions préliminaires

1) Un système contenant l'hydroxyde  $\text{Sr}(\text{OH})_{2(sd)}$  en présence d'une solution aqueuse contenant divers électrolytes.

1-a) Établir l'expression du produit de solubilité  $K_s$  du solide  $\text{Sr}(\text{OH})_{2(sd)}$  en fonction des potentiels chimiques standards.

$$\text{Sr}(\text{OH})_{2(sd)} = \text{Sr}^{2+} + 2\text{HO}^-$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = -R \times T \times \ln(K_s)$$

$$\ln(K_s) = -\frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus}{R \times T} = \frac{\mu_{\text{Sr}(\text{OH})_{2(sd)}}^\ominus - \mu_{\text{Sr}^{2+}}^\ominus - 2 \times \mu_{\text{HO}^-}^\ominus}{R \times T}$$

1-b) Calculer sa valeur.

Application numérique :

$$\ln(K_s) = \frac{-881,2 + 558,6 + 2 \times 157,30}{8,314 \times 10^{-3} \times 298} = -3,23$$

$$K_s = \text{Exp}(-3,23) = 0,04$$

**1-c)** Établir la relation entre les concentrations  $[Sr^{2+}]$ ,  $[H^+]$  et le produit de solubilité de  $Sr(OH)_{2(sd)}$ .

$Sr(OH)_{2(sd)} = Sr^{2+} + 2HO^-$ $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + R \times T \times \ln(Q)$ $\Delta_r G = -R \times T \times \ln(K_s) + R \times T \times \ln(Q)$	$\Delta_r G = -R \times T \times \ln(K_s) + R \times T \times \ln\left([Sr^{2+}] \times [HO^-]^2\right)$ <p>À l'équilibre, <math>\Delta_r G = 0</math> et <math>Q = K_s = [Sr^{2+}]_{eq} \times [HO^-]_{eq}^2</math></p> $K_s = [Sr^{2+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^2$
---	--

**1-d)** Dédire l'expression du pH de début de précipitation de  $Sr(OH)_{2(sd)}$ .

$$[H^+] = \frac{K_e}{\sqrt{\frac{K_s}{[Sr^{2+}]}}} \rightarrow pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}([Sr^{2+}]))$$

**1-e)** Calculer la valeur du pH pour  $[Sr^{2+}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

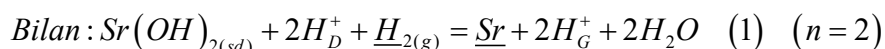
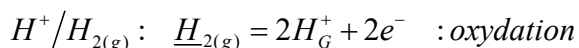
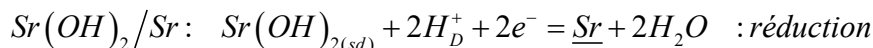
**Application numérique :** de la question 1-a)  $pK_s = -\log_{10}(K_s) = 1,4$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (1,4 + \log_{10}(10^{-2})) = 14,3$$

**2)** Dans le système décrit précédemment, on plonge une lame de strontium pur. On obtient une demi-cellule électrochimique.

**2-a)** Écrire l'équation-bilan (1) associée à la cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode du couple redox mis en jeu.

Cellule électrochimique permettant la mesure du potentiel d'électrode du couple  $Sr(OH)_{2(sd)}/Sr$  :



**2-b)** Exprimer la force électromotrice de la cellule en fonction de la force électromotrice standard et du pH.

$$E = E^\ominus - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{([H^+]_G / C^\ominus)^2}{([H^+]_D / C^\ominus)^2 \times (p_{H_2} / p^\ominus)} \right)$$

$$E = E^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( ([H^+]_D / C^\ominus)^2 \right)$$

$$E = E^\ominus - 0,06 \times pH$$

**2-c)** Quelle est la relation entre :

i) la force électromotrice de la cellule électrochimique décrite précédemment et le potentiel d'électrode associé au couple redox mis en jeu ?

$$E = E(Sr(OH)_{2(sd)}/Sr) - E(H^+/H_{2(g)})$$

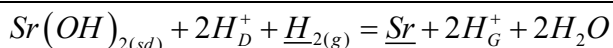
ii) la force électromotrice standard de la cellule électrochimique décrite précédemment et le potentiel standard d'électrode associé au couple redox mis en jeu ?

$$E^\ominus = E^\ominus(Sr(OH)_{2(sd)}/Sr) - E^\ominus(H^+/H_{2(g)})$$

**2-d)** Dédurre l'expression du potentiel d'électrode du couple redox mis en jeu en fonction du potentiel standard d'électrode et du pH.

$$E\left(\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Sr}\right) = E^\ominus\left(\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Sr}\right) - 0,06 \times \text{pH}$$

**2-e)** Montrer que le potentiel standard d'électrode du couple redox mis en jeu s'écrit en fonction des potentiels chimiques standards des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan (1).



