Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2019, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie I : généralités sur le potentiel chimique
- Partie II : systèmes siège de réactions chimiques ou de changements d'état physique
- Partie III : extraction liquide-liquide
- Partie IV : séparation par précipitation de sulfures métalliques

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années : prepahelp.com/annales/cnc/tsi/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), 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(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 $\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i})_{T,P,n_{j\neq i}}$ et l'on a : $G(T,P,...,n_i,...) = \sum_{i=1}^{p} G_i = \sum_{i=1}^{p} n_i.\mu_i$.

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

I.3.2. Dans le cas général, la composition du système peut varier. Donner, alors, l'expression de la variation de l'enthalpie libre $dG(T,P,...,n_i,..)$

I.3.3. Établir la relation de Gibbs-Duhem donnant $\sum_{i=1}^{p} n_i.d\mu_i$.

I.3.4. On montre que le potentiel chimique du constituant A_i peut s'écrire $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + R.T.ln(a_{A_i})$. Expliciter l'activité a_{A_i} de A_i en faisant apparaitre sa fraction molaire x_i.

I.3.5. 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 Systèmes siège de réactions chimiques ou de changements d'état physique

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. Exemple d'une transformation chimique

A $25°C$, on étudie l'équilibre entre deux isomères du butane notés A_1 et A_2 supposés être des gaz parfaits : $A_{1,g} \rightleftharpoons A_{2,g}$. On part d'une mole de $A_{1,g}$ à T et P=1bar constantes.

II.2.1. Exprimer l'enthalpie libre du système $G(\xi)$ en fonction de l'avancement ξ de la réaction.

II.2.2. Que représente la grandeur $-\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P}$? quel est son intérêt ?

II.2.3. Déterminer à $25°C$ la grandeur $\Delta_r G^\circ$ et en déduire la valeur de l'avancement à l'équilibre : $\xi = \xi_e$. On donne en $kJ.mol^{-1}$: $\mu^\circ_{A_{1,g}} = -15,71$ et $\mu^\circ_{A_{2,g}} = -17,98$.

II.2.4. Tracer l'allure du graphe $G(\xi)$. Représenter sur ce graphe les grandeurs $\Delta_r G^\circ$ et la variation de l'enthalpie libre de ce système ΔG et préciser leur signe.

II.3. Exemple d'un changement d'état physique ; par exemple l'équilibre de fusion de la glace : $H_2O_s \rightleftarrows H_2O_l$. On donne, à P=$P^\circ$=1 bar, les potentiels chimiques des deux phases en $kJ.mol^{-1}$: $\mu_s(T) = -291,8 - 0,0432.T$ et $\mu_l(T) = -285,8 - 0,0652.T$.

II.3.1. Déterminer la variance de ce système. Interpréter ce résultat.

II.3.2. Déterminer la température de fusion de la glace T_f.

II.3.3. Déterminer la chaleur latente molaire de fusion L_f.

II.3.4. Déterminer la variation d'entropie de cette transformation $\Delta_{fus}S$. Commenter son signe.

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. On supposera les solutions diluées.

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

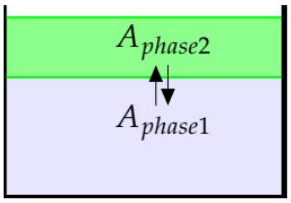


Figure 1 – Répartition d'un soluté entre deux solvants (ou phases)

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.2. On étudie l'extraction d'un acide faible, noté AH, d'une solution aqueuse (aq) par un solvant organique (og). On suppose que dans la phase organique, seule la forme AH peut exister. L'acidité du couple AH/A^- est caractérisée par pK_a et la constante de partage est notée K.

III.2.1. Donner le diagramme de prédominance en phase aqueuse en fonction du pH.

III.2.2. Exprimer le coefficient de distribution $D(pH)$ en fonction du pH du milieu.

III.2.3. Tracer l'allure asymptotique de son graphe. Commenter.

III.2.4. Application : l'acide benzoique de $pK_a = 4,7$ a une constante de partage $K = 15$ entre une solution aqueuse (aq) et le dichlorométhane (og). On se place dans le cas $V_{og} = V_{aq}$.

Déterminer l'expression du rendement en fonction du pH : $R(pH)$; tracer l'allure du graphe $R(pH)$.

III.3. Extraction 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.

III.3.1. 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.

III.3.2. 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.

III.3.3. Après le n^{ieme} ajout de V_{og} , exprimer $[A]_{aq,n}$ la nouvelle concentration de A.

III.3.4. 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 $D = 10$.

III.3.5. 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 (III.3.4), quel aurait été le rendement R' pour les deux cas $D = 1$ et $D = 10$? Commenter.

IV Séparation par précipitation de sulfures métalliques

Dans tout le problème, on travaille à la température constante $t = 25°C$.

IV.1. Préliminaire : solution de sulfure d'hydrogène dissous H_2S_d.

Grandeurs standards à $25°C$	enthalpie de formation $\Delta_f H°(J.mol^{-1})$	entropie $S°(J.mol^{-1}K^{-1})$
H_2S_d	-39700	121,3
H_2S_g	-20600	205,7

Dans tout le problème, on considère un courant gazeux de sulfure d'hydrogène H_2S_g qui arrive sous la pression constante $P = 1bar$, et barbote dans une solution aqueuse saturée.

On a l'équilibre $H_2S_g \rightleftharpoons H_2S_d : K(T)$

IV.1.1. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°(T = 298K)$ de cet équilibre.

IV.1.2. Déterminer la constante d'équilibre K, et en déduire la valeur de $[H_2S_d] = c$.

IV.1.3. Écrire les équilibres acido-basique correspondant à chacun des couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-}, caractérisés par les constantes d'acidité respectives : $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 13$.

Déterminer le pH de la solution saturée, sous $P_{H_2S_g} = 1bar$.

IV.1.4. Comment varierait la solubilité du sulfure d'hydrogène avec la température ? Justifier.

Un minerai susceptible de contenir les éléments métalliques suivants : Zn, Co, Ni et Mn est attaqué par une solution aqueuse. Après l'attaque, on suppose que tous les éléments métalliques sont passés en solution sous forme d'ions M^{2+}. Dans cette solution, on fait buller $P_{H_2S_g}$ sous 1 bar jusqu'à obtention d'une solution saturée. On donne les produits de solubilités des sulfures :

Sulfure	ZnS	CoS	NiS	MnS
$pK_s(25°C)$	23,8	20,4	18,5	9,6

IV.2. A l'obtention du sulfure d'un métal M, on a l' équilibre en solution : $MS_s \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} : K_s$

On note par $c_M = [M^{2+}]$ la concentration d'un ion métallique en solution.

Exprimer K_s en fonction de K_{a1}, K_{a2}, c, c_M et $h = [H_3O^+]$.

On considère que la totalité d'un ion métallique $[M^{2+}]$ d'une espèce a précipité sous forme de sulfure MS_s lorsque la concentration $[M^{2+}] \leq 10^{-5}mol.L^{-1}$, on étudie la possibilité de séparation des différents sulfures métalliques présents.

IV.3. Pour chacun des sulfures, déterminer le $pH = pH_p$ de précipitation de chacun des sulfures. On pourra présenter les résultats sous forme d'un tableau.

IV.4. Expliquer, avec justification, comment on peut séparer les différents sulfures métalliques à partir de la solution initiale où tous les ions étaient dissous.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI 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
- Réactions de dissolution et de précipitation

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/tsi