

PC\* 2022/ 2023

*Bellevue*

DS de chimie 1 – 16 Septembre

Eléments de correction

**Remarques préliminaires sur la présentation****Rapport X-ENS PC 2021**

*Le niveau global des copies est satisfaisant, la majorité des copies sont présentées proprement, les résultats sont souvent mis en valeurs. Cet effort doit se poursuivre et est fortement encouragé. Nous insistons sur ce point chaque année. Cependant, l'emploi d'un vocabulaire inapproprié a été observé de manière plus récurrente (utilisation de base à la place d'acide, ou de mésomère à la place d'inductif, etc). Cela affecte l'évaluation globale de la copie.*

*..Les justifications sont parfois très légères, voire inexistantes lorsqu'elles ne sont pas explicitement demandées. Le correcteur attend pourtant, quelle que soit la question, un minimum d'explications et non une simple écriture du résultat. De façon générale, chaque question appelle une réponse concise mais argumentée, s'appuyant sur un raisonnement physique rigoureux. Trop de par cœur intervient la plupart du temps en lieu et place du raisonnement menant à des erreurs par faute de compréhension.*

**Rapport Centrale PC 2021**

*En termes de communication enfin, la présentation des copies est globalement satisfaisante. Le jury invite les candidats à aérer leur copie pour en faciliter la lecture. La maîtrise d'un vocabulaire précis et une rédaction concise sont la garantie de pouvoir aborder le sujet dans son ensemble*

**Rapport Mines-Ponts PC 2021**

*La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles. Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires. Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi dans une copie scientifique.*

*Les efforts de présentation des copies relèvent de la diplomatie : une écriture claire, sans rature, des dessins précis sont autant d'atouts pour favoriser la communication en direction du correcteur.*

*Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats.*

**Rapport CCINP 2021**

*D'une façon générale, on note un manque d'efforts de présentation de la part des candidats : écriture parfois illisible ; nombreuses ratures dans les copies ; numérotation des questions et notations utilisées dans les énoncés non respectées, etc. La lecture de certaines copies, qui s'apparentent parfois plus à des brouillons, devient ainsi problématique. Par ailleurs, certains candidats ne semblent pas lire l'ensemble des énoncés et ne répondent donc que partiellement aux questions.*

**Exercice 1.**

**Q1.** A partir de la composition de l'air on obtient sans difficulté  $M_{\text{air}} = 0,20M(\text{O}_2) + 0,80 M(\text{N}_2)$

$$M_{\text{Air}} = 28,8 \text{ gmol}^{-1} \approx 29 \text{ gmol}^{-1}$$

Pour un gaz , la densité est définie **par rapport à l'air :**

$$\text{densité} = \frac{\text{masse volumique du gaz}}{\text{masse volumique de l'air}} = \frac{M}{M_{\text{air}}}$$

*Masse volumique du gaz : masse d'un volume de gaz V pris dans des conditions de température et de pression fixées P et T*

*Masse volumique de l'air : masse du même volume V d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression .*

*L'hypothèse de gaz parfait permet d'écrire :  $PV = n_{\text{air}} RT = (m_{\text{air}}/M_{\text{air}}) RT$  et  $PV = n_{\text{gaz}} RT = (m_{\text{gaz}}/M_{\text{gaz}})RT$ , d'où m'expression ci-dessus .....*

Soit  $d = \frac{M}{29}$  avec M exprimée en  $\text{gmol}^{-1}$

**Q2.** On note  $n_0$  la quantité de matière initiale de l'assemblage  $(HF)_n$ . Le bilan de matière à l'équilibre en fonction de  $\alpha_1$  et de  $n_0$  s'écrit

	$HF_n$	$\rightleftharpoons$	$n HF$	$n_{\text{tot gaz}}$
Initial	$n_0$			$n_0$
Equilibre	$n_0 (1 - \alpha_1)$		$nn_0 \alpha_1$	$n_0 (1 + (n-1) \alpha_1)$

Expression de la densité dans l'état initial et dans l'état d'équilibre

**A l'état initial**,  $HF_n$  est le seul gaz présent :  $d_i = \frac{M(HF_n)}{29} = n \frac{M(HF)}{29}$  : on peut déterminer  $n$  :  **$n = 6$**

**A l'état d'équilibre**, le système est constitué d'un mélange de gaz :  $d_f = \frac{M_f}{29}$  avec  $M_f$  : masse molaire du mélange.

