

**Interrogation écrite Chimie 2****Test N° 1****Durée 1h30**

*Aucun document n'est autorisé – calculatrice de type TI30 autorisée.  
Les trois exercices sont indépendants.*

**I. Diagramme isobare liquide – vapeur (p = 750 Torr) (5,5 points)***Données :*

$$T_0 = 273,15 \text{ K} \quad R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Ortho-xylène (OX)  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  :

$$\theta_{\text{fusion normale}} = -25,2 \text{ }^\circ\text{C} ; \theta_{\text{ébullition / 750 Torr}} = 143,9 \text{ }^\circ\text{C} ; \bar{M} = 106 \text{ g.mol}^{-1} ; \Delta_{\text{fus}}\bar{H}^0 = 13,6 \text{ kJ.mol}^{-1} ;$$

$$\Delta_{\text{vap}}\bar{H}^0 = 38,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Para-xylène (PX)  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  :

$$\theta_{\text{fusion normale}} = 13,3 \text{ }^\circ\text{C} ; \theta_{\text{ébullition / 750 Torr}} = 137,9 \text{ }^\circ\text{C} ; \bar{M} = 106 \text{ g.mol}^{-1} ; \Delta_{\text{fus}}\bar{H}^0 = 17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Les chaleurs latentes de changement d'état sont indépendantes de la température.

L'ortho-xylène (OX) et le para-xylène (PX) sont deux isomères et forment une solution idéale :

1. Etablir l'expression **littérale**  $\ln p^*_{\text{OX}} (\text{Torr}) = f(T)$  donnant la pression de vapeur saturante  $p^*$  de l'ortho-xylène (OX) en fonction de la température en précisant les approximations et hypothèses utilisées.
2. Afin de compléter le tableau suivant, calculez les pressions de vapeur saturante de l'ortho-xylène à 140 °C et 142 °C. On donnera l'expression **numérique** de  $\ln p^*_{\text{OX}} (\text{Torr}) = f(T)$ .

$\theta$ (°C)	$p^*_{\text{OX}}$ (Torr)	$p^*_{\text{PX}}$ (Torr)
140		793,9
142		836,9

3. Quelles sont à une température donnée ( $\theta$ ) les expressions littérales des fractions molaires  $x_{\text{PX}}$  et  $y_{\text{PX}}$  des phases liquide et vapeur en équilibre, en fonction de la pression totale  $p$  et des pressions de vapeur saturante  $p^*_{\text{OX}}$  et  $p^*_{\text{PX}}$  des composés purs OX et PX.
4. Calculer  $x_{\text{PX}}$  et  $y_{\text{PX}}$  pour les températures  $\theta = 140$  °C puis  $\theta = 142$  °C.
5. Tracer le diagramme **schématique** isobare liquide – vapeur en fonction de la fraction molaire de PX en précisant les coordonnées des points particuliers, les domaines et les noms des courbes.
6. On introduit 10 kg d'un mélange de OX et PX de fraction molaire en OX de 0,43 dans une installation de distillation fractionnée. En admettant que l'installation de fractionnement est suffisamment efficace, de quoi seront constitués (nature, masse) :
  - a. Le résidu de la distillation
  - b. le distillat.

## II. Equilibre solide – liquide du chlorure d'hydrogène et de l'éther-éthylrique : (12,5 points)

Les résultats des courbes d'analyse thermique obtenues par refroidissement des mélanges liquides chlorure d'hydrogène HCl (A) et éther éthylrique (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O (B) sous la pression atmosphérique sont rassemblés dans le tableau suivant. Il n'existe pas de solution solide entre A et B dans toute la gamme de composition.

Composition de départ Fraction molaire en B	Première discontinuité (°C)	Palier (°C)	Composition des cristaux primaires Fraction molaire en B
0	-112,5	-112,5	0
0,025	-116	-123,7	0
0,057	-123,7	-123,7	0,057
0,150	-109	-123,7	0,333
0,250	-95	-123,7	0,333
0,333	-87,3	-87,3	0,333
0,450	-94	-126,5	0,333
0,550	-105	-126,5	0,333
0,680	-126,5	-126,5	0,680
0,850	-120,5	-126,5	1,0
0,95	-118,5	-126,5	1,0
1,0	-117,7	-117,7	1,0

