

Interrogation écrite Chimie II (1h30)

Les 2 exercices sont indépendants – Aucun document n'est autorisé

I) EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR (6 points)

On prépare un mélange liquide d'acétone et de nitrobenzène à raison de 40 cm³ d'acétone et de 60 cm³ de nitrobenzène. On supposera que ces deux composés vérifient, à l'évaporation, la loi de Clapeyron intégrée et forment entre eux une solution idéale.

	Acétone (A)	Nitrobenzène (B)
Masse molaire (g/mol)	58	123
Masse volumique du liquide (g/cm ³)	0,79	1,20
Température d'ébullition sous p=1 atm	T ⁰ _A = 56,2°C	T ⁰ _B = 210,6°C
$\Delta_{\text{vap}}H$, chaleur latente de vaporisation (J/mol)	31941	50862

- 1) Etablir les équations littérales donnant les pressions de vapeur saturantes des deux corps purs à toutes températures. Quel est le composé le plus volatil ?
- 2) Etablir littéralement la condition d'ébullition d'un tel mélange sous la pression atmosphérique de 1 atm.
- 3) Calculer la température d'ébullition (à 1K près) du mélange constitué, sous p=1 atm, sachant que celle-ci se situe entre 340 et 360 K. La méthode de calcul est laissée à votre initiative et devra être explicitée clairement. Des approximations (justifiées) pourront être faites.
- 4) Calculer la composition massique (en pourcentage) des premières vapeurs émises.

II) EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE ET LIQUIDE-VAPEUR (14 points)

Deux composés A et B (sans aucun rapport avec ceux de l'exercice précédent), solubles l'un dans l'autre en toutes proportions à l'état liquide, fondent respectivement à 82°C et 85°C et s'évaporent respectivement à 225°C et 220°C sous la pression atmosphérique de 1 atm.

Le tableau suivant permet de tracer sous cette pression les diagrammes d'équilibre solide-liquide et liquide-vapeur des systèmes binaires A-B.

.../...

Dans ce tableau, pour un mélange A-B de fraction molaire x_B en B, les grandeurs utilisées ont la signification suivante :

T_R : température de rosée

L : composition, en fraction molaire de B, du liquide en équilibre avec la vapeur à T_R

T_L : température de fin de condensation

T_C : température de cristallisation commençante

S : composition globale, en fraction molaire de B, des premiers cristaux formés à T_C

T_F : température de fin de cristallisation

x_B	0,20	0,40	0,42	0,50	0,60	0,66	0,70	0,90	0,94	0,96
T_R (°C)	212	200		203	207		211	217		
L	0,13	0,40		0,61	0,73		0,82			
T_L (°C)	207	200		200,5						
T_C (°C)	70	53	50	66	75	71	65	81	83	84
S	0	0	0,42	0,60	0,60	0,60	0,70	0,99		
T_F (°C)	50	50	50	50	75	65	65	65	65	71

