Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2019, filière PSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie I : généralités sur le potentiel chimique
- Partie II : extraction liquide-liquide
- Partie III : autour de l'acide salicylique
- Partie IV : étude d'un diagramme binaire solide-liquide

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années : prepahelp.com/annales/cnc/psi/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 ;

• Le barème de l'épreuve : 20% de la note sera attribué à la partie I, et 80% au reste de cette épreuve.

• *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, 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)...

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

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. On note par $R = 8,32SI$ la 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, où $1 \leq i \leq p$, et $n = \sum_{i=1}^{p} n_i$ est 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 fonction de sa fraction molaire x_i.

I.3.4. Justifier que pour les phases condensées (A_i : solide, liquide), on puisse poser : $\frac{\partial \mu_i}{\partial P})_{T,n_i} \approx 0$. On pourra raisonner sur l'exemple de l'eau.

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

I.4. 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.

I.4.1. Qu'appelle-t-on système fermé ?

I.4.2. Donner l'expression de $dG(T,P,n_1,n_2)$.

I.4.3. L'évolution spontanée du système est donnée par l'inégalité $dG \leq 0$.
Explicitez cette inégalité pour une évolution isotherme et isobare ?

I.4.4. En déduire, alors, la relation vérifiée par les potentiels chimiques à l'équilibre.

II 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, qu'on notera aq, et un solvant organique qu'on notera og. On supposera les solutions diluées.

II.1. Partage et distribution d'un soluté entre deux solvants

A 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 $\mu_{A_{aq}}^{\circ}(T)$ et $\mu_{A_{og}}^{\circ}(T)$ de A.

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 $R_{A,og}(\%) = 100.\frac{n_{A,tot,og}}{n_{A,tot,og}+n_{A,tot,aq}}$, où $n_{A,tot,og}$ et $n_{A,tot,aq}$ sont les quantités de matière totales de A.

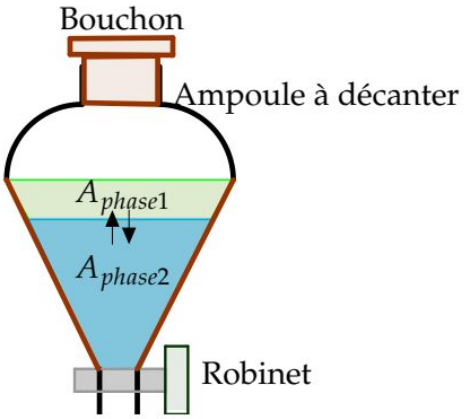


Figure 1 – Ampoule à décanter : répartition d'un soluté entre deux solvants

II.2. Extractions successives ou extraction en une seule fois ?

Considérons une solution aqueuse de volume V_{aq} et de concentration initiale en A : $[A]_{aq,0}$. On fait des extractions successives, en ajoutant à chaque fois à la solution aqueuse résiduelle, le volume de solvant extractant V_{og} et, après équilibre, on récupère la nouvelle phase aqueuse de volume $V_{aq,k} = V_{aq}$. On note par D le coefficient de distribution.

II.2.1. Pour la première fois, on ajoute le volume V_{og} à la solution aqueuse initiale, on agite et on sépare les deux phases. Exprimer $[A]_{aq,1}$ la nouvelle concentration de A en fonction de V_{aq}, V_{og}, $[A]_{aq,0}$ et D.

II.2.2. On refait la même expérience et après le deuxième ajout de V_{og} au volume V_{aq}, exprimer $[A]_{aq,2}$ la nouvelle concentration de A.

II.2.3. Après le n^{ieme} ajout de V_{og} , exprimer $[A]_{aq,n}$ la nouvelle concentration de A.

II.2.4. On se propose de déterminer le nombre n d'extractions successives à réaliser pour avoir un rendement total $R = 99\%$, avec $V_{og} = V_{aq}$. Déterminez n pour les deux cas $D = 1$ et $D = 10$.

II.2.5. Si on avait mélangé en une seule fois le volume de solution aqueuse V_{aq} avec le volume total de solvant organique :$n.V_{og}$ où n a été déterminé ci-dessus, quel aurait été le rendement R' pour les deux cas $D = 1$ et $D = 10$? Quel(s) Commentaire(s) peut-on faire ?

II.3. Exemple d'extraction liquide-liquide du diiode

Données à $T = 298K$, température de travail :

Couple oxred	$I_{2,s}/I^-$	$I_{2,aq}/I^-$	$S_4O^{2-}_{6,aq}/S_2O^{2-}_{3,aq}$
Potentiel standard (E° en V)	0,535	0,621	0,080

II.3.1. Dans une fiole contenant un volume d'eau $V_{aq} = 100mL$, on met une masse $m_{I_{2,s}} = 0,33g$ de diiode solide. On donne $M(I) = 127g.mol^{-1}$. Montrer que cette solution est saturée.