De la même façon que la masse molaire de l'air s'exprime selon  $M = x_{O_2}M_{O_2} + x_{N_2}M_{N_2}$ , la masse molaire d'un mélange s'exprime selon  $M = \sum x_i M_i$ ;  $x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$ ,  $M_i$  sa masse molaire.

$$M_f = \frac{nn_0\alpha_1}{n_0(1+(n-1)\alpha_1)} M(HF) + \frac{n_0(1-\alpha_1)}{n_0(1+(n-1)\alpha_1)} M(HF_n) = \frac{nn_0\alpha_1}{n_0(1+(n-1)\alpha_1)} M(HF) + \frac{nn_0(1-\alpha_1)}{n_0(1+(n-1)\alpha_1)} M(HF)$$

$$d_f = \frac{n}{(1 + (n - 1)\alpha_1)} M(HF)$$

A.N.

$$\alpha_1 = 0,20$$

Constante d'équilibre  $K^\circ$

Elle est définie par  $K^\circ = Q_{\text{req}}$  et  $Q_r = \frac{(a(HF))^n}{a(HF_n)} = \frac{P_{HF}^6}{P_{HF_6} P^{5}} = \frac{(6n_0\alpha)^6}{(n_0(1-\alpha))(n_0(1+5\alpha))^5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^5$

Soit  $K^\circ = \frac{(6\alpha_1)^6}{(1-\alpha_1)(1+5\alpha_1)^5} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^5$  A.N.  **$K^\circ = 0,122$**

**Q3.** La température n'ayant pas été modifiée, la constante d'équilibre conserve la même valeur.

L'équation vérifiée par  $\alpha_2$  s'écrit  $K^\circ = \frac{(6\alpha_2)^6}{(1-\alpha_2)(1+5\alpha_2)^5} \left(\frac{P_2}{P^\circ}\right)^5$

On observe  $\alpha_2 = 0,55 > \alpha_1$  : la réaction est favorisée par une diminution de pression, ce qui est en accord avec l'augmentation du nombre de moles de gaz.

#### Extrait du rapport Centrale PC 2021

*Q16. Une majorité de candidats connaît la composition molaire moyenne de l'air et sait l'exploiter correctement pour évaluer  $M_{\text{air}}$ . Quelques mélanges fantaisistes sont toutefois proposés. Des confusions entre la densité d'un gaz par rapport à l'air et la densité d'un liquide par rapport à l'eau sont rencontrées. Certains raisonnements n'aboutissent pas, les candidats oubliant de considérer que la masse volumique du gaz et de l'air sont mesurées dans les mêmes conditions de température et de pression.*

*Q17. Trop souvent, les candidats se contentent de calculer le rapport entre la densité initiale et la densité finale du mélange pour calculer  $n$ . Ce raisonnement est faux, dans la mesure où l'assemblage  $(HF)_n$  n'est pas totalement dissocié dans l'état final. Le calcul de la densité finale doit tenir compte des proportions de l'assemblage  $(HF)_n$  et de  $HF$  dans le mélange gazeux.*

*Q18. Les réponses à cette question sont majoritairement fausses. Le bilan de matière est rarement effectué, le taux de dissociation de  $(HF)_n$  est parfois confondu avec la fraction molaire de  $HF$ . L'expression littérale de la constante d'équilibre est souvent erronée.*

**Exercice 2**

Q4. Dans le domaine 4, on observe des systèmes monophasés, ce sont **des solutions d'eau dans l'aniline**

La fraction massique en aniline vérifie :

$$w_{\text{aniline}} = \frac{m_{\text{aniline}}}{m_{\text{aniline}} + m_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{aniline}} M_{\text{aniline}}}{n_{\text{aniline}} M_{\text{aniline}} + n_{\text{eau}} M_{\text{eau}}} = \frac{x_{\text{aniline}} M_{\text{aniline}}}{x_{\text{aniline}} M_{\text{aniline}} + (1 - x_{\text{aniline}}) M_{\text{eau}}}$$

A.N.

$$w_{\text{aniline}} = 0,89$$

Q5. La quantité maximale renvoie à la notion de solubilité : on considère le point situé sur la branche à droite de la courbe de démixtion et une température de 40°C .