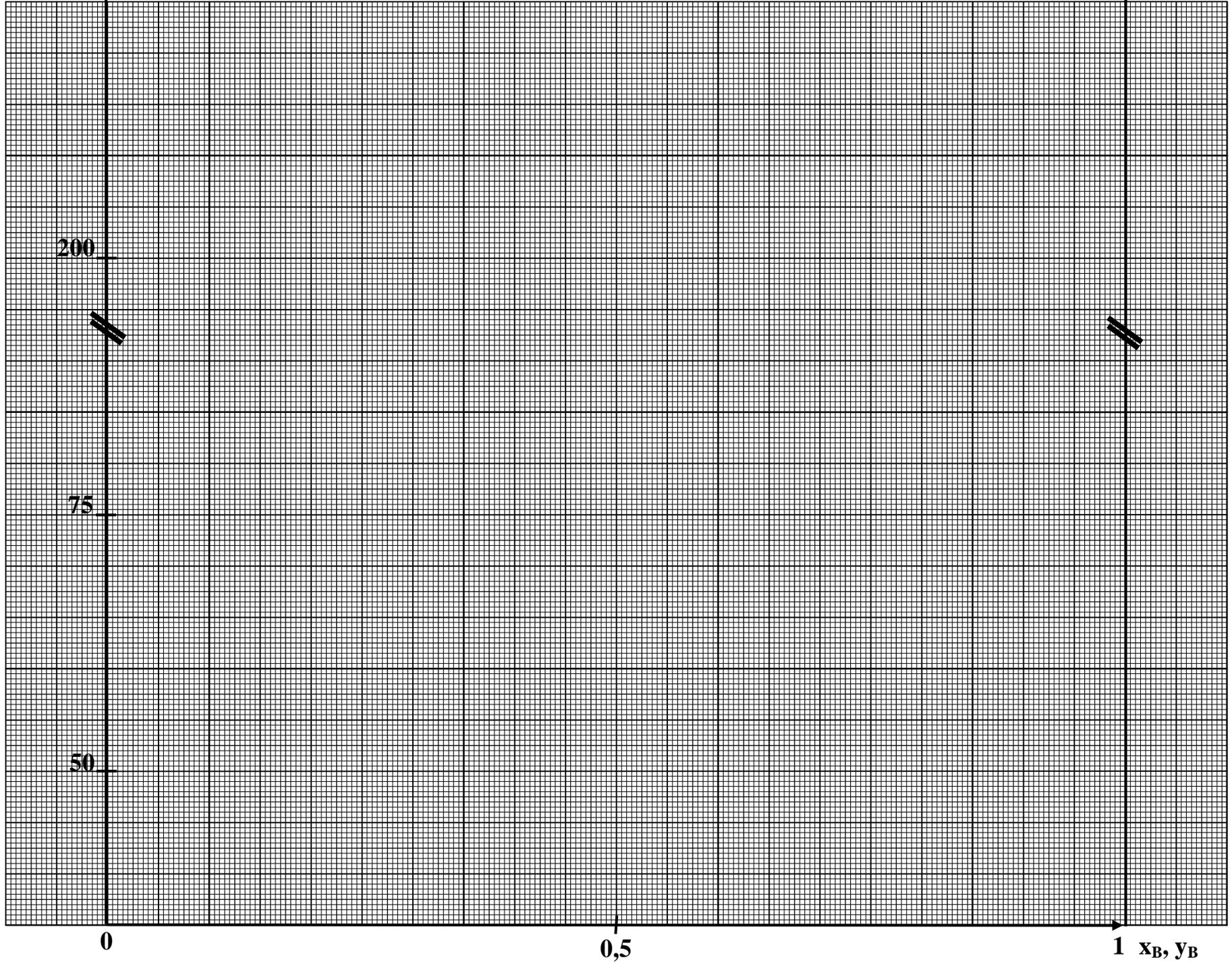
En outre, on précise les points suivants:

- à 65°C, le mélange de composition $x_B=0,94$ correspond à une limite de solubilité
- le mélange de composition $x_B=0,96$ subit une démixtion à l'état solide à 59°C

