

82.12P

SESSION 2008

---

**Filière PC (groupe PC)**

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

---

**Filières MP et PC (groupe I)**

Épreuve optionnelle commune aux ENS de Paris et Lyon

---

**CHIMIE**

---

Durée : 5 heures

---

- ▶ Le sujet est composé :
  - d'un problème de **Physico-Chimie** (partie **I**, sous-parties 1, 2, 3 et 4) traitant du potentiel chimique et de son calcul en fonction des espèces et des milieux étudiés
  - d'un problème de **Chimie Organique** (partie **II**, sous-parties 5, 6, 7 et 8) s'intéressant à différents types de réactions péricycliques.
- ▶ Les parties **I** et **II** sont indépendantes.
- ▶ Il est rappelé aux candidats que **toutes les réponses doivent être justifiées.**
- ▶ **L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.**
- ▶ Le candidat trouvera les grandeurs et formules utiles pour cette épreuve dans les annexes A et B.

## Première partie

# Thermodynamique : Le Potentiel Chimique

*Les différentes sous-parties de ce problème constituent une progression de complexité croissante. Il est conseillé de les traiter dans l'ordre afin de pouvoir utiliser les résultats déjà établis.*

## 1 Préambule

Soit un système thermodynamique  $\Omega$  dépendant de la température  $T$ , de la pression  $P$  et de la quantité de matière de ses  $N$  composants  $n_1, \dots, n_N$ . On définit l'enthalpie libre de  $\Omega$  comme  $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$ , et on suppose que  $G$  est au moins deux fois dérivable sur l'ensemble des températures, pressions et compositions de  $\Omega$ .

**1.1:** Exprimer la différentielle totale de  $G$ .

**1.2:** En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu_i$  du composant  $i$ , puis de l'entropie  $S$  et du volume  $V$  du système  $\Omega$ .

**1.3:** Démontrer la relation de Gibbs-Duhem sachant que :

$$G(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N \mu_i n_i$$

**1.4:** Que devient la relation précédente à  $T$  et  $P$  constants ? On donnera le résultat en fonction des fractions molaires  $x_i$ .

**1.5:** Exprimer en le justifiant  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$  en fonction du volume molaire partiel du composant  $i$  noté  $V_{m,i}$ .

## 2 Phase gazeuse

Dans cette partie, on étudie le potentiel chimique d'un gaz.

### 2.1 Le Gaz Parfait

**2.1.1:** Donner l'équation d'état du Gaz Parfait. On utilisera le volume molaire partiel  $V_m$  du gaz.

**2.1.2:** Montrer que le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire sous la forme :

$$\mu(T, P) = \mu_0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

où on précisera le nom et le sens de  $\mu_0(T)$  sachant que  $P_0 = 1$  bar.

**2.1.3:** Démontrer que le potentiel chimique d'un Gaz Parfait contenu dans un récipient fermé ne dépend que de la température.

**2.1.4:** Justifier physiquement le résultat précédent.

### 2.2 Le Gaz Réel

#### Fugacité

On définit la fugacité  $f$  d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif  $\Psi$  par la pression de ce gaz :

$$f = \Psi P$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression  $P$ .

**2.2.1:** Comment peut-on appeler  $\Psi$  et expliquer son origine physique ? Dans quel(s) cas  $\Psi \rightarrow 1$  ?

**2.2.2:** Que représente  $\mu_0(T)$  pour un gaz réel ?

Soit  $Z = \frac{PV_m}{RT}$  le facteur de compression d'un gaz.

**2.2.3:** Calculer  $Z$  pour un gaz parfait.

2.2.4: Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \Psi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

2.2.5: Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand  $Z < 1$  ? Justifier. Vérifier la cohérence de la réponse si  $Z > 1$ .

### Modèle de Van der Waals

On rappelle l'équation d'état du Gaz de Van Der Waals :

$$\left( P + \frac{A}{V_m^2} \right) (V_m - B) = RT$$

2.2.6: Que représentent  $A$  et  $B$  ? Expliquer qualitativement leur origine physique.

2.2.7: On suppose qu'on néglige les interactions *attractives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité  $f$  en fonction de  $P$  et  $T$ .

2.2.8: On suppose qu'on néglige les interactions *répulsives* au sein du Gaz Réel de Van Der Waals. Exprimer la fugacité  $f$  en fonction de  $P$  et  $T$ . On supposera  $\frac{AP}{(RT)^2} \ll 1$ .

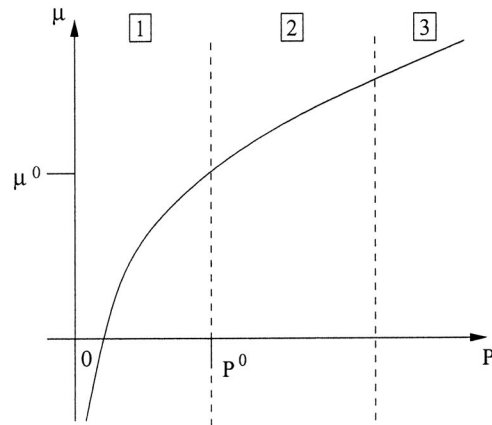
On rappelle que  $\sqrt{1+x} \underset{x \rightarrow 0}{\approx} 1 + \frac{1}{2}x$ .

On donne, sous  $P = 10 \text{ atm}$  et  $27^\circ\text{C}$ , pour l'Argon  $A_{Ar} = 1,80 \text{ atm.L}^2.\text{mol}^{-2}$  et  $B_{Ar} = 3,00 \cdot 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}$ .