On lit son abscisse  $x_{\text{aniline}} = 0,75$

$$\text{D'où } x_{\text{aniline}} = \frac{n_{\text{aniline}}}{n_{\text{aniline}} + n_{\text{eau}}} \Rightarrow n_{\text{eau}} = n_{\text{aniline}} \frac{1 - x_{\text{aniline}}}{x_{\text{aniline}}}$$

Et dans 500 mL d'aniline, on compte  $n_{\text{aniline}} = 500 * 1,02/93 = 5,48 \text{ mol}$   $n_{\text{eau}} = 1,83 \text{ mol}$

Conclusion  **$m_1 = 32,9 \text{ g}$**

Q6. Dans un premier temps il est impératif de déterminer la fraction molaire de l'aniline pour le système considéré

$$n_{\text{eau}} = 20 / 18 = 1,11 \text{ mol}$$

$$x_{\text{aniline}} \approx 0,5$$

$$n_{\text{aniline}} = 100 * 1,02 / 93 = 1,10$$

6a. La température de vaporisation totale est lue sur la courbe de rosée pour  $x = 0,5$  : **160° C**

6b. Le point de coordonnées ( $x = 0,5$  et  $t = 120^\circ\text{C}$ ) se situe à l'intérieur du domaine diphasé 2 : le système est constitué d'une phase liquide et d'une phase vapeur .

Par application du théorème de l'horizontale, on lit  $x_{\text{aniline}}^l = 0,88$  et  $x_{\text{aniline}}^v = 0,12$

Par application du théorème des segments inverses  $\frac{n^l}{n} = \frac{0,5 - 0,12}{0,88 - 0,12} = 0,5$

Ainsi :  $n_1 = 0,5 (1,11 + 1,10) = 1,10$ ,  $n_{\text{aniline}}^l = 0,88 * 1,10 = 0,97 \text{ mol}$  ( $n_{\text{eau}}^l = 1,10 - 0,97 = 0,13 \text{ mol}$ )

Et finalement la masse est  **$m_2 = 0,97 * 93 = 90,2 \text{ g}$**

6c. De 160°C à 98,5°C, le système est constitué d'une phase liquide et d'une phase vapeur dont la composition varie .

Quand la température atteint 98,5°C, une deuxième phase liquide apparaît puis la vapeur restante va progressivement passer à l'état liquide. Et finalement on observera deux phases liquides : une solution saturée d'eau dans l'aniline ( $x = 0,60$ ) et une solution saturée d'aniline dans l'eau ( $x = 0,02$ )

**Exercice 3**

**Q7.** Pour calculer une solubilité on considère une solution saturée caractérisée par la réaction de dissolution . Il suffit ensuite de faire un bilan de matière et d'exprimer la solubilité en fonction des concentrations des espèces présentes dans la solution saturée .

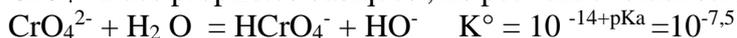
Pour le chlorure d'argent :  $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$  ,  $s = [\text{Ag}^+]$  et  $s = [\text{Cl}^-]$

$$\text{A l'équilibre} : K_{S1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 \quad \boxed{s = \sqrt{K_{S1}}}$$

$$\text{A. N.} \quad \boxed{s = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}}$$

Pour le chromate d'argent :  $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$   $[\text{Ag}^+] = 2s$

$\text{CrO}_4^{2-}$  a des propriétés basiques , ils peuvent évoluer selon



Hypothèse : on néglige ces propriétés basiques (valeur de  $K^\circ$ )      Alors :

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$\text{A l'équilibre} : K_{S2} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 4s^3 \quad \boxed{s = \sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{4}}}$$

$$\text{A. N.} \quad \boxed{s = 6,80 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}}$$

Les réactions de dissolution n'ont pas la **même stoechiométrie** : les valeurs relatives de leur avancement à l'équilibre ne peuvent pas être prévues simplement par la comparaison de leurs constantes d'équilibre . On a  $K_{S2} < K_{S1}$  mais cela ne conduit pas à  $s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < s(\text{AgCl})$  .

