Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2019, filière MP

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie I : généralités sur le potentiel chimique
- Partie II : exemples de systèmes à composition variable
- Partie III : extraction liquide-liquide
- Partie IV : extraction de l'uranium d'une solution phosphorique

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2019/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

• On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.

• Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.

• Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Les différentes parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.

• *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé ou un oubli, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

EXEMPLES D'EXTRACTION DE CERTAINS COMPOSÉS D'UN MÉLANGE

En génie chimique, la séparation des constituants d'un mélange est l'une des taches importantes à réaliser. Pour cela, on peut utiliser des méthodes physiques ou chimiques. L'extraction liquide-liquide est, après la distillation, le procédé de séparation le plus employé dans les industries : chimique, nucléaire (sels de pureté exceptionnelle), para chimiques (pharmacie, biotechnologie, agroalimentaire), etc....

I Généralités sur le potentiel chimique (barème : 20% de la note globale)

Pour décrire l'état thermodynamique d'un système, on utilise les grandeurs :

— Variables d'état : pression P, température T, volume V, quantité de matière n, entropie S, etc. ;

— Grandeurs énergétiques ou fonction d'état : énergie interne U, enthalpie $H = U + PV$, enthalpie libre $G = H - TS$.

Dans toute la suite, on considère des systèmes thermodynamiques ne mettant en jeu que les forces de pression.

Données : T(en K) = 273+t ($^\circ$C) ; $P^\circ = 1bar \approx 10^5 Pa$; $R = 8,32SI$: constante des gaz parfaits.

I.1. Définitions et généralités

I.1.1. Parmi les variables n, P, V, T et S, indiquer les variables extensives et les variables intensives.

I.1.2. Soit F une fonction d'état (par exemple : U, H, ...) et soit $\Delta F_{12} = F_2 - F_1$, sa variation entre deux états 1 et 2. Est-il vrai que sa variation, ΔF_{12}, est la même que la transformation subie soit réversible ou non ? Justifier votre réponse.

I.1.3. Qu'appelle-t-on phase ? Donner un exemple de système polyphasique.

Lors d'une évolution élémentaire d'un système thermodynamique, et à partir des deux principes de la thermodynamique, on a l'identité thermodynamique $dU(V,S) = -P.dV + T.dS$ qui donne la variation élémentaire de son énergie interne.

I.1.4. Exprimer, aussi, dU en fonction du travail δWet de la chaleur δQ élémentaires reçus.

I.1.5. Déterminer l'expression différentielle de la variation de l'enthalpie libre $dG(T,P)$.

I.2. On considère une évolution d'un système fermé formé de n moles d'un gaz parfait noté A.

I.2.1. A température constante, déterminer l'expression de l'enthalpie libre de ce gaz $G(T,P,n)$, en faisant apparaitre $G(T,P^\circ,n)$ correspondant à la pression $P = P^\circ$ appelée pression standard.

Dans toute la suite, lorsque $P = P^\circ = 1bar$, on notera une grandeur correspondante F quelconque par $F^\circ(P = P^\circ, ...)$: par exemple H°, S°, etc....

I.2.2. En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire $g_A(T,P)$ du gaz A ; cette grandeur est aussi appelée son potentiel chimique, et notée $\mu_A(T,P)$.

I.3. On considère un mélange idéal formé des gaz parfaits A_1, A_2, ..., A_i, ... ; et on note n_i la quantité de matière de $A_{i,1\leq i\leq p}$, et $n = \sum_{i=1}^{p} n_i$ le nombre de moles total. Le potentiel chimique du constituant A_i, ou son enthalpie libre molaire partielle, est défini par $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,P,n_{j\neq i}}$. En général la composition du système peut varier et l'on a : $G(T,P,...,n_i,...) = \sum_{i=1}^{p} G_i = \sum_{i=1}^{p} n_i.\mu_i(T,P,...,n_i,...)$.

I.3.1. Que signifie l'hypothèse mélange idéal de gaz parfaits ?