$$\Delta_r G^\ominus = -2 \times F \times E^\ominus = \left( \mu_{\text{Sr}(\text{sd})}^\ominus + 2 \times \mu_{\text{H}_G^+}^\ominus + 2 \times \mu_{\text{H}_{2(\text{g})}}^\ominus - \mu_{\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}}^\ominus - 2 \times \mu_{\text{H}_D^+}^\ominus - \mu_{\text{H}_{2(\text{g})}}^\ominus \right)$$

La force électromotrice standard  $E_2^\ominus = E^\ominus\left(\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{Sr}\right) - E^\ominus\left(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}\right)$

$$E^\ominus\left(\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{Sr}\right) = - \frac{\left( \mu_{\text{Sr}(\text{sd})}^\ominus + 2 \times \mu_{\text{H}_G^+}^\ominus + 2 \times \mu_{\text{H}_{2(\text{g})}}^\ominus - \mu_{\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}}^\ominus - 2 \times \mu_{\text{H}_D^+}^\ominus - \mu_{\text{H}_{2(\text{g})}}^\ominus \right)}{2 \times F}$$

**2-f)** Calculer sa valeur.

**Application numérique :**

$$E^\ominus\left(\text{Sr}(\text{OH})_2/\text{Sr}\right) = - \frac{(0 + 2 \times 0 - 2 \times 236,96 + 881,2 - 2 \times 0 - 0) \times 10^3}{2 \times 96500} = -2,11 \text{ V}$$

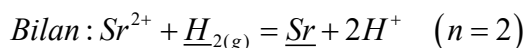
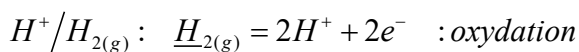
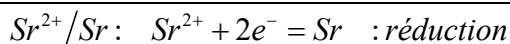
## B- Construction du diagramme E-pH

**1)** Donner le nombre d'oxydation de l'élément strontium dans les entités chimiques précédemment considérées.

Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

+II	Sr <sup>2+</sup>	Sr(OH) <sub>2</sub>
0	<p style="text-align: center;"><b>pH</b> →</p> <p style="text-align: center;">Sr</p>	

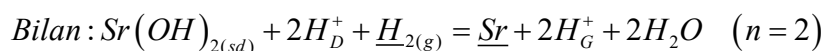
**2)** Écrire les équations bilans des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction du pH.



$$E_1 = E_1^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( \left( \frac{[\text{Sr}^{2+}]}{C^\ominus} \right) \right)$$

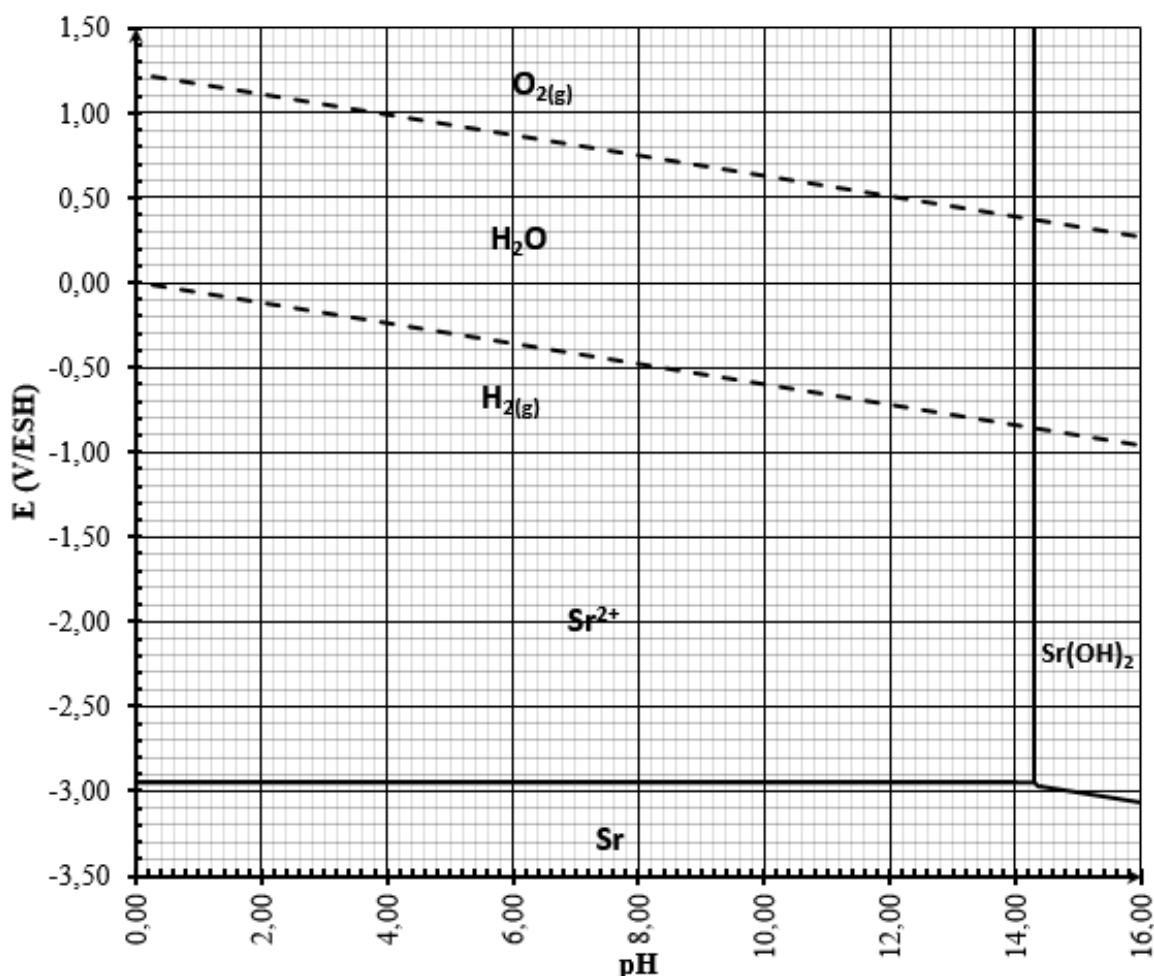
$$E\left(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}\right) = E^\ominus\left(\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}\right) + 0,03 \times \log_{10} \left( \left( \frac{C_{\text{tra}}}{C^\ominus} \right) \right) = -2,89 + 0,03 \times (-2) = -2,95 \text{ V}$$

