

INTERROGATION ECRITE n°1

Durée 1h30

A- Diagrammes isobares Liquide-Vapeur

Nous allons étudier deux diagrammes liquide-vapeur sous la pression atmosphérique ($p = 760$ Torr) :

- eau-HF ①

- eau - toluène ②

Le diagramme ② sera tracé sur la feuille de papier millimétré ci-jointe ; le diagramme ① est déjà tracé. A rendre avec la copie

I - Diagramme eau-HF ①

Le tableau rassemble les résultats expérimentaux obtenus lors de l'ébullition des solutions aqueuses, x_B et y_B sont les compositions, exprimées en fraction molaire, des phases liquide et vapeur en équilibre à quelques températures.

θ_E °C	103	107	110	112	109	97	80	50	19.5
x_B	0,10	0,20	0,29	0,37	0,45	0,57	0,67	0,81	1
y_B	0,02	0,07	0,19	0,37	0,65	0,92	0,99	0,995	1

- 1) Compléter le diagramme ① en donnant le nom des courbes et les phases existant dans les différents domaines.
- 2) Quelles seraient les valeurs de x_B et y_B à 80°C, si les solutions H₂O -HF étaient idéales. Que se passe-t-il en réalité dans ces solutions ?
- 3) Tracer l'allure très schématique de l'isotherme $\theta = 112^\circ\text{C}$. Les points particuliers (abscisses et ordonnées) devront être correctement placés en respectant toutes les données fournies ou calculées. Donner le nom des courbes et les phases existant dans les différents domaines.
- 4) Est-il possible d'obtenir avec une colonne de fractionnement suffisamment efficace, l'un des constituants par distillation ? Si oui, lequel ? et où ?
On envisagera les cas où $x_B = 0,10$ et $x_B = 0,80$
Faire le bilan massique de la distillation sous la pression atmosphérique de 10 kg de solution de composition $x_B = 0,10$ (molaire).

.....

1) Tracer le diagramme sur le papier millimétré ci-joint. Indiquer la formule des composés définis, la nature des phases en présence dans les différents domaines du plan.

Caractéristique particulière	w_{Sr} (Fraction massique en Sr)	$\theta_{fusion} (^{\circ}C)$ <i>Rupture de pente</i>
Composé défini	0,45	680
Eutectique	0,50	645
Composé défini	0,55	665
	0,65	570
	0,70	490
Eutectique	0,73	436
	0,82	620
	0,88	690
	1	757

2) On refroidit 10 g d'une solution A, de fraction molaire 0,90 en Sr, de 800 à 350°C. Tracer la courbe d'analyse thermique en indiquant avec précision les températures aux points de rupture de pente, la nature et la composition des phases qui apparaissent ou disparaissent ainsi que la variance sur chaque portion de courbe.

3) On peut considérer que la longueur du palier de dépôt de l'eutectique, tracée sur enregistreur, est proportionnelle à la masse solidifiée (utilisation des mêmes fours avec les mêmes masses d'alliages). Pour 10g d'une solution B titrant $w_{Sr} = 0,80$ (fraction massique en Sr) refroidie de 650 à 400°C, on observe un palier de dépôt de l'eutectique mesurant 7,4 cm.

- Quelle sera la longueur du palier de dépôt de l'eutectique observé lors du refroidissement de la solution A (de fraction molaire 0,90 en Sr) de 650 à 400°C ?
- Comment pourrait-on obtenir cette valeur sans calcul ?

4) On veut récupérer du Sr pur à partir d'un mélange solide C à 85% massique en Sr. Comment opérer ? Quelle sera la masse maximale de Sr pur obtenue à partir de 10g de cette solution B ? Quel sera le rendement de l'opération ?

Données : $M(Ag) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(Sr) = 87,6 \text{ g.mol}^{-1}$

II- Cryométrie

On veut déterminer par cryométrie s'il y a des traces d'éthanol (C_2H_5OH) dans un effluent aqueux. Pour cela, on mesure la température de début de cristallisation d'échantillons supposés ne contenir que de l'éthanol. Les effluents contenant moins de 3% en masse d'éthanol sont considérés satisfaisants.