I.3.2. Déterminer les grandeurs : $\frac{\partial \mu_i}{\partial T})_{P,n_i}$, $\frac{\partial \mu_i}{\partial P})_{T,n_i}$ et $\frac{\partial \mu_i}{\partial P_i})_{T,n_i}$, où P_i est la pression partielle de A_i.

I.3.3. Montrer que le potentiel chimique du constituant A_i est donné par $\mu_i = \mu_i^{\circ}(T) + R.T.ln(a_{A_i})$ et expliciter l'activité a_{A_i} de A_i en faisant apparaitre sa fraction molaire x_i.

I.3.4. Justifier que pour un corps A en phase condensée (solide ou liquide), on puisse poser : $\frac{\partial \mu_A}{\partial P})_T \approx 0$, et donner des ordres de grandeurs dans le cas de l'eau.

Dans le cas des solutions diluées, le potentiel chimique du soluté A_i peut s'écrire sous la forme : $\mu_i(T,[A_i]) = \mu_i^{\circ}(T) + R.T.ln\frac{[A_i]}{[A_i]^{\circ}}$, où $[A_i]$ est la concentration du soluté A_i et $[A_i]^{\circ}$ est la concentration standard prise égale à $1mol.L^{-1}$.

II Exemples de systèmes à composition variable

II.1. Systèmes pouvant être le siège de réactions chimiques ou de changements d'état physique.
Soit un système fermé, de constitution variable, formé de n_1 moles de A_1 et n_2 moles de A_2.

II.1.1. Qu'appelle-t-on système fermé ?

II.1.2. Donner l'expression de $dG(T,P,n_1,n_2)$.

II.1.3. L'évolution spontanée du système est donnée par l'inégalité $dG \leq 0$.
Explicitez cette inégalité pour une évolution isotherme et isobare ?

II.1.4. En déduire, alors, la relation vérifiée par les potentiels chimiques à l'équilibre.

II.2. Cas d'un corps pur sous deux phases, par exemple la fusion de la glace : $H_2O_s \rightleftarrows H_2O_l$.
On donne, à P=P°=1 bar, les potentiels chimiques des deux phases en $kJ.mol^{-1}$:
$\mu_{e,s}(T) = -291,8 - 0,0432.T$ et $\mu_{e,l}(T) = -285,8 - 0,0652.T$.

II.2.1. Donner l'allure du graphe $P(T)$ de l'eau pure sous les états solide et liquide, et y situer l'équilibre $H_2O_s \rightleftarrows H_2O_l$, .

II.2.2. Déterminer la température de fusion de la glace T_f.

II.2.3. Déterminer la chaleur latente molaire de fusion L_f.

II.2.4. Établir la relation de Gibbs-Helmoltz $\frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial T})_{P,n_j} = -\frac{h_i}{T^2}$ où h_i est l'enthalpie molaire de A_i.

II.2.5. Pour une eau salée, contenant $NaCl$, on admettra que le potentiel chimique de l'eau peut s'écrire $\mu_{e,l} = \mu_{e,l}^{\circ} + RT.ln(x_{e,l})$, où $x_{e,l}$ est la fraction molaire de l'eau (l : liquide).
Établir l'expression $\frac{dln(x_{e,l})}{dT} = \frac{L_f}{R.T^2}$; L_f sera supposée constante.

II.2.6. En déduire la température de fusion T_f' de la glace (eau solide) en équilibre avec une eau salée de fraction molaire en eau $x_{e,l} = 0,989$. Donner une application pratique de cet exemple.

III Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une entité chimique d'un solvant dont elle est difficilement séparable, à un autre dont elle sera isolable. Les deux solvants sont non miscibles : ils ne se mélangent pas ; en général il s'agit de l'eau noté aq et un solvant organique noté og. Dans toute la suite, on supposera les solutions diluées.

III.1. Généralités

On donne les numéros atomiques : $H(Z=1)$, $C(Z=6)$, $O(Z=8)$ et $Cl(Z=17)$.