De la question A-2)



$$E\left(\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Sr}\right) = E^\ominus\left(\text{Sr}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Sr}\right) - 0,06 \times \text{pH} = -2,11 - 0,06 \times \text{pH}$$

## 3) Tracer et indexer le diagramme E-pH du strontium.



Diagrammes de Pourbaix de l'eau (en traits discontinus) et du strontium

**C- Utilisation des diagrammes E-pH**

1) Quelles frontières ne seraient pas modifiées si l'on changeait la concentration de tracé ?

C'est la frontière associée au couple Sr(OH)<sub>2(s)</sub>/Sr.

2) Le strontium peut-il être attaqué en solution aqueuse ? Justifier la réponse.

Le strontium Sr n'a pas de domaine commun avec l'eau ; il doit donc être attaqué par l'eau.

Pour les pH > 14,3 une couche d'hydroxyde Sr(OH)<sub>2(s)</sub> peut le protéger.

## Problème : équilibres liquide-vapeur des corps purs

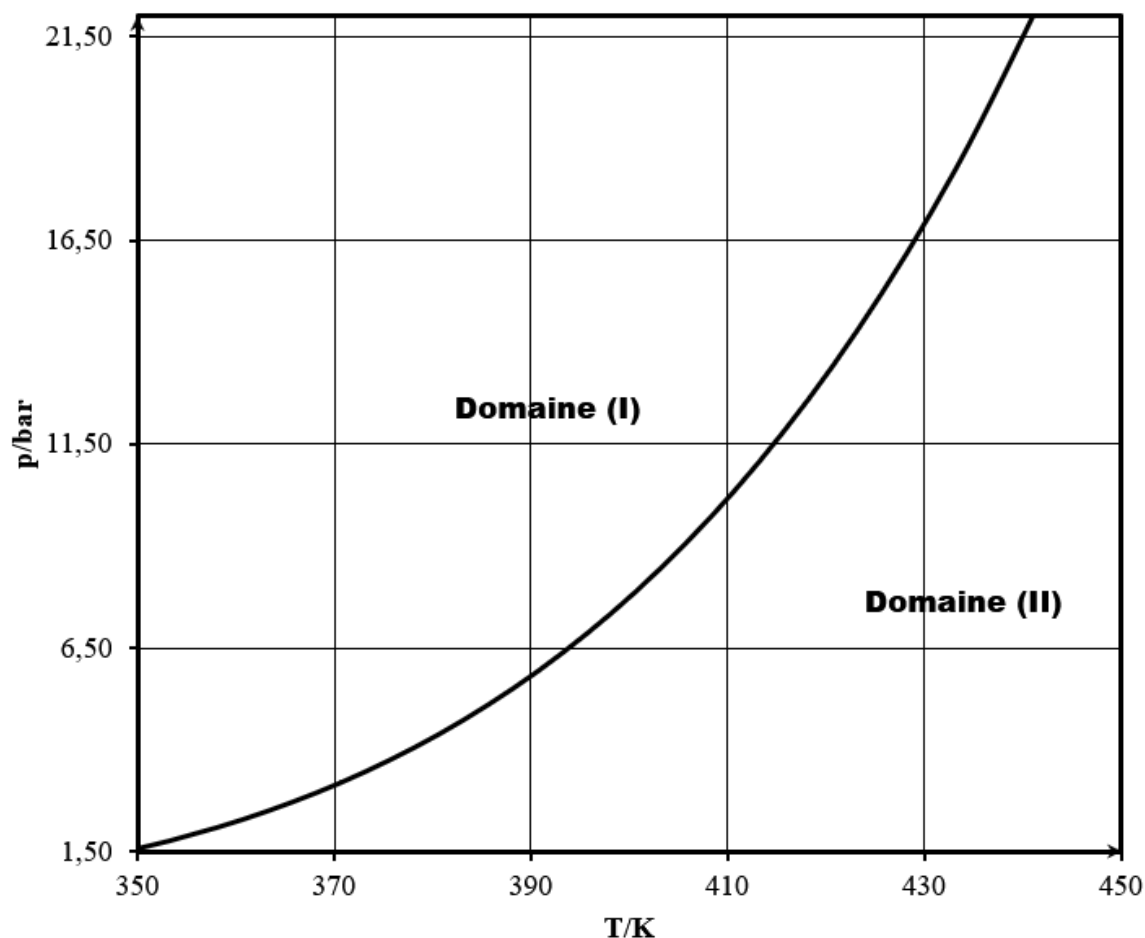


Fig. 1 : Courbe de vaporisation du méthanol pur

1) Préciser la nature des phases dans les domaines (I) et (II) pour le méthanol pur.

**Domaine(I)** : méthanol en phase liquide

**Domaine (II)** : méthanol en phase vapeur

2) Donner la relation de Clapeyron associée à la courbe de vaporisation. Donner la signification des termes qui apparaissent dans cette relation.

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

$\Delta_{\text{vap}} H_m^*$  : enthalpie molaire de vaporisation.

$T$  : température de vaporisation

$V_m^{*,\text{vap}}$  : volume molaire du corps pur dans la phase vapeur.

$V_m^{*,\text{liq}}$  : volume molaire du corps pur dans la phase liquide



3) Montrer ; en donnant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante d'un corps pur est une fonction de la température du type :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = A - \frac{B}{T}$$