**Q8.** Le pH ne peut avoir une influence que si les produits de la réaction (les ions constitutifs ici) ont des propriétés acides ou basiques .

**Pas d'influence du pH pour la solubilité de AgCl**

**La solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  dépend du pH .**

En tenant compte des propriétés basiques des ions chromate c'est à dire de la réaction de solvolysé basique écrite ci-dessus , on a plus rigoureusement

$$s = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] \quad \text{et} \quad [\text{Ag}^+] = 2s$$

A l'équilibre , l'application de la loi d'action des masses aux deux réactions conduit à

$$K_{S2} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad \text{et} \quad K_A = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]}$$

D'où , en notant  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$s = [\text{CrO}_4^{2-}] \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right) \quad \Rightarrow \quad 4s^3 = K_S \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right) \quad \text{et} \quad \boxed{s = \sqrt[3]{\frac{K_{S2}}{4} \left( 1 + \frac{h}{K_A} \right)}}$$

Une diminution du pH ( augmentation de h) a pour effet d'augmenter la solubilité .

Lors du dosage , l'apparition du précipité permet de repérer la fin de réaction . Il est donc nécessaire d'avoir le précipité . Si on se place en milieu trop acide , la solubilité augmente et par conséquent on ne verra pas de solide : on ne pourra pas visualiser l'équivalence .

Si on se place en milieu basique , il y a un risque de précipitation de l'hydroxyde d'argent  $\text{AgOH}$  ou de l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  .

**Q9.** On note  $s_1'$  et  $s_2'$  les solubilités respectives de  $\text{AgCl}$  et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  dans cette solution .

La solution saturée est ici caractérisée par les 2 réactions de dissolution.

Un bilan de matière à l'équilibre conduit alors à

$$[\text{Ag}^+] = s_1' + 2s_2' \quad [\text{Cl}^-] = s_1' \quad \text{et} \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = s_2' \quad (\text{en négligeant les propriétés basiques})$$

Par application de la loi d'action des masses on obtient alors les deux équations :

$$K_{s1} = [Ag^+][Cl^-] = (s_1' + 2s_2') s_1'$$

$$K_{s2} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (s_1' + 2s_2')^2 s_2'$$

On en déduit par exemple  $s_2' = \frac{K_{s2}}{K_{s1}^2} s_1'^2$  , d'où l'équation demandée :

$$s_1'^2 + 2 \frac{K_{s2}}{K_{s1}^2} s_1'^3 = K_{s1}$$

**Q10.** Le tracé du diagramme nécessite d'écrire la **condition de précipitation** : «  $Q_r > K_s$  » et ensuite de déterminer les concentration des ions dans la solution obtenue en ajoutant un volume V de la solution de nitrate d'argent .

Pour AgCl :  $[Ag^+][Cl^-] > K_{s1}$  ou  $pAg < pK_{s1} + \log ([Cl^-])$  avec  $[Cl^-] = \frac{C_{Cl}V_0}{V_{tot}}$

$$V_{tot} = V_{ini} + V = 101 + V \text{ mL}$$

Hypothèse :  $V \ll V_{ini}$

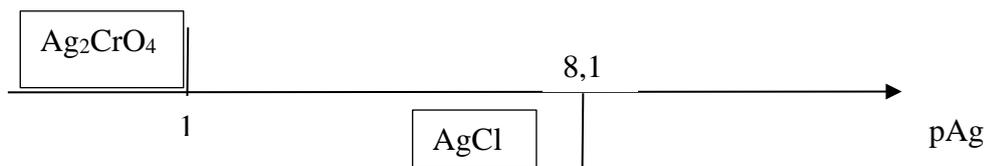
$$[Cl^-] = 0,02 \cdot 100 / 101 = 0,0198 \approx 0,02 \text{ molL}^{-1}$$

$$pAg < 8,1$$

Pour  $Ag_2CrO_4$  :  $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] > K_{s2}$  ou  $pAg < 0,5pK_{s1} + 0,5 \log ([Cl^-])$

$$\text{avec } [CrO_4^{2-}] = \frac{C_{Cr}V}{V_{tot}} \approx \frac{C_{Cr}V}{V_{ini}} \quad [CrO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-3} * \frac{1}{101} = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

$$pAg < 3,6$$



**AgCl est le premier précipité à se former**

*Calcul du volume de la solution de nitrate d'argent à verser pour voir le précipité*

