

Concours MP 2015

- Les gaz sont supposés parfaits et Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Les masses molaires (en g.mol⁻¹) de : argent (Ag) = 108,0 ; oxygène (O) = 16,0 et cuivre (Cu) = 63,5
- Numéro atomique de l'argent (Ag) = 47
- Paramètre de la maille cubique de l'oxyde Ag₂O : $a = 472 \text{ pm}$.

À 298K,

- $\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ $\log_{10} ([\text{Ag}^+]_{\text{éq}}) = 6,33\text{-pH}$.
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x) \text{ (en V)}$.

Problème III : équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires

A) Mélange idéal :

L'argent et le cuivre sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Établir l'expression des pressions partielles P_{Ag} en fonction de la fraction molaire dans la phase liquide x_{Cu} .

Soit un mélange binaire liq/vap à l'équilibre :

$$\mu_{Ag}^{liq} = \mu_{Ag}^{vap} \quad \text{et} \quad \mu_{Cu}^{liq} = \mu_{Cu}^{vap}$$

Les mélanges étant idéaux :

$$(1) \quad \mu_{Ag}^{vap} + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln y_{Ag} = \mu_{Ag}^{liq} + RT \ln x_{Ag}$$

Cette expression est aussi valable dans le cas d'un corps pur i.e. dans le cas où $P = P_{Ag}^*$ et $x_{Ag} = y_{Ag} = 1$
donc (1) devient $\mu_{Ag}^{vap} + RT \ln \frac{P^*}{P_0} = \mu_{Ag}^{liq} \quad (2)$

$$(1) \text{ et } (2) \Rightarrow \mu_{Ag}^{vap} + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln y_{Ag} = \mu_{Ag}^{liq} + RT \ln \frac{P^*}{P_0} + RT \ln x_{Ag}$$

$$\Rightarrow P y_{Ag} = P_{Ag}^* x_{Ag} \Rightarrow \left[\frac{P}{P_{Ag}^*} = \frac{x_{Ag}}{y_{Ag}} \right] \quad \left[\frac{P}{P_{Ag}^*} = \frac{x_{Ag}}{(1-x_{Cu})} \right]$$

1-b) Donner l'expression de la pression partielle de (Cu) en fonction de x_{Cu} .

De m (loi de Raoult) $P_{Cu} = x_{Cu} P_{Cu}^*$

1-c) Dédurre l'expression de la courbe d'ébullition isotherme.

$$P = f(x_{Cu})$$

$$P = P_{Cu} + P_{Ag} = x_{Cu} P_{Cu}^* + (1-x_{Cu}) P_{Ag}^* = (P_{Cu}^* - P_{Ag}^*) x_{Cu} + P_{Ag}^*$$

2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes $P_{Ag} = f(x_{Cu})$ et $P_{Cu} = f(x_{Cu})$ et celle de la pression total $P = f(x_{Cu})$.

Répondre sur la figure de la page suivante.