Dans cette expression la pression est exprimée en bar, la température en Kelvin et A, B sont des constantes.

**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  $T_{\text{vap}}^\ominus$  :

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

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

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

**3-a)** Identifier les constantes A et B, puis donner leurs équations aux dimensions.

$$A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R \times T_{\text{eb}}^\ominus} \quad \text{Sans unité}$$

$$B = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R}\right) \quad \text{Unité K}$$

**3-b)** Sachant que la pression de vapeur saturante du « méthanol » s'écrit sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p^\sigma}{p^\ominus}\right) = 13,257 - \frac{4484,6}{T}$$

**i)** Déterminer la température de vaporisation standard du méthanol.

$$0 = 13,257 - \frac{4484,6}{T_{\text{vap}}^\ominus}$$

$$T_{\text{vap}}^\ominus = \frac{4484,6}{13,257} = 338,3 \text{ K}$$

**ii)** Déterminer l'enthalpie molaire de vaporisation du méthanol.

$$B = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R}\right) = 4484,6 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^* = 4484,6 \times R = 4484,6 \times 8,314 \times 10^{-3} = 37,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4) On considère sur la figure ci-dessous, la superposition des courbes de vaporisations de N-hexane pur et du méthanol pur.

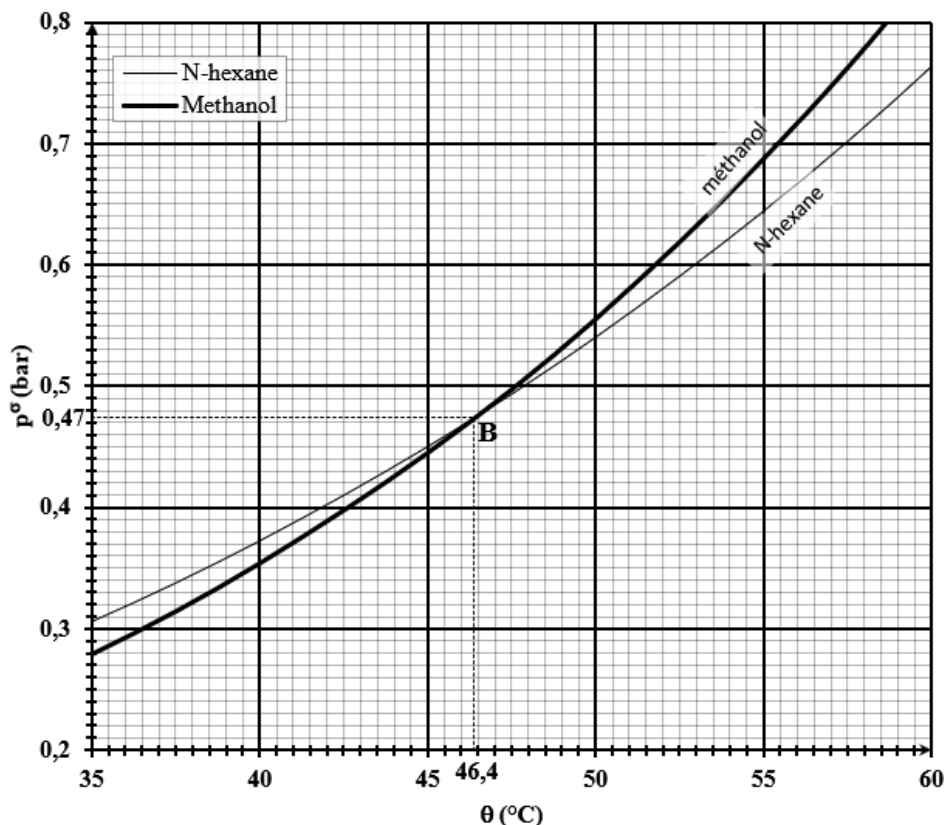


Fig. 2 : Superposition des courbes de vaporisation du méthanol pur et du N-hexane pur

Le **point B** est appelé le **point de Bancroft** qui présente l'intersection entre deux courbes de pression de vapeur saturante dans le plan  $(p, \theta)$

Autrement dit, il s'agit d'une condition de température et de pression à laquelle les deux espèces ont la même pression de vapeur saturante.

