

# Concours Centrale Supélec Chimie PC 2006

## Partie I : Etude de solutions d'électrons solvatés

### I.A.1. Etude de la disparition de $e^-_{aq}$

1 – a Loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon l c$  où  $l = 16 \times 4 = 64$  cm d'où  $[e^-_{aq}] = 7.29 \cdot 10^{-9}$  mol/L.

1 – b – i Réaction d'ordre 1 :  $v = k_{ap} [e^-_{aq}] = d[e^-_{aq}] / dt$

Après intégration  $\ln A - \ln A_0 = -k_{ap} t$ .

Une régression linéaire confirme la validité de la loi ( $r=0.9997$ ) et  $k_{ap} = 1.339 \cdot 10^3$  s<sup>-1</sup>.

Temps de demi-réaction :  $t_{1/2} = 5.17 \cdot 10^{-4}$  s.

1 – b – ii L'équilibre est déplacé par :  $H^+ + e^-_{aq} \rightleftharpoons H_{(aq)}$

1 – c – i  $k_1 = k_{ap}$

A l'équilibre  $v = 0 = -k_1 [e^-_{aq}] + k_2 [H] [HO^-]$  d'où  $K^\circ = k_1 / k_2$

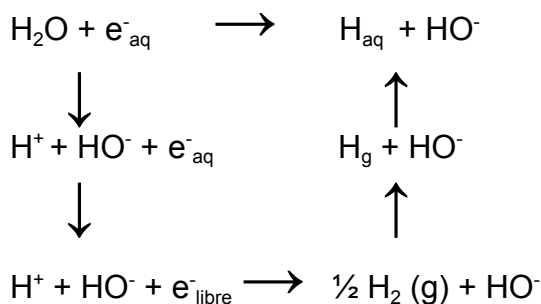
D'après la LAM  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$  soit  $\Delta_r G^\circ = 23.54$  kJ/mol.

1 – c – ii  $H_{(aq)}$  est l'acide conjugué de  $e^-_{aq}$ .

$K_A = [e^-_{aq}] h / [H_{aq}]$  soit  $K_A = K_e / K^\circ = 1.34 \cdot 10^{-10}$  et  $pK_A = 9.87$

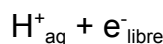
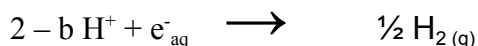
### I.A.2. Etude thermo de l'hydratation

2 – a On construit un cycle thermodynamique :



D'après le premier principe :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_1^\circ - \Delta_{hydratation} G^\circ - \frac{1}{2} \Delta_r G_3^\circ + \frac{1}{2} \Delta_{dis} G^\circ + \Delta_r G_2^\circ$

D'où  $\Delta_{hydratation} G^\circ = -156.69$  kJ/mol.



# Concours Centrale Supélec Chimie PC 2006

De même :  $\Delta_r G^\circ = -\Delta_{\text{hydratation}} G^\circ - \frac{1}{2} \Delta_r G_3^\circ = -278.76 \text{ kJ/mol}$ .

$$2 - c \quad \Delta_r G^\circ = -F E^\circ \text{ soit } E^\circ = 2.89 \text{ V}$$

La différence est due au fait que l'électron solvaté existe en phase aqueuse, alors que normalement l'électron fait partie de la phase solide métallique.

## I.B. Propriétés de $\text{NH}_3(l)$ et de $\text{NH}_3(l) - \text{Na}$

$$1 - a - i \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T_F \Delta_r S^\circ \text{ soit } \Delta_r S^\circ = 31.63 \text{ J/mol/K}.$$

$$1 - a - ii \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ (1 - T / T_F)$$

$$\text{Or } \Delta_r G^\circ(T) = \mu_{\text{liq}}^\circ(T) - \mu_{\text{sol}}^\circ(T) \text{ avec } \mu_{\text{sol}}^\circ(T) = 0$$

$$\text{d'où } \mu_{\text{liq}}^\circ(T) = \Delta_r H^\circ (1 - T / T_F) = 6200 - 31.63 T \text{ (en J/mol)}.$$

$$1 - b - i \quad \text{Idem : } \Delta_{\text{vap}} S^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ / T_{\text{vap}} = 97.08 \text{ J/mol/K}.$$

$$1 - b - ii \quad \Delta_{\text{vap}} G^\circ(T) = \mu_{\text{vap}}^\circ(T) - \mu_{\text{liq}}^\circ(T) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ - T \Delta_{\text{vap}} S^\circ$$

$$\text{D'où } \mu_{\text{vap}}^\circ(T) = 29500 - 128.71 T \text{ (en J/mol)}.$$

$$1 - c - \mu_{\text{vap}}(T, P) = \mu_{\text{vap}}^\circ(T) + RT \ln P/P^\circ$$