On ajoute à cette solution saturée un volume $V_{og} = 10mL$ de tétrachlorure de carbone CCl_4 (og) et on constate que le précipité a disparu. On remet le tout dans une ampoule à décanter et après agitation, on laisse reposer.

II.3.2. Expliquer comment procède-t-on pour récupérer la phase aqueuse de l'ampoule à décanter (voir figure 1) ; on donne les masses volumiques en $g.cm^{-3}$: $\rho_{aq} = 1$ et $\rho_{og} = 1,59$.

On réduit $V'_{aq} = 10mL$ de la phase aqueuse $I_{2,aq}$ par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C = 2,00.10^{-3}mol.L^{-1}$; l'équivalence est observée pour $V_{eq} = 13,6mL$.

II.3.3. Écrire la réaction de ce dosage, et déterminer $[I_2]_{aq}$.

II.3.4. Déterminer la valeur de la constante de partage $K(298)$.

II.3.5. Interpréter la différence de dissolution du diiode dans l'eau et dans le CCl_4.

III Autour de l'acide salicylique

L'acide salicylique $C_7H_6O_3$, noté dans la suite HA, a pour masse molaire $138g.mol^{-1}$ et sa constante d'acidité est $K_a = 10^{-3}$. Dans une fiole, on dissout une masse $m_{0,AH} = 10,7mg$ dans un volume $v_{aq} = 100,0mL$ d'eau distillée (aq). On ajoute un volume $v_{og} = 20mL$ de toluène (og), solvant non miscible à l'eau. Après agitation, on laisse reposer, puis on sépare les deux phases.

III.1. Dosage d'une solution d'acide salicylique de concentration c_a.

On dose un volume $v_a = 100mL$, de la solution aqueuse de HA de concentration c_a, par une solution de NaOH de concentration $c_b = 10^{-2}mol.l^{-1}$, mise dans une burette. On suit le dosage en mesurant la conductivité du milieu en fonction du volume de la base versé : $\sigma(v_\mathbf{b})$.

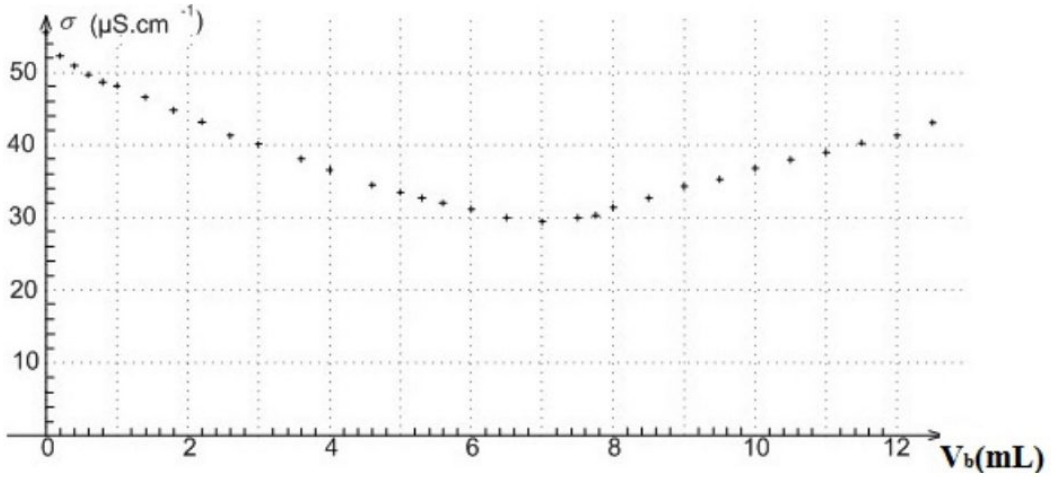


Figure 2 – Dosage de la solution d'acide salicylique par une solution de soude : $\sigma(v_b)$

III.1.1. Écrire la réaction du dosage de cet acide faible par la soude et dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

III.1.2. Interpréter les variations de la conductivité après l'équivalence.

III.1.3. Déterminer la concentration de l'acide c_a.

III.1.4. Déterminer le pH de la solution acide avant le dosage.

III.1.5. Déterminer la masse d'acide $m_{AH_{aq}}$, ainsi, dosée. Commenter.