4-a) Donner l'expression générale de la variance  $F$  d'un système et donner la signification de chaque terme.

$$F = C + 2 - \varphi - k - r$$

$C$  : nombre de constituants

$\varphi$  : nombre de phases

$k$  : nombre d'équilibres chimiques indépendants

$r$  : le nombre de relations supplémentaires auxquelles les variables intensives indépendantes sont susceptible d'être soumises.

4-b) Dans le cas d'un corps pur, calculer la variance :

i) sur la courbe de vaporisation.

$$F = 1 + 2 - 2 - 0 - 0 = 1$$

ii) dans les domaines.

$$F = 1 + 2 - 1 - 0 - 0 = 2$$

iii) au point B.

$$F = 1 + 2 - 2 - 0 - 1 = 0, \quad r = 1 \text{ car } p_1^\sigma(46,6^\circ\text{C}) = p_2^\sigma(46,6^\circ\text{C}) = p_B = 0,47 \text{ bar}$$

5) Montrer que l'on peut procéder de deux manières différentes pour savoir lequel des deux composés est 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.

6) Quel est alors le composé le plus volatil, le N-hexane ou le méthanol ?

Pour  $\theta < \theta_B \rightarrow p_1^\sigma > p_2^\sigma \rightarrow$  N-hexane est plus volatil.

Pour  $\theta = \theta_B \rightarrow p_1^\sigma = p_2^\sigma \rightarrow$  N-hexane et méthanol ont même volatilité.

Pour  $\theta > \theta_B \rightarrow p_1^\sigma < p_2^\sigma \rightarrow$  méthanol est plus volatil.

## Problème : étude des équilibre liquide-vapeur dans un système binaire

1) Qu'est-ce qu'un mélange idéal ?

Un mélange est dit idéal si, au niveau microscopique il se présente comme un liquide pur, les interactions entre molécules différentes et molécules semblables sont identiques.

2)

**2-a)** Quelle est la loi suivie par un mélange liquide idéal en équilibre avec un mélange de gaz parfaits pour tout l'intervalle de composition ? Donner la signification de tous les termes qui apparaissent dans cette loi.

La loi de Raoult :  $p_i = x_i \times p_i^\sigma$

$p_i$  : la pression partielle de « i » dans la phase vapeur surmontant le liquide.

$x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.

$p_i^\sigma$  : la pression de vapeur saturante du constituant « i ». C'est la pression d'équilibre entre la phase liquide et vapeur d'un corps pur.

**2-b)** Démontrer cette loi en utilisant les expressions des potentiels chimiques.

Condition d'équilibre :  $\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap} \forall i$

$$\mu_i^{\ominus, liq}(T) + R \times T \times \ln(x_i) = \mu_i^{\ominus, vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right)$$

$$\left(\frac{p_i}{x_i \times p^\ominus}\right) = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus, liq}(T) - \mu_i^{\ominus, vap}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p_i = \exp\left(\frac{\mu_i^{\ominus, liq}(T) - \mu_i^{\ominus, vap}(T)}{R \times T}\right) \times p^\ominus \times x_i$$

La loi de Raoult :  $p_i = x_i \times p_i^\sigma(T)$

3) Considérons le système binaire chloroforme (1) - acétone (2).

**3-a)** En supposant que le mélange liquide : chloroforme (1) - acétone (2), est idéal dans tout le domaine de compositions.

i) Établir les expressions des courbes d'équilibres liquide-vapeur  $p = f(x_1)$  et  $p = f(y_1)$ .

$$x_1 \times p_1^\sigma = y_1 \times p \quad (1)$$

$$x_2 \times p_2^\sigma = y_2 \times p \quad (2)$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$(1) + (2) \rightarrow p = x_1 \times p_1^\sigma + x_2 \times p_2^\sigma$$

$$p = x_1 \times p_1^\sigma + (1 - x_1) \times p_2^\sigma = x_1 \times (p_1^\sigma - p_2^\sigma) + p_2^\sigma = f(x_1)$$

$$x_1 = \frac{y_1 \times p}{p_1^\sigma}$$

$$p = \left(\frac{y_1 \times p}{p_1^\sigma}\right) \times (p_1^\sigma - p_2^\sigma) + p_2^\sigma$$

$$p \left(1 - \left(\frac{y_1}{p_1^\sigma}\right) \times (p_1^\sigma - p_2^\sigma)\right) = p_2^\sigma$$

