

Correction de l'épreuve de chimie filière TSI Concours CNC session 2019

EL FILALI SAID
LYDEX/BENQUERIR

EXEMPLES D'EXTRACTIONS DE CERTAINS COMPOSÉS D'UN MÉLANGE

I. Généralités sur le potentiel chimique

I.1 Définitions et généralités

I-1-1- Les grandeurs

- ▶ extensives : n , V et S .
- ▶ intensives : P et T .

I-1-2- Si F est une fonction d'état alors dF est une forme différentielle totale exacte et par conséquent sa variation ΔF ne dépend pas du chemin suivi.

I-1-3- On appelle phase un milieu dans lequel les paramètres varient d'une façon continue.

Exemple

Au point triple de l'eau, on a coexistence des trois phases : solide, liquide et gaz.

I-1-4- Le premier principe de la thermodynamique pour un système conservatif $E_m = cte$, s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

I-1-5- L'expression différentielle de la variation de l'enthalpie libre dG :

On a : $G = H - TS \implies dG = dH - SdT - TdS$ et comme $H = U + PV \implies dH = dU + PdV + VdP$ et puisque $dU = TdS - PdV$ alors :

$$dG = -SdT + VdP$$

I.2 Évolution d'un système fermé

I-2-1- L'expression de l'enthalpie libre :

On a : $dG = -SdT + VdP$ et comme le gaz est parfait alors : $V = \frac{nRT}{P}$ donc :

$$dG = nRT \frac{dP}{P} - SdT$$

Par intégration par rapport à P on obtient :

$$G(T, n, P) = nRT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) + cte(n, T)$$

Puisque pour $P = P^o$ on a : $G^o(n, T) = cte(n, T)$ alors :

$$G(n, T, P) = G^o(n, T) + nRT \ln \left(\frac{P}{P^o} \right)$$

I-2-2- L'enthalpie libre molaire :

Comme $g_A(T, P) = \mu_A(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$ alors :

$$g_A(T, P) = \mu_A(T, P) = \mu_A^o(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^o} \right)$$

I.3 Mélange idéal de gaz parfaits

I-3-1-

Définition

Mélange idéal

On appelle mélange idéal de gaz parfaits, un mélange où les interactions entre les particules du gaz sont nulles.

I-3-2- L'expression de la variation de l'enthalpie libre :

On a : $G = G(T, P, n) \implies dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$

Comme $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$ alors :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (E1)$$

I-3-3- Relation de Gibbs-Duhem :

On a : $G = \sum_i \mu_i n_i \implies dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (E2)$

(E1)=(E2) donc :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

I-3-4- L'expression du potentiel chimique du constituant A_i .

Puisque A_i est un gaz parfait alors : $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{P_i}{P^o}$ avec $P_i = x_i P_T = x_i P$ (x_i représente la fraction molaire du constituant A_i et $P_T = P$ la pression totale.)

Il en résulte que :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{x_i P}{P^o}$$

Par conséquent :

$$a_i(A_i) = \frac{x_i P}{P^o}$$

I-3-5- Pour la phase condensée : $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ et comme V_m varie peu avec la pression alors :

$$\left. \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} \right)_T = V_m \simeq 0$$

Pour l'eau :

$$\left. \frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} \right)_T = V_m = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \simeq 0$$

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

II.1 Système fermé

II-1-1-

Définition

On appelle système fermé un système qui n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ($n = cte$). *Système fermé*

II-1-2- L'expression de dG

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$$

II-1-3- Pour une évolution isotherme ($T = cte$) et isobare ($P = cte$) alors :

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \leq 0$$

Pour un système fermé :

$$n_1 + n_2 = cte \implies dn_1 = -dn_2$$

Donc :

$$dG_{T,P} = (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \leq 0$$

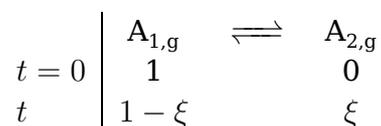
II-1-4- A l'équilibre $dG = 0$ donc

$$\mu_1 = \mu_2$$

Conclusion

L'équilibre entre les deux phases impose l'égalité des potentiels chimiques.

II.2 Exemple d'une transformation chimique



II-2-1- L'enthalpie libre du système :

$$G(\xi) = (1 - \xi)\mu_1 + \xi\mu_2$$

II-2-2- La grandeur $-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = -\Delta_r G^o = A^o$ représente l'affinité chimique standard de la réaction ; son intérêt réside dans la détermination du sens de l'évolution à partir de son signe.