III.1.1. Donner la géométrie prévue par Gillespie pour la molécule d'eau.

III.1.2. Quelles sont les deux grandeurs physiques fondamentales de l'eau comme solvant (aq) ? Quels sont leurs effets sur les solutés ?

III.1.3. Donner la géométrie prévue par Gillespie pour la molécule CCl_4.

III.1.4. Le solvant organique (og) tétrachlorure de carbone CCl_4 est dit aprotique et apolaire, expliquer la signification de ces deux propriétés ; on justifiera les réponses.

III.2. Partage et distribution d'un soluté entre deux solvants

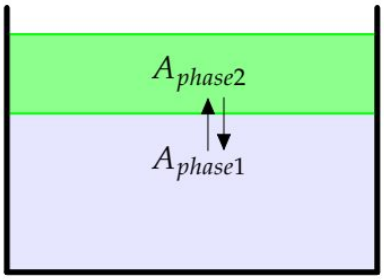


Figure 1 – Répartition d'un soluté entre deux solvants (ou phases)

À T, P constantes, on considère l'équilibre $A_{aq} \rightleftharpoons A_{og}$: $K(T) = \frac{[A]_{og}}{[A]_{aq}}$.

Donner l'expression de la constante de partage $K(T)$ en fonction des potentiels chimiques standards $\mu^\circ_{A_{aq}}(T)$ et $\mu^\circ_{A_{og}}(T)$ de A dans les deux phases respectivement aqueuse et organique.

Lorsque le corps A peut exister sous plusieurs formes dans chacune des phases, on introduit le coefficient de distribution $D_A = \frac{[A]_{tot,og}}{[A]_{tot,aq}}$ égal au rapport des concentrations de A sous toutes ses formes dans chacune des phases. Le rendement d'une extraction est $R_{A,og} = 100.\frac{n_{A,tot,og}}{n_{A,tot,og}+n_{A,tot,aq}}$: en %, $n_{A,tot,og}$ et $n_{A,tot,aq}$ sont les quantités de matière totales de A.

III.3. Influence des volumes des phases sur une extraction liquide-liquide

Considérons l'exemple de l'extraction de l'acétanilide, notée A, d'une solution aqueuse (aq) de volume V_{aq} par ajout d'un volume V_{og} d'ether (og). Le coefficient de distribution est $D = 3$.

Exprimer R en fonction de V_{aq}, V_{og} et D. Recopier et compléter le tableau suivant, en déterminant le rendement $R(\frac{V_{og}}{V_{aq}})$.

Rapport des volumes $\frac{V_{og}}{V_{aq}}$	0,1	1	10
Rendement (en %)			

III.4. Exemple : extraction liquide-liquide de la glycine H_2N-CH_2-COOH

la glycine est un acide aminé (constituant des protéines) comportant à la fois une fonction amine et une fonction acide carboxylique.

III.4.1. Justifier qu'on qualifie une solution de glycine d'ampholyte et donner les couples acido-basiques envisageables.

En solution aqueuse, on a une réaction acido-basique intramoléculaire :
$H_2N-CH_2-COOH_{aq} \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COO^-_{aq} : K_z = 10^4 \gg 1.$

L'entité $H_3N^+-CH_2-COO^-$ est appelée zwitterion, et on la notera par $BH^\pm$; cette entité est caractérisée par les constantes d'acidités $pK_{a1}(\mathrm{BH_2^+}/BH^\pm) = 2,34$ et $pK_{a2}(BH^\pm/B^-) = 9,60$. L'entité neutre H_2N-CH_2-COOH sera notée BH^0.

III.4.2. Donner les formules semi-développées des espèces notées $\mathrm{BH_2^+}$ et B^-, et tracer le diagramme de prédominance.

III.4.3. On considère une solution aqueuse de glycine de concentration $c_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$. Déterminer, avec justification, le pH de la solution.