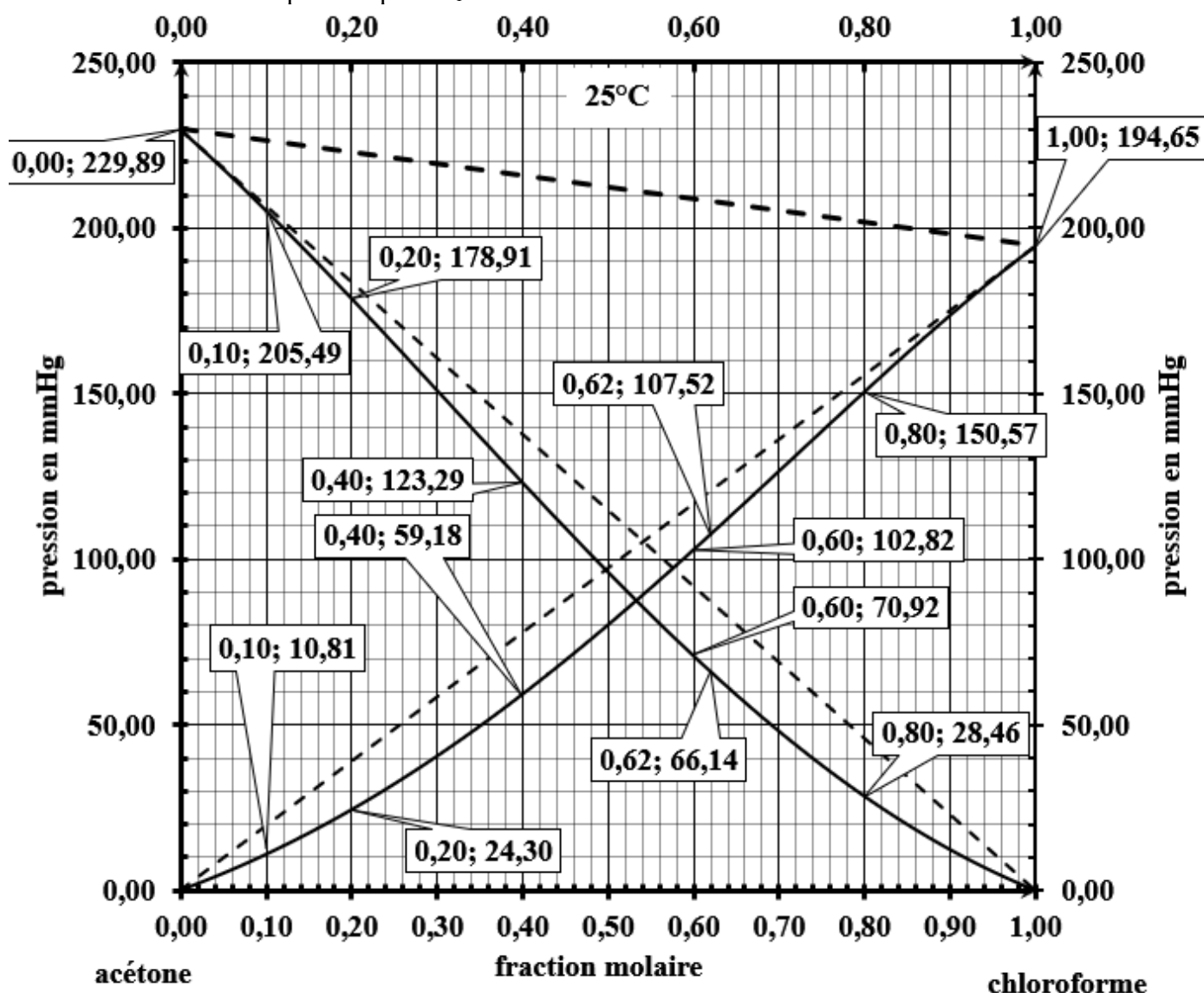
$$p = \frac{p_2^\sigma}{1 - \left( \frac{y_1}{p_1^\sigma} \right) \times (p_1^\sigma - p_2^\sigma)} = \frac{p_2^\sigma \times p_1^\sigma}{p_1^\sigma - y_1 \times (p_1^\sigma - p_2^\sigma)} = f(y_1)$$

ii) Représenter sur **figure 3 (ci-dessous)**, la courbe  $p = f(x_1)$  ainsi obtenue.

**À répondre sur la Figure 3**

**3-b)** Des mesures effectuées à 25°C, fournissent les pressions partielles de chloroforme (1) et de l'acétone (2) dans la phase vapeur surmontant la phase liquide pour des compositions exprimées dans l'échelle des fractions molaire  $x_1$  variables.

Le diagramme ci-dessous donne (en trait continu) les variations de ces pressions partielles  $p_1$  et  $p_2$  en fonction de la fraction molaire en phase liquide  $x_1$ .



**Fig. 3 : mélanges liquides en équilibre avec les vapeurs**

i) Les mélanges en phase liquide entre (1) et (2) sont-ils réellement idéaux ? Justifier la réponse.