II-2-3- Application numérique :

► La grandeur $\Delta_r G^o$:

$$\Delta_r G^o = \mu_2^o - \mu_1^o \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r G^o = -2,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

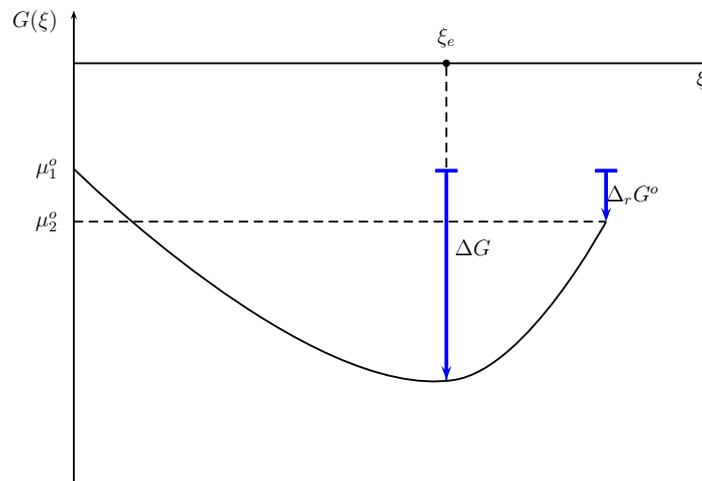
► L'avancement ξ_e :

A l'équilibre : $\mu_1 = \mu_2$ avec $P = 1 \text{ Bar}$ et :

$\mu_1 = \mu_1^o + RT \ln(1 - \xi_e)$ et $\mu_2 = \mu_2^o + RT \ln \xi_e$ ce qui donne :

$$\xi_e = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right)} \xrightarrow{\text{A.N}} \xi_e = 0,714$$

II-2-4- Tracé de l'allure du graphe :



Les signes de $\Delta_r G^o$ et ΔG sont négatifs.

II.3 Exemple de changement d'état

II-3-1- La variance :

$$V = 1$$

Système monovariant ; si on fixe la température alors la pression est imposée.

II-3-2- La température de fusion :

A l'équilibre $\mu_1 = \mu_2$ ce qui donne :

$$T_f = 273 \text{ K}$$

II-3-3- La chaleur latente molaire de fusion L_f :

$$L_f = 291,8 - 285,8 \implies L_f = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

II-3-4- Variation de l'entropie molaire :

$$\Delta_{fus}S = 0,0652 - 0,0432 \implies \Delta_{fus}S = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Remarque : On peut retrouver la valeur de $\Delta_{fus}S$ à partir de $\Delta_{fus}S = \frac{L_f}{T_f}$

III. Extraction liquide-liquide

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

On a : $A_{aq} \rightleftharpoons A_{og}$

Sachant que :

$$\triangleright \mu_{A,aq} = \mu_{A,aq}^o + RT \ln \frac{[A]_{aq}}{C^o}$$

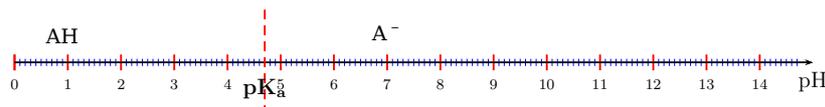
$$\triangleright \mu_{A,og} = \mu_{A,og}^o + RT \ln \frac{[A]_{og}}{C^o}$$

A l'équilibre $\mu_{A,aq} = \mu_{A,og}$ donc :

$$K(T) = \exp \left[\frac{\mu_{A,aq}^o - \mu_{A,og}^o}{RT} \right]$$

III.2 Extraction d'un acide faible

III-2-1- Diagramme de prédominance en phase aqueuse :



III-2-2- Le coefficient de distribution :

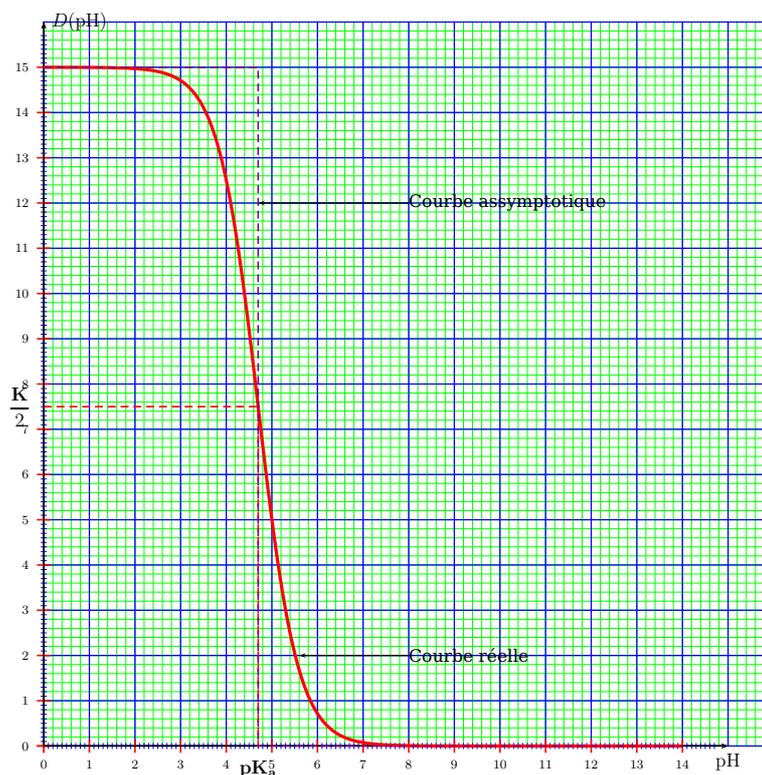
On a : $AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$ donc $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[AH]} \implies [A^-] = \frac{K_a[AH]}{[H^+]}$