En conservant les notations :  $[Cl^-] = \frac{C_{Cl}V_0}{V_{tot}}$  ,  $[Ag^+] = \frac{C_{Ag}V}{V_{tot}}$

$$V_{tot} = V_{ini} + V = 101 + V \text{ mL} \approx 101 \text{ mL}$$

Condition de précipitation :  $\frac{C_{Cl}V_0 C_{Ag}V}{V_{ini}^2} > K_{s1}$  A.N :  **$V > 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ L}$**  (hypothèse vérifiée)

**Le précipité blanc de AgCl apparaît dès la première goutte versée .**

**Q11.** L'apparition du précipité rouge indique la fin de la réaction de dosage des ions chlorure basée sur la réaction d'équation bilan :  $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$

A ce moment là on a  $n(Ag^+)_{0 \rightarrow V} = n(Cl^-)_0$  soit  $CV = C_{Cl} V_0$

$$\mathbf{C_{Cl} = 0,018 \text{ molL}^{-1}}$$

**Q12.** Quand le précipité de chromate d'argent apparaît , le précipité de AgCl est également présent . Ainsi , les concentrations des ions vérifient les relations :

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{s1} \quad \text{et} \quad [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = K_{s2}$$

En se plaçant à l'apparition du précipité on peut considérer que  $[CrO_4^{2-}] \approx n(CrO_4^{2-})_{initial} / V_{tot}$  , soit

$$[CrO_4^{2-}] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} * 1 / (101 + 9) = 2,27 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$$

et si on néglige la dilution :  $[\text{CrO}_4^{2-}] \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1/101 = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

On en déduit  $[\text{Ag}^+]^2 = K_{s2} / [\text{CrO}_4^{2-}]$  :  $[\text{Ag}^+] = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$

Et enfin  $[\text{Cl}^-] = K_{s1} / [\text{Ag}^+]$  :  $[\text{Cl}^-] = 7,04 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$

La quantité d'ions dosée à  $V = 9 \text{ mL}$  est par conséquent  $0,018 \cdot 100 - 7,04 \cdot 10^{-7} \cdot 101 = 1,799 \text{ mmol}$

Précision du dosage :  $\frac{\text{quantité dosée}}{\text{quantité initiale}} = \frac{1,799}{0,018 \cdot 100} = 99,9 \%$  : tres bonne précision , l'apparition du précipité rouge est bien un détermination précise de l'équivalence .

### Précipitation des sels d'argent :

**Q13.** On adopte la démarche classique en utilisant les propriétés basiques de  $\text{S}^{2-}$



A l'équilibre  $K^\circ = \frac{x^2}{C-x}$

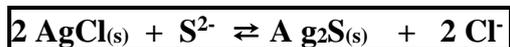
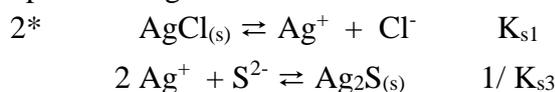
La résolution conduit à  $x = 0,06$  et  $\text{pH} = 14 + \log x$

$$\boxed{\text{pH} = 12,8}$$

Pour mesurer le pH il faut relier une **électrode de verre et une électrode de référence** ( ou une **électrode de verre combinée**) à un **pH-mètre** .