À un volume $V_{aq} = 100mL$ de cette solution aqueuse, on ajoute un volume $V_{og} = 50mL$ d'un solvant organique pour lequel la constante de partage est K et on admet que seule la forme neutre de la glycine y est soluble. On étudie la solubilité de la glycine dans ce solvant lorsqu'on varie le pH.

III.4.4. Exprimer le coefficient de distribution D en fonction du pH.

III.4.5. Donner l'allure du graphe $D(pH)$ et en déduire pour quel $pH = pH_0$, le rendement de l'extraction est maximal.

IV Extraction de l'uranium d'une solution phosphorique

IV.1. Propriétés de l'uranium en solution aqueuse.

On s'intéresse au diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium établi, en solution diluée, pour une concentration d'uranium dissous $c_{tot,U} = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$. Les espèces prises en considération sont : U^{3+}_{aq}, U^{4+}_{aq}, UOH^{3+}_{aq}, $U(OH)_{4,aq}$, $\mathrm{UO}^{2+}_{2,aq}$,$UO_2(OH)_{2,aq}$, et $UO_2(OH)^-_{3,aq}$. On utilise la convention que sur la frontière entre deux espèces solubles, leurs concentrations sont égales.

IV.1.1. D'après la règle de Klechkowski, la configuration électronique de l'uranium serait : $_{92}\mathrm{U} = [_{86}\mathrm{Rn}]7s^x4f^y$, où $_{86}$Rn est le gaz rare le plus proche. Déterminer les nombres x et y et justifier pourquoi l'uranium est fréquemment rencontré au nombre d'oxydation $+VI$.

IV.1.2. Recopier le tableau suivant et indiquer pour chacune des espèces de l'élément U le nombre d'oxydation et la lettre correspondante de A à G dans le diagramme E-pH de la figure 2.
On donne : $\frac{R.T}{F}.ln(10) = 0,06V, F = 96500C$

Espèce	U^{3+}_{aq}	U^{4+}_{aq}	UOH^{3+}_{aq}	$\mathrm{UO}^{2+}_{2,aq}$	$UO_2(OH)_{2,aq}$	$UO_2(OH)^-_{3,aq}$	$U(OH)_{4,aq}$
Nombre d'oxydation							
Lettre d'identification							

IV.1.3. Donner la pente du segment de droite séparant les domaines des espèces B et E.

Les espèces cationiques de l'uranium sont hydrolysées au contact de l'eau pour former des complexes, par exemple pour l'ion uranyle UO_2^{2+} :

$$UO^{2+}_{2,aq} + 4H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)_{2,aq} + 2H_3O^+ : K_1 = 10^{-10,3}$$
$$UO^{2+}_{2,aq} + 6H_2O \rightleftharpoons UO_2(OH)^-_{3,aq} + 3H_3O^+ : K_2 = 10^{-19,2}$$