Ainsi : $D = \frac{[AH]_{og}}{[AH]_{aq} + [A^-]} \implies D = \frac{K(T)}{1 + K_a \cdot 10^{-pH}}$

On remplace K_a par 10^{-pK_a} on obtient :

$$D = \frac{K(T)}{1 + 10^{pH - pK_a}}$$

III-2-3- Représentation graphique :



Commentaire

- Pour $\text{pH} < \text{pK}_a - 2$ on a $D = K$
- Pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 2$ on a $D = 0$

III-2-4- Application : L'expression du rendement pour l'acide benzoïque.

$$\text{On a : } R = 100 \frac{n_{A,tot,og}}{n_{A,tot,og} + n_{A,tot,aq}}$$

$$\text{Ainsi } D = \frac{[A]_{tot,og}}{[A]_{tot,aq}} = \frac{n_{A,tot,og}}{n_{A,tot,aq}} (V_{og} = V_{aq})$$

$$\text{par conséquent : } R = 100 \frac{1}{1 + \frac{1}{D}} \implies R = 100 \frac{D}{1 + D}$$

En remplaçant D par son expression trouvée en fonction du pH on obtient :

$$R = \frac{100K}{K + 1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}} \xrightarrow{\text{A.N}} R = \frac{1500}{16 + 10^{\text{pH} - 4,7}}$$

Représentation graphique :



III.3 Extraction successives ou extraction en une seule fois ?

III-3-1- L'expression de la nouvelle concentration $[A]_{aq,1}$:

La conservation de la quantité de matière donne :

$$n_o = n_1 + n_{og} \Rightarrow [A]_{o,aq} V_{aq} = [A]_{aq,1} V_{aq} + [A]_{og} V_{og}$$

$$\text{Il en résulte que : } [A]_{og} = ([A]_{o,aq} - [A]_{aq,1}) \frac{V_{aq}}{V_{og}}$$

$$\text{Comme } D = \frac{[A]_{og}}{[A]_{aq,1}} \Rightarrow D = \left(\frac{[A]_{o,aq}}{[A]_{aq,1}} - 1 \right) \frac{V_{aq}}{V_{og}}$$

Ce qui donne en fin :

$$[A]_{aq,1} = \frac{[A]_{o,aq}}{1 + D \frac{V_{og}}{V_{aq}}}$$

III-3-2- L'expression de la concentration $[A]_{aq,2}$:

Le même raisonnement donne :

$$[A]_{aq,2} = \frac{[A]_{1,aq}}{1 + D \frac{V_{og}}{V_{aq}}} \Rightarrow [A]_{aq,2} = \frac{[A]_{o,aq}}{\left(1 + D \frac{V_{og}}{V_{aq}}\right)^2}$$

III-3-3- L'expression de la concentration $[A]_{aq,n}$:

$$[A]_{aq,n} = \frac{[A]_{n-1,aq}}{1 + D \frac{V_{og}}{V_{aq}}} \Rightarrow [A]_{aq,n} = \frac{[A]_{o,aq}}{\left(1 + D \frac{V_{og}}{V_{aq}}\right)^n}$$

III-3-4- Détermination du nombre d'extractions n :

$$\text{On a : } R = 100 \frac{[A]_{og}}{[A]_{og} + [A]_{aq}} \Rightarrow R = 100 \frac{[A]_{o,aq} - [A]_{aq}}{[A]_{o,aq}}$$

Il en résulte que : $R = 100(1 - \frac{1}{(1+D)^n}) = 99 \implies (1+D)^n = 100$

Et donc :

$$n = \frac{\ln 100}{\ln(1+D)}$$

Application numérique :

► Si $D = 1$ on obtient :

$$n = 6,64 \implies n = 7$$

► Si $D = 10$ on obtient :

$$n = 1,92 \implies n = 2$$

III-3-5- Le nouveau rendement R' :

On a : $R' = 100 \frac{n_{A,og}}{n_{A,og} + n_{A,aq}} \implies R' = 100 \frac{[A]_{og} V_{og}}{[A]_{og} V_{og} + [A]_{aq} V_{aq}}$

Si on pose $x = \frac{[A]_{og} V_{og}}{V_{aq}}$ alors :

$$R' = 100 \frac{Dx}{1+Dx}$$

Application numérique :

► Si $D = 1$ et $x = 7$ on obtient :

$$R' = 86,6\% (< 99\%)$$

► Si $D = 10$ et $x = 2$ on obtient :

$$R' = 95\% (< 99\%)$$

Commentaire

Lorsque le coefficient de distribution est élevé l'extraction est efficace.