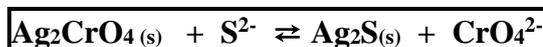
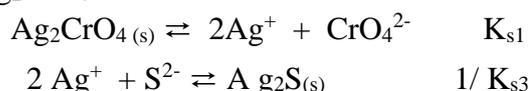
**Q14.** Formation de sulfure d'argent

**Q14a.** A partir de  $\text{AgCl}$



$$\boxed{K^\circ = \frac{K_{s1}^2}{K_{s3}} = 10^{29,6}}$$

A partir de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$



$$\boxed{K^\circ = \frac{K_{s2}}{K_{s3}} = 10^{37,3}}$$

Pour les deux réactions , leur constante d'équilibre vérifie bien (!) la condition  $K^\circ \gg 10^4$  : les deux réactions sont **quantitatives** .

**Q14b.** Les deux réactions étant quantitatives , la quantité de matière d'ions sulfure peut s'exprimer simplement selon :

$$n_{\min} (\text{S}^{2-}) = 0,5 n (\text{AgCl}) + n (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$\text{Et par ailleurs } n_{\min} (\text{S}^{2-}) = C V_{\min} \quad \text{d'où} \quad CV = 0,5 n (\text{AgCl}) + n (\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

$$\text{A.N. } M(\text{AgCl}) = 143,4 \text{ gmol}^{-1}$$

$$n (\text{AgCl}) = 8,00/143,4 = 0,056 \text{ mol}$$

$$M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,8 \text{ gmol}^{-1}$$

$$n (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,00 / 331,8 = 0,006 \text{ mol}$$

$$\boxed{V_{\min} = 340 \text{ mL}}$$

Obtention de l'argent métallique

**Q15a.** Dans le sulfure d'argent, le degré d'oxydation de l'argent est le même que celui de l'ion  $\text{Ag}^+$  : +I  
 Dans l'argent métallique, le degré d'oxydation de l'argent est 0

**La transformation chimique envisagée est donc une réaction redox.**

(l'argent est réduit et parallèlement le soufre est oxydé du degré -II au degré + IV)

**Q15b.** La quantité minimale de dioxygène vérifie  $n_{\min}(\text{O}_2) = n(\text{Ag}_2\text{S})$

Et compte tenu de la composition de l'air  $n_{\min}(\text{air}) = 5 n_{\min}(\text{O}_2)$

Enfin en assimilant l'air à un mélange idéal de gaz parfaits :  $PV_{\text{air}} = n_{\min}(\text{air}) RT$

A.N.  $M(\text{Ag}_2\text{S}) = 247,9 \text{ g mol}^{-1}$      $n(\text{Ag}_2\text{S}) = 0,039 \text{ mol}$      $n(\text{air}) = 0,195 \text{ mol}$

**$V_{\text{air}} = 21,6 \text{ L}$**

Masse d'argent récupérée

$n(\text{Ag})_{\max} = 2 n(\text{Ag}_2\text{S})$

**$m(\text{Ag})_{\max} = 8,4 \text{ g}$**

**Q15c.** En aérant le four, on introduit de l'air et donc du dioxygène : ainsi on est sûr que  $\text{O}_2$  ne se retrouve en défaut.

**Q15d.** Le dioxyde de soufre est connu pour avoir des propriétés acides en solution aqueuses. Pour le piéger on peut le faire barboter dans solution basique. On déplace l'équilibre de dissolution ( $\text{SO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$ ) vers la droite : le dioxyde de soufre est éliminé du mélange gazeux.

Exercice 4 : Etude d'une distillation

**Q16.** La différence fondamentale entre un montage de distillation élémentaire et un montage de distillation fractionnée se situe au niveau de la colonne qui surmonte le ballon : colonne de verre courte pour l'un, colonne à distiller pour l'autre.

**Q17.**  $T(x_A)$  : courbe d'ébullition : courbe donnant la température d'apparition de la première bulle de vapeur lors de l'échauffement isobare (ou température de disparition de la dernière bulle de vapeur lors du refroidissement isobare)

$T(y_A)$  : courbe de rosée : courbe donnant la température de disparition de la dernière goutte de liquide lors de l'échauffement isobare (ou température d'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement isobare)

Sur le diagramme, on lit  $T_{\text{eb}}(\text{A}) = T(x=1) = 90^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{eb}}(\text{B}) = T(x=0) = 73^\circ\text{C}$

Le composé le plus volatil est celui caractérisé par la température d'ébullition la plus basse : **composé B**.