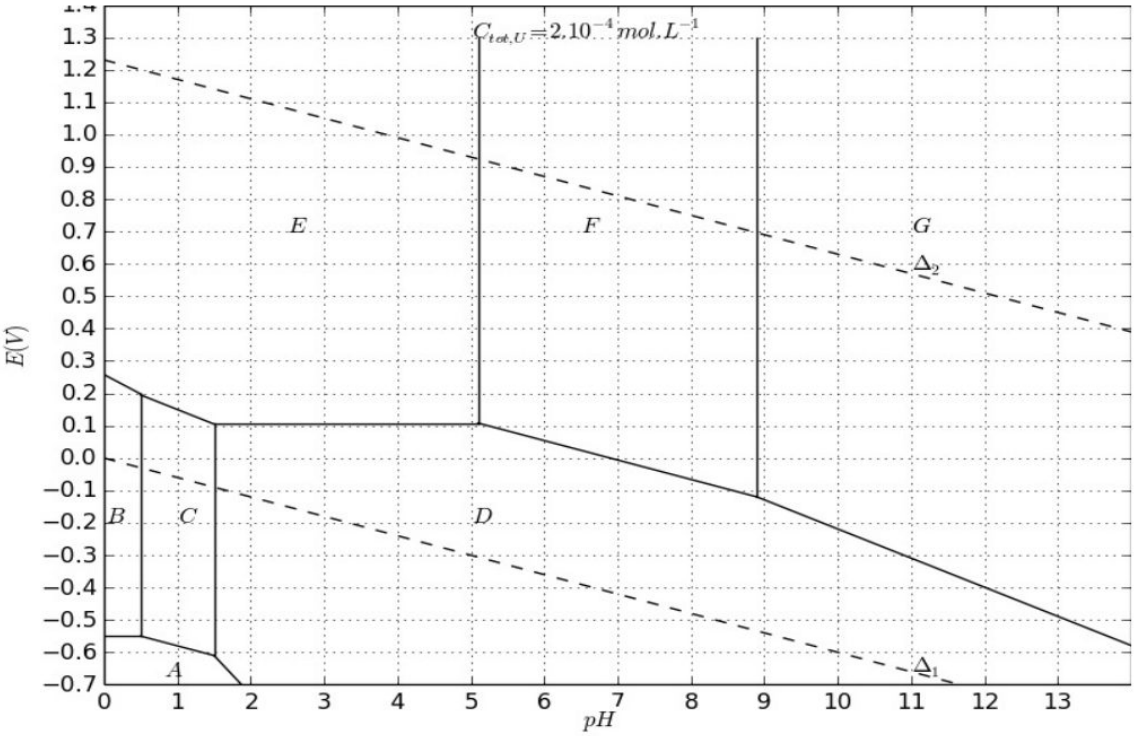


Figure 2 – Diagramme potentiel-pH simplifié de l'uranium

IV.1.4. Déterminer, par calcul, à quel pH se situent les frontières séparant les espèces correspondant aux lettres E et F, puis F et G.

IV.1.5. Écrire les demi-réactions des couples redox correspondant aux droites Δ_1 et Δ_2 du diagramme E-pH. Conclure sur la nature des espèces thermodynamiquement stables de l'uranium en milieu aqueux aéré. On donne $E^\circ(O_{2,g}/H_2O) = 1,23V$ et $E^\circ(H_2O/H_{2,g}) = 0,00V$.

IV.2. Extraction de l'uranium des solutions d'acide phosphorique.

L'uranium peut être obtenu à partir de sources non conventionnelles comme les phosphates; ainsi on estime que les phosphates marocains [1] disposent de la plus grande réserve mondiale, la quantité d'uranium disponible serait de $6,9Mt$ [2].

On se propose d'étudier l'extraction par un solvant organique adéquat de l'uranium présent, à la concentration de $c_{0,U} = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$, dans une solution aqueuse industrielle d'acide phosphorique.

IV.2.1. Sachant que les volumes des deux phases en présence sont égaux et qu'après une extraction la concentration de l'uranium dans la solution aqueuse est $c_{1,U} = 6.10^{-5} mol.L^{-1}$.
Calculer le rendement d'extraction.

IV.2.2. On veut améliorer le rendement de l'extraction en effectuant des extractions successives.
Déterminer le nombre n d'extractions successives à réaliser pour que 99 % de l'uranium soit récupéré.

IV.2.3. Soient V_{og} et V_{aq} les volumes respectifs du solvant et de la phase aqueuse utilisés. Calculer le rapport $\dfrac{V_{og}}{V_{aq}}$ pour que dès la première extraction le rendement soit égal à 99%. Commenter.

1. S. Gabriel *et al.* A critical assessment of global uranium resources, including uranium in phosphate rocks, and the possible impact of uranium shortages on nuclear power fleets. Annals of Nuclear Energy 58 (2013) 213–220

2. M. Ragheb *et al.* Proceedings of the 1st International Nuclear and Renewable Energy Conference, Amman, Jordan, March 21-24, 2010.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Réactions acide-base
- Diagrammes potentiel-pH
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions de complexation

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/cnc/mp