L'extraction est efficace si on fait des extractions successives par un même volume de solvant extractant

IV. Séparation par précipitation de sulfures métalliques

IV.1- Préliminaire

IV.1.1- La valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$:

On a : $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Et comme :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}_d) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}_g) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r H^\circ = -19100 \text{ J mol}^{-1}$$

Ainsi :

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{H}_2\text{S}_d) - S^\circ(\text{H}_2\text{S}_g) \xrightarrow{\text{A.N}} \Delta_r S^\circ = -84,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Il en résulte que :

$$\Delta_r G^\circ(298K) = 6051,2 \text{ J mol}^{-1}$$

IV.1.2- La constante d'équilibre :

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \xrightarrow{\text{A.N}} K(298K) = 0,087$$

La valeur de la concentration : $c = [\text{H}_2\text{S}_d]$

On a :

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}_d]/C^\circ}{P(\text{H}_2\text{S}_d)/P^\circ} \Rightarrow c = 0,087 \text{ mol L}^{-1}$$

IV.1.3- Les équilibres acido-basiques :

- ▶ Première acidité : $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$
- ▶ Deuxième acidité : $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$

Puisque la solution est saturée en H_2S alors on peut négliger la deuxième acidité ainsi $[\text{HS}^-]$ devant $[\text{H}_2\text{S}]$; et par conséquent :

$$K_a = \frac{h^2}{c} \Rightarrow h = \sqrt{Kc}$$

Par conséquent :

$$\text{pH} = 4$$

Il en résulte que toutes les approximations sont justifiées.

IV.1.4- Variation de la solubilité avec la température : Puisque la réaction est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) alors une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est à dire le sens indirect et par conséquent la solubilité diminue. Ou bien, d'après la loi de Van't Hoff on a :

$$\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$$

Donc K_s diminue lorsque la température augmente, et par conséquent la solubilité diminue.

IV.2- L'expression du produit de solubilité K_s :

On a : $K_s = [M^{2+}][S^{2-}]$

Et comme $[M^{2+}] = c_M$ alors $K_s = c_M[S^{2-}]$

Détermination de $[S^{2-}]$:

La conservation de la matière impose : $c = [S^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]$

La neutralité électrique donne : $h = 2[S^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{OH}^-]$

De même les constantes d'acidité : $K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-]h}{[\text{H}_2\text{S}]}$ et $K_{a2} = \frac{[S^{2-}]h}{[\text{HS}^-]}$

Il en résulte que :

$$[S^{2-}] = \frac{c}{1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}}}$$

Pa conséquent :

$$K_s = \frac{c c_M}{1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}}}$$

IV.3- La valeur du pH de précipitation :

On a précipitation si $[M^{2+}] \leq 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Comme : $K_s = [M^{2+}][S^{2-}] \Rightarrow K_s \leq 10^{-5}[S^{2-}]$.

A la limite $K_s = 10^{-5}[S^{2-}] \Rightarrow \log K_s = -5 + \log[S^{2-}]$

Sachant que : $\log[S^{2-}] = \log c - \log\left(1 + \frac{h}{K_{a1}} + \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}}\right)$

Approximation : $K_{a1} = 10^{-7}$ et $K_{a2} = 10^{-13}$ donc $K_{a1} K_{a2} = 10^{-20}$; et puisque le milieu est acide alors :

$$1 + \frac{h}{K_{a1}} \ll \frac{h^2}{K_{a1} K_{a2}}$$

Il en résulte que :

$$pK_s = 5 - \log c - 2pH_p + pK_{a1} + pK_{a2} \Rightarrow pH_p = 13 - \frac{1}{2}pK_s$$

Application numérique :

Sulfures	ZnS	CoS	NiS	MnS
pH _p	1,1	2,9	3,8	8,2

IV.4- Explication : En faisant varier le pH de la solution(on utilise de solutions tampons), on peut précipiter et donc séparer les différents sulfures métalliques puisque ces derniers présentent des produits de solubilité différents.

Pour tout vos remarques veuillez me contacter sur l'email indiqué .