1 - d tracé graphique

1 - e Au point triple, les trois états coexistent. Les phases liquides ne dépendent que de la température (influence de la pression négligeable.).

$$\text{A l'équilibre } L \rightleftharpoons S \quad \mu^L = \mu^S \text{ donc } \mu^{\circ L} = \mu^{\circ V} : T = 196 \text{ K}.$$

$$\text{A l'équilibre } V \rightleftharpoons S \quad \mu^V = \mu_{\text{vap}}^\circ(T) + RT \ln P/P^\circ : P = 0.072 \text{ bar}.$$

## I.B.2. Comportement et stabilité des mélanges liquides $\text{Na-NH}_3$

$$2 - a \quad \mu_{\text{liq}}(T, \text{composition}) = \mu_{\text{liq}}^*(T) + RT \ln x_{\text{NH}_3, \text{liq}} \text{ où } x_{\text{NH}_3, \text{liq}} \text{ représente la fraction molaire en } \text{NH}_3 \text{ du mélange.}$$

$$\mu_{\text{liq}}^*(T) \approx \mu_{\text{liq}}^\circ(T) \text{ car pas d'influence de } P \text{ donc } \mu_{\text{liq}}(T, \text{composition}) = \mu_{\text{liq}}^\circ(T) + RT \ln x_{\text{NH}_3, \text{liq}}$$

$$2 - b - i \quad \text{A l'ébullition commençante, il y a l'équilibre } L \rightleftharpoons V \text{ et } x_{\text{NH}_3, l} = x_0 = 0.9$$

$$\mu^L = \mu^V \text{ et donc } T = 242.2 \text{ K}.$$

$$2 - b - ii \quad \text{démarche analogue : } L \rightleftharpoons S \quad T = 190.7 \text{ K}.$$

## Concours Centrale Supélec Chimie PC 2006

2 – c – i On considère  $\text{Na}_s \rightleftharpoons \text{Na}_l$

$$\mu^\circ_{\text{sol}}(\text{Na}, T) = \mu_{\text{liq}}(\text{Na}, T) = \mu^\circ_{\text{liq}}(\text{Na}, T) + RT \ln x_{\text{Na}, \text{liq}}$$

$$\mu^\circ_{\text{sol}}(\text{Na}, T) - \mu^\circ_{\text{liq}}(\text{Na}, T) = RT \ln x_{\text{Na}, \text{liq}}$$

On utilise la relation de Gibbs Helmholtz :  $d x_{\text{Na}, \text{liq}} / dT = \Delta_{\text{FUS}} H^\circ(\text{Na}) / RT^2$

On intègre en prenant en compte que si  $x_{\text{Na}, \text{liq}} = 1$  alors  $T = T_{\text{FUS}}$  et on aboutit à :

$$\ln x_{\text{Na}, \text{liq}} = \Delta_{\text{FUS}} H^\circ(\text{Na}) / R (1 / T_{\text{FUS}} - 1 / T) = 0.84 - 312.9 / T$$

2 – c – ii Pour  $T = 298\text{K}$ ,  $x_{\text{Na}, \text{liq}} = 0.815$  et donc  $\omega_{\text{Na}, \text{liq}} = 0.856$

2 – c – iii Pour un mélange saturé en sodium (cad en équilibre avec  $\text{Na}_{\text{sol}}$ ),  $x_{\text{Na}, \text{liq}} =$

0.815 et donc  $x_{\text{NH}_3, \text{liq}} = 1 - x_{\text{Na}, \text{liq}} = 0.185$

$$\mu'_{\text{liq}} = \mu^\circ_{\text{liq}}(\text{NH}_3, T) + RT \ln x_{\text{NH}_3, \text{liq}} =$$

$$\mu'_{\text{liq}} = 6200 - 31.63 T + RT \ln (1 - \exp (0.8456 - 312.88 / T))$$

2 – c – iv tracé graphique

2 – c – v  $\mu'_{\text{liq}} = \mu_{\text{sol}}$  ; il y a cristallisation de  $\text{NH}_3$  en présence de  $\text{Na}_{\text{sol}}$ , et le liquide est aussi présent : c'est le point eutectique.

Domaine de stabilité du mélange liquide homogène :

- $\text{NH}_3$  solide ne doit pas se former :  $T \geq T_{\text{Eb}}$
- $\text{Na}$  solide ne doit pas se former : domaine au dessus de  $\mu'_{\text{liq}}$