Le composé B passe plus facilement en phase vapeur que A :  **$P_{\text{B}}^* > P_{\text{A}}^*$** .

**Q19.** La pression totale de la phase vapeur est liée aux pressions partielles par la relation

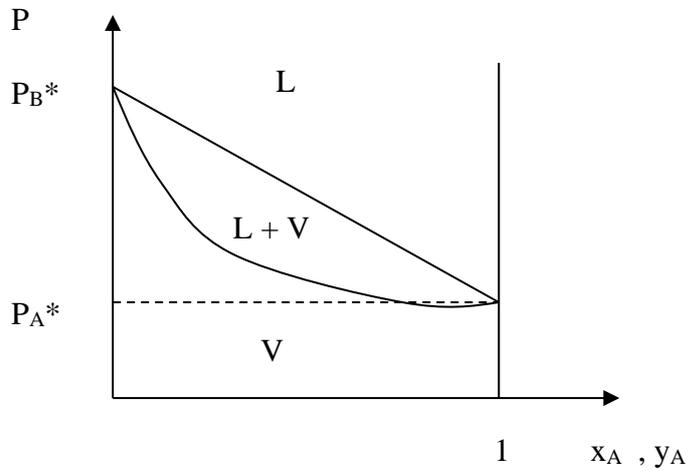
$P = P_{\text{A}} + P_{\text{B}}$  soit  $P = x_{\text{A}}P_{\text{A}}^* + x_{\text{B}}P_{\text{B}}^*$ , or  $x_{\text{A}} + x_{\text{B}} = 1$  d'où  **$P = P_{\text{B}}^* + x_{\text{A}}(P_{\text{A}}^* - P_{\text{B}}^*)$**

P est une fonction affine de  $x_{\text{A}}$

D'autre part,  $P_A = y_A P$  soit  $x_A P_A^* = y_A P$

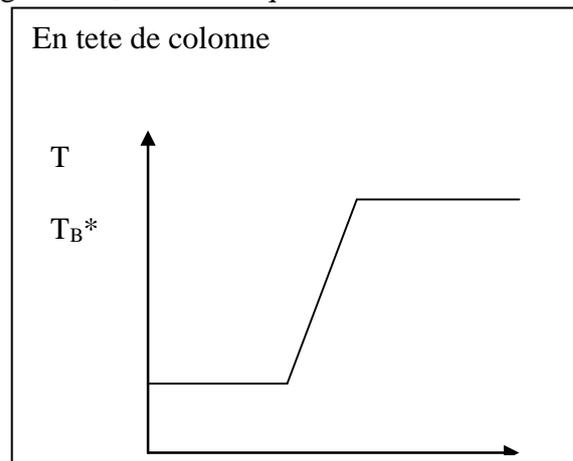
En utilisant l'expression précédente de  $P$ , on obtient  $y_A P = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}$ , soit  $P = \frac{P_A^* P_B^*}{P_A^* - y_A (P_A^* - P_B^*)}$

Allure du diagramme isotherme



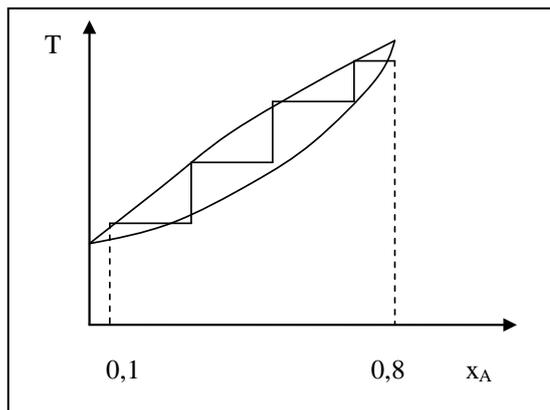
**Q20.** en suivant la progression de la distillation sur le diagramme, on trouve que le distillat est le composé **B (composé le plus volatil)**

**Q21.** evolution de la température en tête de colonne :



**Q22.** Nombre de plateaux : il ne peut être déterminé qu'en les traçant sur le diagramme, le point de départ est le point situé sur la courbe d'ébullition et d'abscisse  $x = 0,8$  ; le point d'arrivée est situé sur la courbe de rosée et d'abscisse  $x = 0,10$ .