- Tracer le diagramme isobare d'équilibre solide-liquide des mélanges HCl – (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O sur la feuille de papier millimétré ci-joint.
- Donner la formule la plus simple du composé défini sous la forme  $n \text{ HCl} - m \text{ (C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Indiquer sur le diagramme les phases en présence dans les différents domaines du plan.
- Soit 1 kilogramme de mélange de fraction molaire  $x_B = 0,40$ . Calculer les nombres de moles d'HCl et de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O contenues dans ce kilogramme.
- On refroidit ce mélange de -80 °C à -130 °C. Tracer la courbe d'analyse thermique correspondante, en regard du diagramme L-S. Indiquer sur chaque partie la variance du système, en considérant p fixée.
- Calculer les masses des phases en présence ainsi que le nombre de moles.
  - à -105 °C
  - en début de palier
  - à -130 °C
- Cryoscopie :  
On dissout 2 grammes d'un composé inconnu (C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> O<sub>z</sub>)<sub>n</sub> dans 100 cm<sup>3</sup> de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O liquide. L'analyse élémentaire du composé donne :
  - 37,5 % massique de C
  - 12,5 % massique de H
  - 50 % massique de O
 La solution obtenue commence à cristalliser 0,35 °C en dessous de la température de solidification de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O pur.
  - Calculer la formule brute du composé inconnu.
  - En s'aidant du diagramme HCl- (C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O , calculer la constante cryoscopique molale de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O liquide. On expliquera d'abord brièvement la démarche que l'on va suivre.
  - Calculer la masse molaire et la formule du composé inconnu.

Données :

Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup>

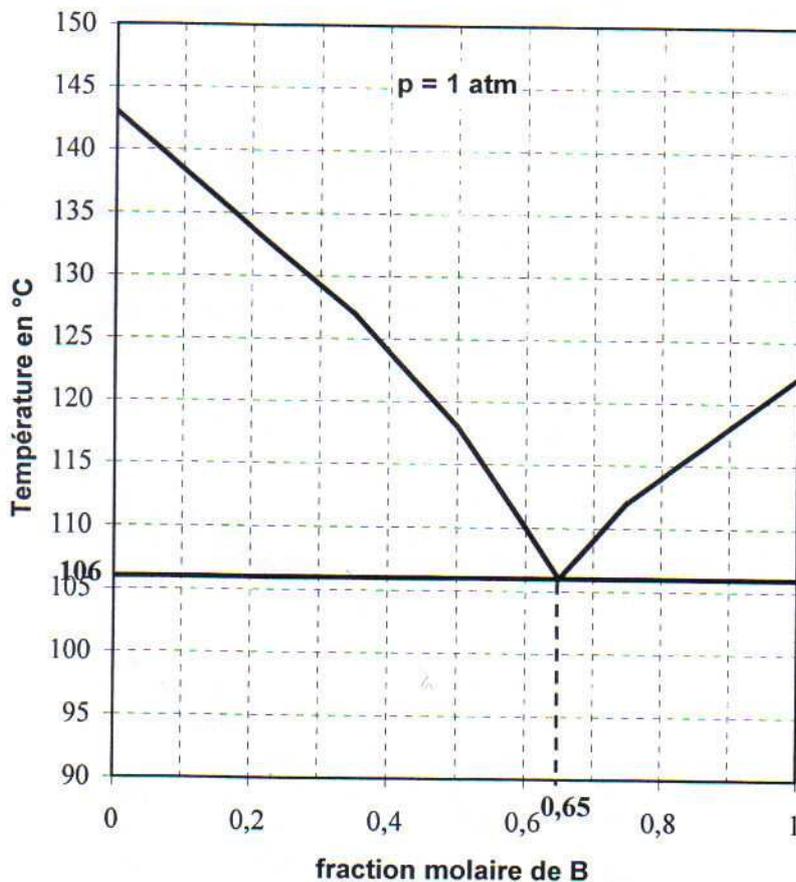
H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Cl = 35,5

masse volumique de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O liquide = 1g.cm<sup>-3</sup>.