- 1) Tracer sur la même feuille de papier millimétré (ci-jointe) les diagrammes d'équilibre solide-liquide et liquide-vapeur des systèmes binaires A-B. On prendra 1 cm=0,05 en x_B ou y_B en abscisses et 1 cm = 5°C en ordonnées. Indiquer les noms des courbes et la ou les phases en présence dans les différents domaines du plan après avoir précisé la formule la plus simple du composé défini A_xB_y entre A et B à l'état solide. Indiquer aussi les noms des points particuliers du diagramme.
- 2) On refroidit 3 moles d'un mélange A-B de fraction molaire $x_B=0,15$ de 225°C à 20°C. Déterminer :
 - a) le volume de la phase vapeur à 212 °C (on suppose que les vapeurs de A et B se comportent comme des gaz parfaits)
 - b) le nombre de moles de A en phase liquide à 70°C
- 3) On refroidit 3 moles d'un mélange A-B de fraction molaire $x_B=0,64$ de 100°C à 50°C. Déterminer le nombre de moles de composé défini A_xB_y à l'état solide :
 - a) à 71°C
 - b) quand la température atteint 65°C
 - c) en fin de solidification
 - d) à 59°C. Que se passe-t-il physiquement entre 65 et 59°C ?
- 4) 1 kilogramme d'un liquide de fraction molaire $x_B =0,75$ est porté à l'ébullition dans une colonne à distiller de grande efficacité. Quels produits peut-on recueillir ? Dans quelles parties de l'installation ? Calculer leurs masses respectives en supposant que les masses molaires de A et B sont égales.

T(°C)

Nom :



Correction Interrogation éonté 5/11/05 (Gr 34)

I Equilibre $L \rightleftharpoons V$

$$\ln \frac{p_A^*}{p_{atm}} = - \frac{\Delta_{vap} H}{RT} + C_A$$

$$S. T = T_A^0, p_A^* = 1 \text{ atm.} \Leftrightarrow C_A = \frac{\Delta_{vap} H_A}{R T_A}$$

$$\ln \frac{p_A^*}{p_A} = - \frac{\Delta_{vap} H_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) = - \frac{3839}{T} + 11,66$$

$$\ln \frac{p_B^*}{p_B} = - \frac{\Delta_{vap} H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) = - \frac{6113}{T} + 12,64$$

$T_A^0 \ll T_B^0$, l'acétone est le plus volatil

② Equilibre $p_T = x_A p_A^*(T) + x_B p_B^*(T) = p_A(T) + p_B(T)$

$$1 = x_A p_A^*(T) + x_B p_B^*(T)$$

③ $340 < T < 360 \text{ K}$ sous 1 atm

Calcul de x_B $1 = (1-x_B) p_A^*(T) + x_B p_B^*(T) \quad (1)$

$$\text{et } x_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{60 \times 12 / 123}{40 \times 615 / 58 + 60 \times 12 / 123} = 0,52$$

$$x_B = 0,52$$

En utilisant (1), on exprime T par x_B - on en tire

$$1 = 0,482 \exp \left(- \frac{3839}{T} + 11,66 \right) + 0,518 \exp \left(- \frac{6113}{T} + 12,64 \right)$$

T (K)	p_A^* (atm)	p_B^* (atm)	$(1-x_B) p_A^* + x_B p_B^*$
340	1,443	0,0043	0,7
350	2	0,0080	0,968
351	2,063	0,0084	0,998
360	2,71	0,013	1,313

$$T_E = 351 \text{ K à } 1 \text{ kPa}$$

④ Calcul de y_B

$$y_B = \frac{p_B}{p_T} = \frac{x_B p_B^*}{p_T} = \frac{0,52 \times 0,0084}{1}$$

$$y_B = 4,3 \times 10^{-3} \quad \text{à } T = 351 \text{ K}$$

$$\text{et } \% m_B = 100 \times \frac{m_B}{m_T} = 100 \times \frac{4,3 \times 10^{-3} \times 123}{4,3 \times 10^{-3} \times 123 + 0,9956 \times 58}$$

$$\% m_B = 9,91\%$$

II Solide - liquide et liquide - vapeur

① Non fusible jointe

Composé défini $A_2 B_3$

② a) $x_B = 0,15$ à $T = 212^\circ \text{C}$

$x_{L_B} = 0,13$ et $x_{V_B} = 0,20$

$$\left\{ \begin{aligned} m_L (0,15 - 0,13) &= m_V (0,2 - 0,15) \\ m_L + m_V &= 3 \end{aligned} \right. \Leftrightarrow m_V = 0,857$$

$$m_L + m_V = 3$$

Si GP, $V = \frac{m_V}{\rho} = \frac{0,857 \times 8,32 \times (273 + 212)}{101325}$

$$V = 0,034 \text{ m}^3 = 34 \text{ L}$$

④

d) $T = 59^\circ\text{C}$, $x_B = 0,64$ (25 A_2B_3 et B)