III.2. Extraction de l'acide salicylique dans le toluène

L'extraction de l'acide salicylique HA dans le toluène est caractérisée par l'équilibre :

$$(1) : HA_{aq} \rightleftharpoons HA_{og} : K_1 = \frac{[HA]_{og}}{[HA]_{aq}}.$$

On admet que dans le toluène l'acide salicylique ne manifeste pas de caractère acide, mais il peut s'y dimériser selon l'équilibre (2 monomères $\rightleftharpoons$ dimère) :

$$(2) : 2HA_{og} \rightleftharpoons H_2A_{2,og} : K_2$$

Pour simplifier, on note $[HA]_{aq} = c_a$,$[HA]_{og} = c_m$ et $[H_2A_2]_{og} = c_d$.

III.2.1. Exprimer K_2 en fonction de c_m et c_d

III.2.2. Exprimer la concentration totale d'acide salicylique dans le toluène c_t en fonction de c_m et c_d.

III.2.3. Établir la relation $y(c_a) = \frac{c_t}{c_a} = a.c_a + b$, où a et b sont deux constantes à exprimer en fonction de K_1 et K_2.

III.2.4. A $t = 22°C$, la figure suivante donne l'allure du graphe $y(c_a)$.

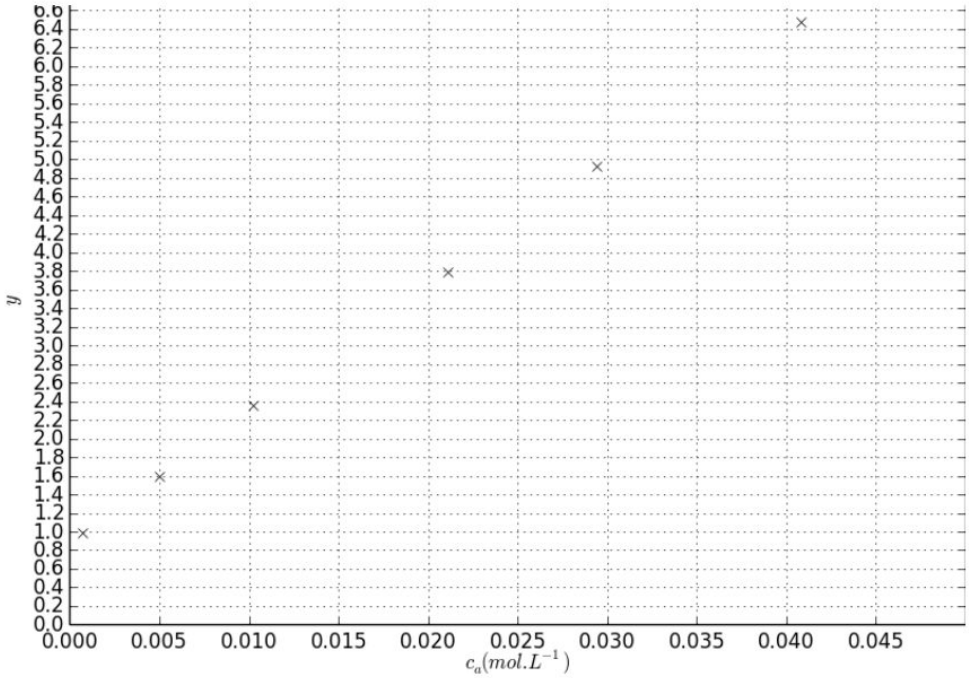


Figure 3 – Graphe $y(c_a)$

Déterminer les valeurs de K_1 et K_2 en expliquant votre raisonnement.

III.2.5. Proposer un protocole expérimental (principales étapes) permettant d'obtenir les valeurs de c_a et c_t nécessaires à l'obtention du graphe $y(c_a)$.

III.3. Synthèse de l'aspirine, ou acide acétylsalicylique, à partir de l'acide salicylique

En médecine, l'usage de l'acide acétylsalicylique a remplacé celui de l'acide salicylique qui présente des effets secondaires. La formule semi développée de l'acide salicylique est donnée en figure 4 : il possède une fonction acide carboxylique et une fonction alcool.

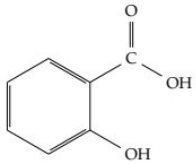


Figure 4 – Formule semi-développée de l'acide salicylique

III.3.1. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoique CH_3COOH.

III.3.2. L'acide salicylique possède une fonction alcool et peut être noté $R - OH$; il peut subir une estérification par CH_3COOH.

Donner la formule semi-développée de l'ester ainsi obtenu, et qui est l'aspirine.