2.2.9: Calculer  $\Psi$  en négligeant les interactions *attractives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en  $B$ .

2.2.10: Calculer  $\Psi$  en négligeant les interactions *répulsives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en  $A$ .

2.2.11: On donne le potentiel chimique du gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température  $T$  fixée :



Reporter ce graphe en représentant l'allure de  $\mu$  en fonction de  $P$  pour un gaz de Van Der Waals à cette même température. On justifiera cette allure pour les zones 1, 2 et 3.

### 3 Phase Condensée

Une phase condensée (solution liquide ou solution solide) n'existe que par la présence d'interactions entre les molécules qui la forment. Le calcul exact du potentiel chimique des constituants est donc généralement impossible et nécessite différentes approximations.

#### 3.1 Mélange de corps purs

On note  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$ . On suppose que le potentiel chimique de ce constituant peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

où  $\gamma_i$  est son *coefficient d'activité*.

**3.1.1:** Exprimer  $\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$  en fonction de  $\mu_i^0(T)$  et du volume molaire  $V_{m,i}$ .

**3.1.2:** En supposant que le volume molaire d'un constituant en phase condensée varie peu avec la température et la pression, estimer la variation de potentiel chimique de l'eau à 27°C passant de 1 bar à 10 bars (on considérera que le volume molaire de l'eau est constant).

**3.1.3:** Comparer cette variation à la différence de potentiel chimique causée par un mélange dont la fraction molaire d'eau passe de 1 à 0,9. Commenter (on supposera  $\gamma_{\text{eau}} = 1$  et que l'application numérique se limite au premier ordre non nul).

#### 3.2 États de référence

Le potentiel chimique d'un constituant est donc déterminé par le choix de  $\mu_i^0(T)$  et par le calcul du coefficient d'activité  $\gamma_i$ . On utilise les conventions suivantes.

▷ Pour un *État de Référence Corps Pur* (ERCP), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 1.

**3.2.1:** Écrire  $\mu_i(T, x_i)$  en fonction du potentiel chimique standard en ERCP  $\mu_i^{0*}(T)$  et du coefficient d'activité en ERCP  $\gamma_i^*$ . On négligera les variations dues à la pression.

**3.2.2:** Quels sont le nom et le sens de  $\mu_i^{0*}(T)$ ? De quelle information dispose-t-on sur  $\gamma_i^*$ ?

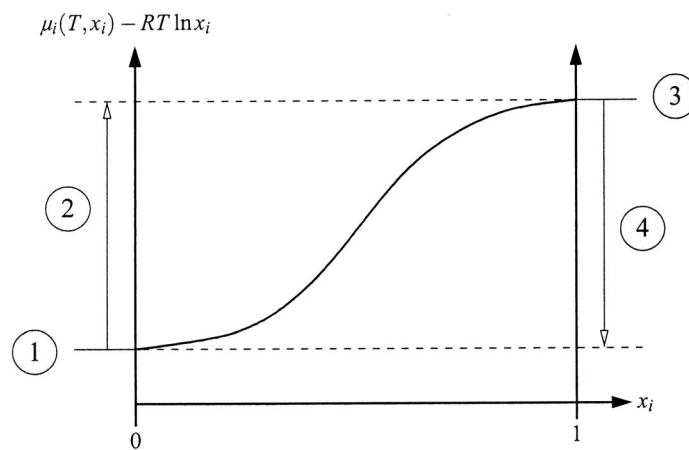
▷ Pour un *État de Référence Infiniment Dilué* (ERID), on suppose que le potentiel chimique est "idéal" lorsque la fraction molaire du constituant  $i$  tend vers 0.

3.2.3: Écrire  $\mu_i(T, x_i)$  en fonction du potentiel chimique standard en ERID  $\mu_i^{0\infty}(T)$  et du coefficient d'activité en ERID  $\gamma_i^\infty$ . On négligera les variations dues à la pression.

3.2.4: Quel sont le nom et le sens  $\mu_i^{0\infty}(T)$ ? De quelle information dispose-t-on sur  $\gamma_i^\infty$ ?

3.2.5: Donner les valeurs

- ▷ des ordonnées 1 et 3
- ▷ des différences 2 (en fonction de  $\gamma_i^\infty$ ) et 4 (en fonction de  $\gamma_i^0$ ) indiquées sur le graphe ci-dessous.



### 3.3 Solutions Régulières

On considère un mélange binaire de benzène (composé 1, coefficient d'activité  $\gamma_1$ ) et de tétrachlorure de carbone (composé 2, coefficient d'activité  $\gamma_2$ ). On travaille ici à température et pression constantes.

**3.3.1:** Justifier que ces deux molécules peuvent se mélanger en toutes proportions dans l'état liquide.

**3.3.2:** En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, expliciter la relation différentielle entre  $\ln \gamma_1$ ,  $\ln \gamma_2$  et  $x_2$  la fraction molaire de  $CCl_4$ .

**3.3.3:** Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$$\ln \gamma_1 = 0,13x_2^2$$

Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?

**3.3.4:** Exprimer  $\gamma_2$  pour  $CCl_4$  pris dans le même état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

**3.3.5:** Exprimer  $\gamma'_2$  pour  $CCl_4$  pris dans l'autre état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

**3.3.6:** Calculer au premier ordre en  $x_2$  les valeurs de  $\gamma_2$  et  $\gamma'_2$  pour  $CCl_4$  infiniment dilué dans le benzène. Commenter.