De l'allure du diagramme ci-dessus on peut dire que le mélange liquide n'est pas idéal.

Car si le mélange était idéal, la courbe de vaporisation  $p=f(x_1)$  sera une droite (loi de Raoult).

ii) Comparer les interactions homogènes (1)-(1), (2)-(2) et hétérogènes (1)-(2) dans les mélanges en phase liquide.

Les interactions (1)-(2) sont plus fortes que les interactions (1)-(1) et (2)-(2)

La pression de vapeur est plus faible que s'il s'agissait d'un mélange idéal  $p_i < x_i \times p_i^\sigma$  (loi de Raoult).

iii) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante de (1) et de (2) à 25°C ?

Pour le chloroforme pur :  $p_1^\sigma = 194,65 \text{ mmHg}$ .

Pour l'acétone pur :  $p_2^\sigma = 229,89 \text{ mmHg}$

iv) Les mélange de (1) et (2) se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

Écart négatif par rapport à la loi de Raoult  $\rightarrow \Delta_{\text{mel}} H_m < 0$ , le mélange se fait avec dégagement de chaleur.

4) On souhaite tracer l'allure du diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme (à 25°C) du système chloroforme (1) - acétone (2).

4-a) Dédurre de la **fig. 3**, s'il doit apparaître dans ce tracé un maximum ou un minimum de pression (noté **Az**). Justifier la réponse.

Écart négatif par rapport à la loi de Raoult  $\rightarrow$  azéotrope négative  $\rightarrow$  minimum de pression

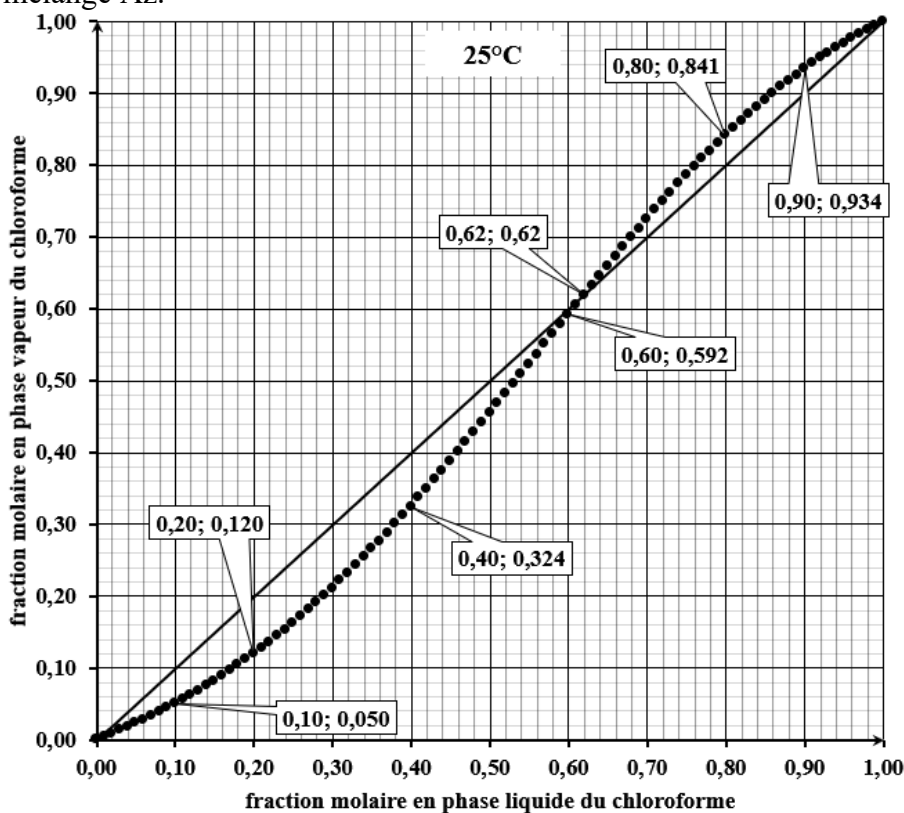
4-b) Citer trois propriétés du mélange liquide dont le point représentatif est situé en **Az**.

Le mélange bout à une température constante. Il se comporte comme un corps pur.

La vapeur émise à l'équilibre a la même composition que le liquide  $(x_1)_{\text{Az}} = (y_1)_{\text{Az}}$

La fraction molaire de l'azéotrope varie avec un changement de pression et/ou la température.

4-c) En se basant sur le graphique ci-dessous, déterminer les coordonnées  $(x_{\text{Az}}, y_{\text{Az}})$  du point représentatif du mélange **Az**.



**Fig. 4 : fractions molaires de la phase vapeur en fonction des fractions molaires en phase liquide**

Il suffit de tracer la droite  $x=y$  et l'intersection avec la courbe donne les coordonnées de l'azéotrope.  
 $x_1 = y_1 = 0,62$

4-d) En utilisant les figures 3 et 4 et éventuellement quelques résultats obtenus précédemment, tracer le plus précisément possible l'allure du diagramme binaire isotherme (à  $\theta = 25^\circ\text{C}$ ).