### III. Equilibre liquide - vapeur de deux liquides totalement non miscibles : (2 points)

Voici la représentation du diagramme isobare ( $p = 1 \text{ atm}$ ) d'équilibre liquide - vapeur relatif au mélange de deux liquides A et B :

1. Quelle est la composition de la première bulle de vapeur (en équilibre avec le liquide) formée à partir d'un mélange de fraction molaire  $x_B = 0,10$ , sous 1 atm ?
2. Dans un récipient fermé, mais de volume variable, on chauffe sous 1 atm un mélange de fraction molaire  $x_B = 0,35$ . A partir de quelle température est-il totalement transformé en vapeur ?
3. Quelles sont les pressions de vapeur  $p_A^*$  et  $p_B^*$  (en Torr) des liquides A et B, à  $106 \text{ °C}$  ?



**I- Isobare liquide-vapeur OrthoXylène-ParaXylène sous 750 Torr**

1) Équation de Clapeyron (vaporisation) :  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \Delta_{\text{vap}} \bar{V}}$  (pour une mole de matière)

Hypothèses : 1- Si  $\bar{V}_{\text{gaz}} \gg \bar{V}_{\text{liq}}$   $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \cdot \bar{V}_{\text{gaz}}}$

2- Si gaz = gaz parfait :  $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \cdot RT} P$  soit  $\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT^2} dT$

3- Si  $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$  est indépendant de T :

$\ln p_{\text{vap}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{RT} + \text{constante}$  0,5 (les 3 hypothèses) + 0,5 (l'équation)

2) A.N. :  $\ln p_{\text{OX}}^* = -\frac{38600}{8,341 \cdot T} + \text{cte} = -\frac{4642,8}{T} + \text{cte}$  et  $\text{cte} = \ln 750 + \frac{4642,8}{143,9 + 273,15} = 17,75$

$\ln p_{\text{OX}}^* = -\frac{4642,8}{T} + 17,75$  0,5

A.N. A 140°C  $p_{\text{OX}}^* = 675,14 \text{ Torr}$ , à 142°C  $p_{\text{OX}}^* = 712,7 \text{ Torr}$  2\*0,25

3)  $p_t = p_{\text{OX}} + p_{\text{PX}} = x_{\text{OX}} p_{\text{OX}}^* + x_{\text{PX}} p_{\text{PX}}^*$  (loi de Raoult applicable aux solutions liquides idéales)  
et  $x_{\text{OX}} + x_{\text{PX}} = 1$  avec x = fraction molaire dans la solution liquide

On en déduit :  $x_{\text{PX}} = \frac{p_t - p_{\text{OX}}^*}{p_{\text{PX}}^* - p_{\text{OX}}^*}$  0,25

De même (loi de Dalton pour les mélanges de gaz)  $p_{\text{PX}} = y_{\text{PX}} \cdot p_t$  avec y = fraction molaire dans le gaz.

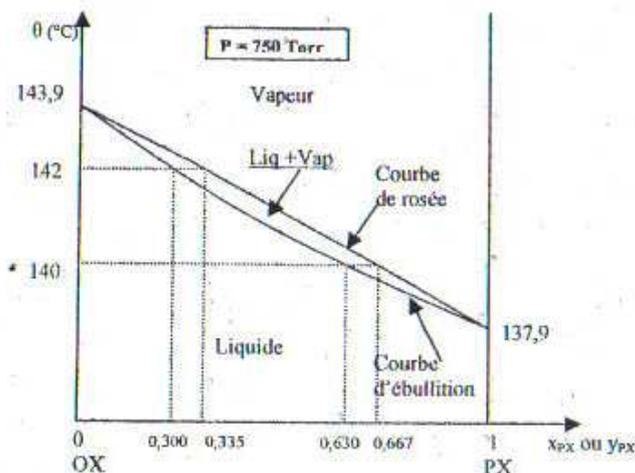
D'où :  $y_{\text{PX}} = \frac{x_{\text{PX}} \cdot p_{\text{PX}}^*}{p_t} = \frac{p_{\text{PX}}^*}{p_t} \cdot \frac{p_t - p_{\text{OX}}^*}{p_{\text{PX}}^* - p_{\text{OX}}^*}$  0,25

4) A.N. : Avec  $p_t = 750 \text{ Torr}$

Température	$x_{\text{PX}}$ (liquide)	$y_{\text{PX}}$ (vapeur)
140°C	0,630	0,667
142°C	0,300	0,335

4\*0,25

5) Diagramme :



Fuseau simple « symétrique » (car solutions idéales)

Extrémités : Températures d'ébullition sous 750 torr des deux composés OX et PX, soit 137,9 et 143,9 °C