On compte alors **4 paliers**



**Application au mélange méthanol-butanone**

**Q23.** La présence d'un extremum ( azéotrope) suffit à dire que le mélange liquide n'est pas idéal . Entre deux molécules de méthanol peuvent se développer des liaisons hydrogène , ce n'est pas le cas entre deux molécules de butanone .

**Q24.** Le point particulier du diagramme est nommé point azéotrope , il est situé à l'intersection des courbes d'ébullition et de rosée .

Propriété physique : la vaporisation d'un mélange de composition azéotrope se produit à température constante ( à P fixée ) et à composition constante ...comme un corps pur .

**Q25.** Un mélange équimolaire correspond à  $x_A = x_B = 0,5$  . La distillation de ce mélange conduit au mélange azéotrope ( $x \approx 0,85$ ) . D'autre part le résidu est idéalement constitué de butanone pure , autrement dit le distillat contient la totalité du méthanol .

Pour le mélange initial ( $x_1 = 0,5$  , soit  $n_1 = n_2$ )  $m = n_1 M_1 + n_2 M_2 = n_1 ( M_1 + M_2)$   
 $n_1 = 100 / ( 32+72) = \mathbf{0,96 \text{ mol}}$

Pour le distillat :

$$x_1 = \frac{n_{1d}}{n_{1d} + n_{2d}} = 0,85 \quad , \text{ soit } n_{2d} = n_{1d} \frac{1-x_1}{x_1} = \frac{0,15}{0,85} n_{1d} = \frac{0,15}{0,85} n_1$$

Et enfin  $m_d = n_{1d} M_1 + n_{2d} M_2$

A.N .  $n_{2d} = 0,10 * 0,96 = 0,17 \text{ mol}$

$$\mathbf{m_d = 42 \text{ g}}$$

*A l'échelle industrielle :*

**Q26-** Pour une fraction molaire proche de 0,5 , on se trouve à gauche de l'azeotrope :

**Le distillat D<sub>1</sub> est u mélange méthanol-butanone de composition azéotrope :  $x_1 = 0,85$**   
**Le résidu B<sub>1</sub> ne contient que du composé 2 ( butanone)**

**Q27-** Pour la deuxième colonne le mélange initial se trouve à droite de l'azéotrope

**Le distillat D<sub>2</sub> est un mélange méthanol-butanone de composition azéotrope :  $x_1 \approx 0,65$  (cf question suivante : en fait 0,67)**  
**Le résidu B<sub>2</sub> ne contient que du composé 1 ( méthanol)**

Ce dispositif à deux colonnes permet de recueillir du méthanol (B2) **et** de la butanone (B1) **purs** .

**Q28** . En ne considérant que la deuxième colonne , les espèces qui entrent ( avec un débit D<sub>1</sub>) se retrouvent soit dans le distillat D<sub>2</sub> , soit dans le résidu B<sub>2</sub> ; d'où

$$\mathbf{D_1 = D_2 + B_2}$$

Et , de même , en ce qui concernent l'éthanol

$$\mathbf{x_{D1} D_1 = x_{D2} D_2 + x_{B2} B_2}$$

On obtient :  $B_2 = 139,1 - 80,8 = 58,3 \text{ kmolh}^{-1}$

$$0,80 * 139,1 = 0,67 * 80,8 + x_{B2} * 58,3$$

$$\mathbf{x_{B2} = 0,98}$$

L'alcool récupéré est donc pur à 98 %

**Q29.** En considérant ici simplement la première colonne , on peut écrire de même

$$\mathbf{A + D_2 = B_1 + D_1}$$

et

$$\mathbf{z_{AA} + x_{D2} D_2 = x_{B1} B_1 + x_{D1} D_1}$$

D'où  $B_1 = 100 + 80,8 - 139,1 = 41,7$  et

$$41,7 x_{B1} = 0,58 * 100 + 0,67 * 80,8 - 0,8 * 139,1$$

$$\mathbf{x_{B1} = 0,02}$$

Ainsi on a bien de la propanone pure à 99 , 98 % ; la séparation est bien efficace.