4-e) Indiquer la nature des différentes phases présentes dans tous les domaines.

De la figure 3

$$p_1^\sigma = 194,65 \text{ mmHg}$$

$$p_2^\sigma = 229,89 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,10 \rightarrow p = 205,49+10,81 = 2016,3 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,20 \rightarrow p = 178,91+24,30 = 203,21 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,40 \rightarrow p = 123,29+59,18 = 182,47 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,60 \rightarrow p = 102,82+70,92 = 173,74 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,62 \rightarrow p = 107,52+66,14 = 173,66 \text{ mmHg}$$

$$\rightarrow x_1=0,80 \rightarrow p = 150,57+28,46 = 179,03 \text{ mmHg}$$

De la figure 4 :

(Courbe de bulle)  $x_1 = 0,1 \rightarrow$  (courbe de rosée)  $y_1 = 0,05$

(Courbe de bulle)  $x_1 = 0,2 \rightarrow$  (courbe de bulle)  $y_1 = 0,12$

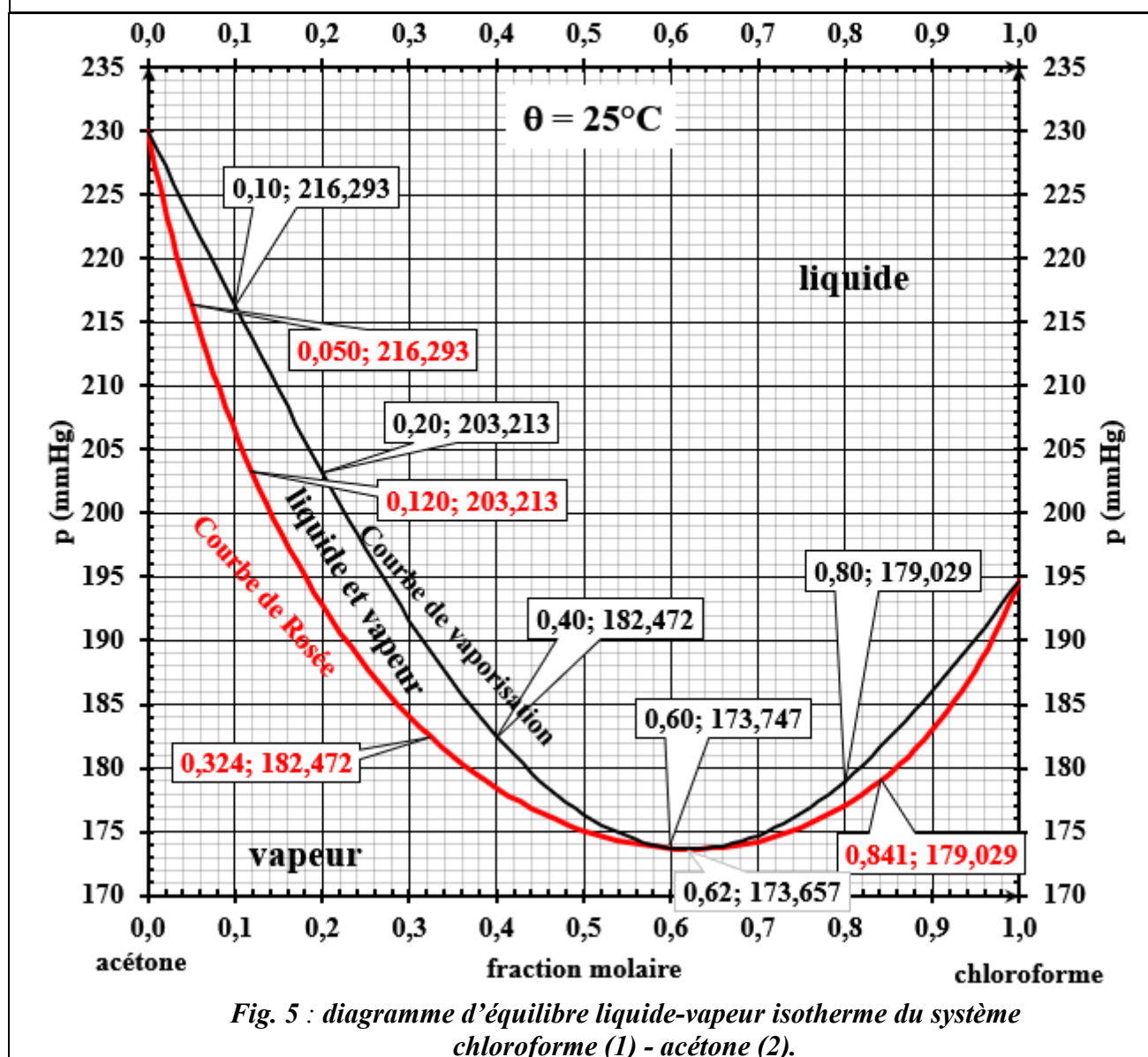


Fig. 5 : diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme du système chloroforme (1) - acétone (2).

FIN DE L'ÉPREUVE

Page vide

Page vide