Nom des courbes : ébullition et rosée

Nom des phases dans les 3 domaines

I (-0,25 par erreur ou oublié)



$$n_{S_2} = 19,714 \cdot \frac{MS_1}{S_1 S_1} = 19,417 \frac{0,40 - 0,333}{1 - 0,333} = 1,95 \text{ mol}$$

$$m_{S_2} = 1,95 \cdot 74 = 144 \text{ g}$$

*n et m (1) indivisible*

6) a- Formule brute il faut trouver les proportions atomiques). Dans 100g il y a les nombres d'atomes suivants :  $n_C = 37,5/12 = 3,125$   $n_H = 12,5/1 = 12,5$   $n_O = 50/16 = 3,125$

Ces nombres doivent être des entiers.

Si on prend  $n_C = n_O = 1$  ( $3,125/3,125$ ), on a  $n_H = 12,5/3,125 = 4$  d'où la formule  $(CH_4O)_n$  (0,5)

b- Sur le diagramme, du côté éther pur, on va assimiler le courbe du liquidus à une droite vérifiant la loi de Raoult relative à la cryoscopie :  $\Delta T = K_1 \cdot x_{2\text{soluté}}$ . En utilisant le point de fusion de l'éther et le 1<sup>er</sup> point du liquidus, on a  $\Delta T = -117,7 - (-118,5) = 0,8 = K_1 \cdot 0,05$ .

La constante cryoscopique  $K_1$  de l'éther est donc voisine de 16 K. (1) (méthode)

$$\text{En utilisant la constante cryoscopique molale : } \Delta T = k_1 \cdot m_2 = K_1 \frac{\frac{p_2}{M_2}}{\frac{p_2}{M_2} + \frac{1000}{M_1}} \approx K_1 \frac{M_1}{1000} \cdot m_2$$

si on appelle  $p_2$  la masse de soluté de masse molaire  $M_2$  par kg de solvant de masse molaire  $M_1$  et  $m_2$  la molalité en soluté.

La constante cryoscopique molale  $k_1$  de l'éther est donc égale à  $K_1 \frac{M_1}{1000}$

$$\text{D'où } k = 16 \cdot 74 / 1000 = 1,184 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) (valeur)

On peut aussi calculer directement à partir du graphe la constante cryoscopique molale en convertissant la fraction molaire de 0,05 en HCl en molalité. On trouve  $k = 1,125 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

c- La masse dissoute correspond à 20 g par kg d'éther puisque la masse volumique de l'éther est de  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . D'où  $\Delta T = 0,35 = 1,184 \cdot \frac{20}{M_2}$  soit  $M_2 = 67,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (0,5)

La formule  $CH_4O$  correspond à  $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  d'où  $n = 2$  la formule est  $C_2H_8O_2$  (0,5)

### III- Equilibre liquide-vapeur. Liquides non miscibles (760 Torr)

1) La 1<sup>ère</sup> bulle de vapeur apparaît à  $106^\circ\text{C}$ . Sa composition aura la composition hétéroazéotrope  $x_H = 0,65$  (0,5)

2) La transformation en vapeur sera totale pour une température de  $127^\circ\text{C}$  (0,5)

3) Les liquides étant non miscibles, chacun est, en phase vapeur à l'équilibre avec les phases liquides, à sa propre pression de vapeur saturante, tant que tous deux sont présents à l'état liquide.

A  $106^\circ\text{C}$  :

On a équilibre entre les 3 phases (les 2 liquides non miscibles et la vapeur), on a donc :

$$p_A = p_A^* \quad p_B = p_B^* \quad \text{et} \quad p_t = p_A^* + p_B^* = 760 \text{ Torr.}$$

La composition de la phase vapeur est donnée par le point H (hétéroazéotrope) de fraction molaire en B égale à 0,65. On peut appliquer la loi de Dalton à la phase vapeur :  $p_i = y_i \cdot p_t$ , d'où l'on tire :

$$p_B = p_B^* = y_B \cdot p_t = 0,65 \cdot 760 = 494 \text{ Torr}$$

$$\text{et } p_A = p_A^* = y_A \cdot p_t = 0,35 \cdot 760 = 266 \text{ Torr}$$

(1)

PROTON

$\theta^{\circ}\text{C}$

Corrigé

$\theta^{\circ}\text{C}$

analyse therm

Courbe Therm

$x = 0,40$

$x_{\text{Eth}} = 0,40$