1) Sous la pression atmosphérique, un effluent présente un point de cristallisation commençante de $-1,5^{\circ}C$.

Montrer que cet effluent ne peut être considéré comme satisfaisant le critère de concentration ?

2) Quelle quantité d'eau faut-il ajouter à une tonne de cet effluent pour obtenir une concentration inférieure ou égale à 3% d'éthanol ?

Données : $M(C_2H_5OH) = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante cryoscopique molale de l'eau : $1,86 \text{ kg.mol}^{-1}.K^{-1}$

A-Diagrammes liquide-vapeur :**I) Eau-HF : (6 points)**

1) Nom des courbes et phases (0,25 + 0,25) -0,25 /oubli ou faute

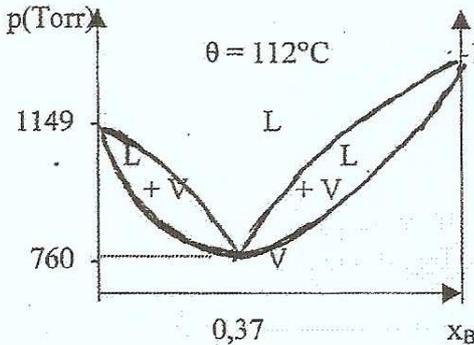
2) x_B et y_B à démontrer $x_B = (p_T - p_A^*) / (p_B^* - p_A^*)$ $y_B = x_B p_B^* / p_T$ (0,50)

eau $p_A^* = 355$ Torr HF $p_B^* = 5237,9$ Torr $\Rightarrow x_B = 0,083$ (0,50) $y_B = 0,57$ (0,25)

Dans ces solutions : écart < 0 par rapport à la loi de Raoult : attraction très forte dans la solution liquide

, x_B réelle $> x_B$ idéale, chaleur de mélange < 0 . (0,50) - 0,25 /oubli ou faute

3) A 112°C , $p_B^* = 11674$ Torr $p_A^* = 1149$ Torr à $p_T = 760$ Torr $x_B = y_B = 0,37$ (0,50)



- Il y a un minimum sur l'isotherme :

abscisse : 0,37
ordonnée : 760 Torr
(0,50)

- Nom des courbes et phases (0,50)

4) Pour $x_B = 0,10$ Distillat : eau Résidu : azéotrope (0,25)

Pour $x_B = 0,80$ Distillat : HF Résidu : azéotrope (0,25)

Pour 10 kg de solution à $x_B = 0,1$ $n_T = m_T /$ masse molaire moyenne

$n_T = 10^3 / (0,1 \cdot 20 + 0,9 \cdot 18) = 549,5 \Rightarrow n_B = 55$ moles (0,50)

Tout HF est dans l'azéotrope $\Rightarrow n_B / n_{\text{azéotrope}} = 0,37 \Rightarrow n_{\text{azéotrope}} = 148,65$ (0,50)

Donc dans le distillat il y aura $n_{\text{eau}} = 549,5 - 148,65 = 400,85$ moles (0,25)

\Rightarrow masse du distillat (condenseur) = $400,85 \cdot 18 = 7215,3$ g (0,25)

\Rightarrow masse de l'azéotrope (bouilleur) = $10000 - 7215,3 = 2784,7$ g (0,25)

II) Eau-Toluène : (5,5 points) ébullition

1) a) Il y a une droite horizontale (solidus) qui a comme ordonnée $p_B^* = 84,3^\circ\text{C}$.

Quelle que soit la composition du liquide initial, la composition de la phase vapeur x_H et θ_H seront toujours les mêmes. (0,75) -0,25 /oubli ou faute

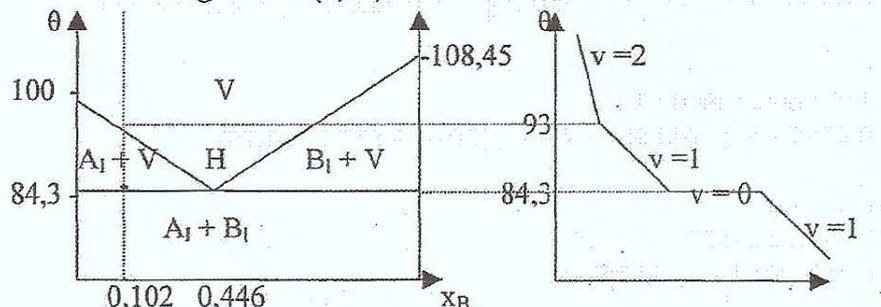
b) $p_T = 1\text{atm} = p_A^* + p_B^*$, pressions de vapeur saturante de A(eau) et B(toluène) à θ_H (0,50)

c)- Calcul de la composition de la phase vapeur à $\theta_H = 84,3^\circ\text{C}$:

$p_B^* = 339$ Torr $\Rightarrow p_A^* = 421$ Torr $x_H = p_B^* / p_T = 339/760 = 0,446 = x_H$ (0,75)

- température d'ébullition du toluène: ($p^* = 760$ Torr) $\theta_{\text{eb}} = 381,6$ K ou $108,45^\circ\text{C}$ (0,25)

- Diagramme (0,50)



2) a) $x_B = (90/92) / (90/92 + 155/18) = 0,102$ (0,25) voir courbe ci-dessus (0,75)

b) A $(84,3 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ tout le toluène ($n_B = 90/92 = 0,978$) est dans la phase vapeur de composition $x_H = 0,446$ $x_H = n_B / (n_B + n_A) \Rightarrow n_A = 1,21$ mole d'eau dans la phase vapeur.

Il s'est donc vaporisé $(1,21 \cdot 18 + 90) = 111,8$ g de liquide (1)

3) Dans le déchet il y a 5 kg de toluène $(5/92) / (5/92 + m/18) = 0,446$

La masse minimale d'eau sera $m = 1,21$ kg (0,75)

II - Diagramme eau-Toluène②

L'eau et le toluène sont totalement immiscibles à l'état liquide.

Lorsqu'on élève, sous $p = 1 \text{ atm}$, la température d'un mélange diphasique liquide de fraction molaire $x_B = 0,35$ en toluène, celui-ci bout à $84,3^\circ\text{C}$.

- 1)
 - a) Expliquer par quoi se traduit ce phénomène sur le diagramme.
 - b) Quelle relation existe-t-il à l'ébullition entre les pressions partielles de la phase gazeuse en présence de ce mélange liquide.
 - c) Tracer le diagramme isobare en utilisant toutes les données fournies ou calculées. (les points particuliers seront reliés par des droites).
- 2) Dans un récipient **fermé**, mais de volume variable, on chauffe progressivement, sous $p = 1$ atmosphère, 90 g de toluène et 155 g d'eau de 25°C à 120°C .
 - a) Tracer la courbe d'analyse thermique obtenue en précisant la nature et la composition des phases qui apparaissent ou disparaissent ainsi que la variance sur chaque portion de courbe.
 - b) Quelle est la masse de liquide qui s'est vaporisée à $84,3^\circ\text{C}$?
- 3) On veut éliminer le toluène d'un déchet industriel par entraînement à la vapeur d'eau. Quelle masse minimale d'eau faut-il prévoir pour éliminer tout le toluène contenu dans 100 kg de déchets à raison de 5% en poids de toluène ?

Données :

- HF ($M = 20 \text{ g.mol}^{-1}$)	$\ln p_{(\text{Torr})}^* = -\frac{3406,6}{T} + 18,21$
- eau ($M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$)	à 80°C $p^* = 355 \text{ Torr}$
	à 112°C $p^* = 1149 \text{ Torr}$

- Toluène : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($M = 92 \text{ g mol}^{-1}$) $\ln p_{(\text{Torr})}^* = -\frac{4562,7}{T} + 18,59$