IV Étude d'un diagramme binaire solide-liquide

Données relatives à l'argent et à l'or :
Masses molaires en $g.mol^{-1}$: $M_{Ag} = 107,9$, $M_{Au} = 197,0$.
Masses volumiques en $g.cm^{-3}$: $\rho_{Ag} = 10,5$, $\rho_{Au} = 19,5$.

IV.1. L'argent $^{108}_{47}$Ag et l'or $^{197}_{79}$Au cristallisent dans une structure cubique à face centrée (CFC).
A partir des données, proposez un argument justifiant le fait que l'or et l'argent donnent plutôt un alliage de substitution que d'insertion.

L'argent et l'or sont miscibles en toutes proportions à l'état solide et forment un alliage de substitution $Au_{1-x}Ag_x$; on admet que ce mélange est idéal. Le diagramme binaire solide-liquide ci-dessous donne la température $t(en°C)$ en fonction du pourcentage massique en argent.

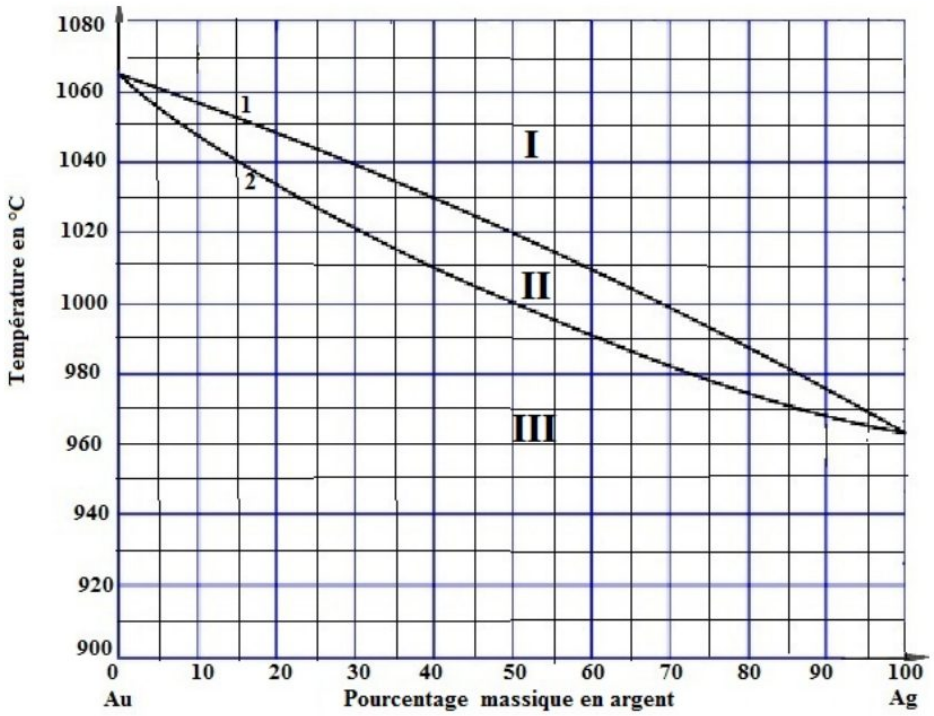


Figure 5 – Binaire solide-liquide or-argent

IV.2. Donnez la signification des courbes 1 et 2, des régions I, II et III ; et déterminer les températures de fusion des deux métaux $t_{f,Au}$ et $t_{f,Ag}$.

IV.3. Un bijou a une masse volumique $\rho = 17,8 g.cm^{-3}$. Montrer qu'il ne s'agit pas d'or pur ; proposez un protocole expérimental simple (une méthode) permettant de déterminer sa masse volumique à l'aide d'un matériel disponible au laboratoire de travaux pratiques de chimie.

IV.4. Il s'agit d'un alliage $Au_{1-x}Ag_x$. Déterminer x. On admet qu'on a conservation des volumes.

IV.5. Un bijou est dit de N carats, lorsqu'une masse de 24 g de ce bijou contient N grammes d'or.
Déterminer le nombre N_x de carats pour ce bijou de formule $Au_{1-x}Ag_x$.

IV.6. On porte un bijou de 18 carats de masse $m_{s,0} = 9g$ de $t_1 = 25°C$ à $t_2 = 1040°C$. A l'aide du graphe, à reproduire sur votre copie, décrire et expliquer clairement ce qui se passe.

IV.7. Déterminer la masse $m_{s,1}$ du solide obtenu et sa teneur massique en or. Serait-il possible d'augmenter la teneur en or ? Expliquer.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Réactions acide-base

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/psi