$x_{S_{B_2}} = 0,6$ et $x_{S_{B_3}} = 0,96$
 A_2B_3

$m_{A_2B_3} = \frac{1}{5} \times 3 \times \frac{0,96 - 0,61}{0,96 - 0,6} = 1$

$m_{A_2B_3} = 0,533 \text{ mol}$

Pour $59 < T < 65^\circ\text{C}$, β d'existence en B et des A_2B_3 cristallines.

④ $1f_2$ à $x_B = 0,75$
En fait de colonne \rightarrow azéotrope ($x_B = 0,72$).
Dans le brouillard \rightarrow B pur.

Calcul de m_B (max de B dans $1f_2$ à $x_B = 0,75$)

$0,75 = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{m_B / M_B}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}}$ avec $M_A = M_B$

$\Rightarrow m_B = 750 \text{ g}$ et $m_A = 250 \text{ g}$
pour 1000 g.

Tout A est dans l'azéotrope ($x_A = 0,58$) $m_A = 250 \text{ g}$

et $0,58 = \frac{m_A}{m_A + m'_B}$
 $m'_B = 181 \text{ g}$ dans l'azéotrope

Phase de B pur résiduelle dans le brouillard $\rightarrow m''_B = 750 - 181$

Bilan $\left\{ \begin{array}{l} \text{Azéotrope} \\ \text{Brouillard} \end{array} \right. \begin{cases} m_A = 250 \text{ g} \\ m'_B = 181 \text{ g} \end{cases} \Rightarrow m_T = 431 \text{ g}$
 $m''_B = 569 \text{ g}$
 $m''_B = 569 \text{ g}$

③

b) $x_B = 0,15$, $T = 70^\circ\text{C}$.

à $x_{BL} = 0,2$ et solide A pur.

$\left\{ \begin{array}{l} m_L (0,2 - 0,15) = m_S (0,15 - 0) \\ m_L + m_S = 3 \end{array} \right.$

$m_L = 3,25 \text{ moles}$

et $x_{AL} = 1 - 0,2 = 0,8$.

donc $m_{AL} = 0,8 \times 3,25$

$m_{AL} = 1,8 \text{ moles de A}$

③ a) $x_B = 0,64$, $T = 71^\circ\text{C}$. ($A_2B_3 + \text{Liq}$)

$x_{B_3} = 0,6$ et $x_{B_2} = 0,66$.

donc $m_{A_2B_3} = \frac{1}{5} \times 3 \times \frac{0,66 - 0,64}{0,66 - 0,6} = 0,2 \text{ moles}$

$m_{A_2B_3} = 0,2 \text{ moles}$

b) $T = 65^\circ\text{C}$, au début de l'eutectique (A_2B_3 , $\text{LiqE} + \text{qq cristaux de B}$)

$x_{B_3} = 0,6$ et $x_{B_2} = x_{B_E} = 0,70$

donc $m_{A_2B_3} = \frac{1}{5} \times 3 \times \frac{0,70 - 0,64}{0,70 - 0,6} = 0,36 \text{ mol}$

$m_{A_2B_3} = 0,36 \text{ mol}$

c) En fin de solidification (fin de phase eutectique) $\left\{ \begin{array}{l} x_{B_3} = 0,6 \\ x_{B_2} = 0,94 \end{array} \right.$ (dernière goutte de LiqE)

$m_{A_2B_3} = \frac{1}{5} \times 3 \times \frac{0,94 - 0,64}{0,94 - 0,6} = 0,529 \text{ mol}$

$m_{A_2B_3} = 0,529 \text{ mol}$

$P = 1 \text{ atm.}$