B- Diagramme isobare Liquide-Solide

I-Diagramme Ag-Sr

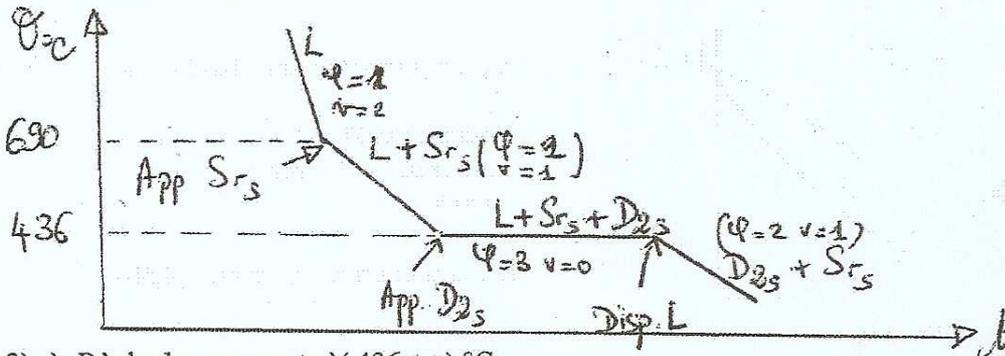
A l'état solide, l'argent (Ag) et le Strontium (Sr) ne forment pas du tout de solutions solides. Sur le domaine que nous étudierons, **de 0,45 à 1 en fraction massique de Sr**, deux eutectiques et deux composés définis ont été mis en évidence. Les composés définis sont stables jusqu'à leur température de fusion et ne présentent aucune miscibilité à l'état solide ni entre eux, ni avec le Sr pur. Les liquides formés dans le domaine de température envisagé sont miscibles entre eux en toutes proportions. Des mélanges de différentes fractions massiques sont préparés et 10 g de chacun d'eux sont successivement chauffés, avec le même montage « four-sonde de température-enregistreur », jusqu'à fusion totale et refroidis jusqu'à 400°C . Les résultats des courbes d'analyse thermique de ces différents mélanges sont donnés dans le tableau ci-après.

.../....

SOLIDE
B-Diagramme liquide-vapeur

I) Ag-Sr : (6 points)

- 1) - Tracé du diagramme , phases en présence dans les domaines (2) -0,25 /oubli ou faute
 - Formules composés définis :
 $D1 : n_{Sr}/n_{Ag} = (0,45/87,6)/(0,55/107,9) = 1 \rightarrow AgSr \quad (0,25)$
 $D2 : n_{Sr}/n_{Ag} = (0,55/87,6)/(0,45/107,9) = 1,5 \rightarrow Ag_2Sr_3 \quad (0,25)$
 2) - $x_{Sr} = 0,90 \rightarrow$ fraction massique en Sr = $(0,90 \times 87,6)/(0,90 \times 87,6 + 0,10 \times 107,9) = 0,88 \quad (0,25)$
 - Courbe analyse thermique : température et phases apparaissant et disparaissant
 - (0,75) 0,25 /oubli ou faute



- 3) a) Règle des moments à $(436 + \epsilon)^\circ C$
 10g mélange à 80% massiques
 $m_l = m_t \times (1-0,80)/(1-0,73) = 7,4 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ déposé (0,50)
 -10g mélange à 88% massiques
 $m_l = m_t \times (1-0,88)/(1-0,73) = 4,44 \text{ g} \rightarrow 4,44 \text{ cm}^3$ (0,50)
 b) - en traçant TAMAN (0,50)
 4) Chauffage jusqu'à fusion totale puis refroidissement jusqu'à $(436 + \epsilon)^\circ C$ (0,25)
 $M_{Sr} = m_t \times (0,85-0,73)/(1-0,73) = 4,44 \text{ g}$ (0,50)
 Rendement = $4,44/(0,85 \times 10) = 52,2\%$ (0,25)

II- Cryométrie : (2,5 points)

$$\Delta T = k_{eau} \times m_{alcool}$$

1- $m_{alcool} = 1,5 / 1,86 = 0,806$

Si 3% en masse, $m_{alcool} = (3 \times 1000) / 46 / 97 = 0,67 \text{ mol.kg}^{-1} \rightarrow$ molalité supérieure \rightarrow non convenable. (1)

2- Il faut amener la molalité à moins de 0,67.

$$\% \text{ massique} = (100 \times 0,8065 \times 46) / (0,8065 \times 46 + 1000) = 3,577\% \quad (0,75)$$

à ramener à 3% en ajoutant m_{eau}

$$1000 \times 0,0358 = (1000 + m_{eau}) \times 0,03$$

$$m_{eau} = (35,8/0,03) - 1000 = 192,4 \text{ kg} \quad (0,75)$$