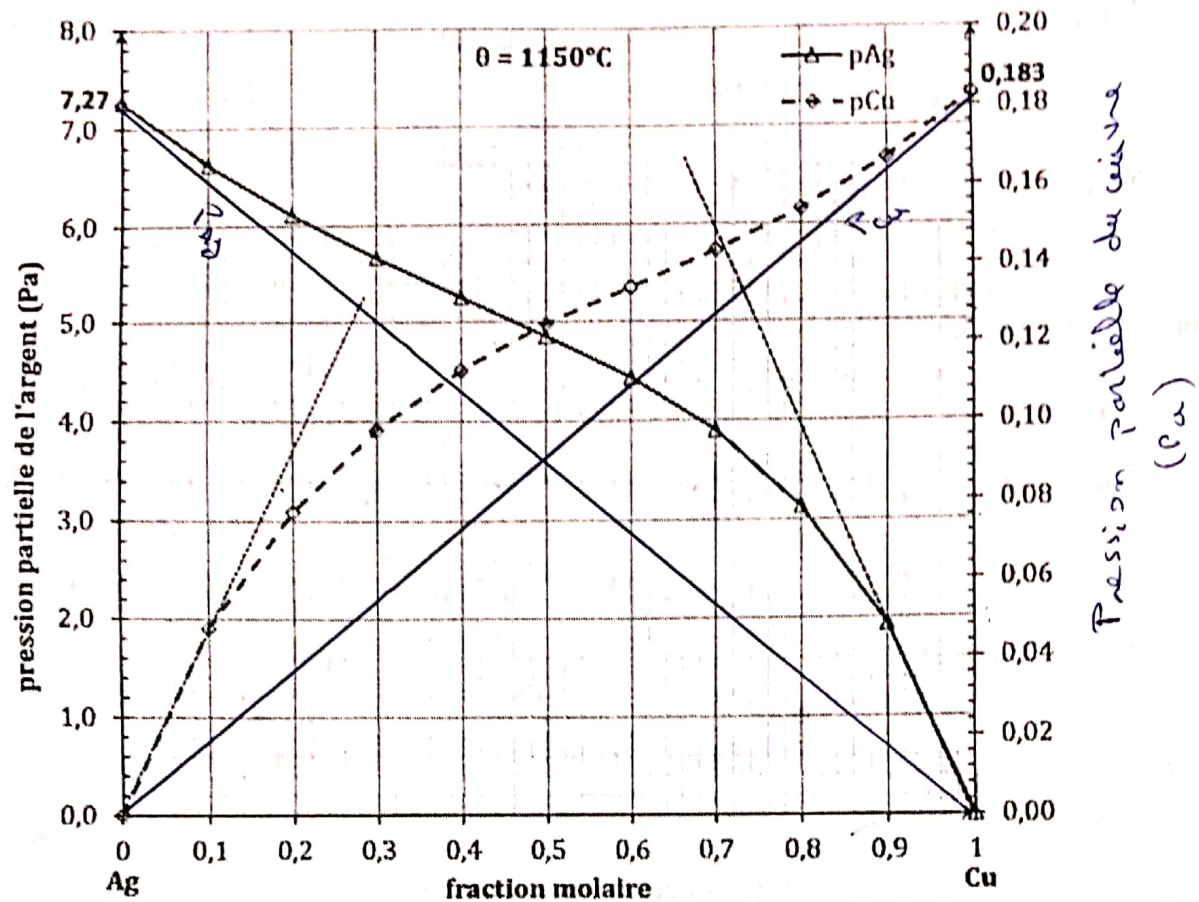
3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

à 1150°C $P_{Ag}^* = 7,27 \text{ Pa}$ et $P_{Cu}^* = 0,183 \text{ Pa}$
 $\Rightarrow Ag$ est le plus volatil puisque $P_{Ag}^* > P_{Cu}^*$

B) Mélange réel :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et on obtient un diagramme binaire liquide-vapeur isotherme à un seul fuseau mais déformé.

À l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C, on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions de vapeur p_{Ag} et p_{Cu} en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_{Cu} .



4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

L'écart de courbe d'ébullition par rapport à l'idéalité est positif $\Rightarrow \Delta_{mél} H > 0 \Rightarrow$ mélange avec absorption de chaleur

5) Déterminer les constantes de Henry de (Ag) et de (Cu)

Mélange idéal $\Rightarrow p_{Ag} = K_{Ag}^H x_{Ag}$ et $p_{Cu} = K_{Cu}^H x_{Cu}$
 pour x_{Ag} faibles pour x_{Cu} faibles

Pour $x_{Ag} \approx 0,1 \Rightarrow p_{Ag} \approx 2 p_a \Rightarrow K_{Ag}^H = 20 p_a$

" $x_{Cu} \approx 0,1 \Rightarrow p_{Cu} \approx 0,05 p_a \Rightarrow K_{Cu}^H = 0,5 p_a$

6) Une solution diluée d'argent (Ag) dans le cuivre (Cu) de fraction massique $W_{Ag}=0,005$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C .

6-a) Donner l'expression puis calculer les fractions molaires x_{Ag} et x_{Cu} dans la phase liquide.

$$x_{Ag} = \frac{w_{Ag}/M_{Ag}}{w_{Ag}/M_{Ag} + w_{Cu}/M_{Cu}} = \frac{0,005/108}{0,005/108 + 0,995/63,5} = 0,0029$$

$$x_{Cu} = 1 - x_{Ag} = 0,9971$$

6-b) Déterminer les fractions molaires y_{Ag} et y_{Cu} dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (Ag) suit la loi d'Henry.

Ag suit la loi de Henry $\Rightarrow P_{Ag} = K_{Ag}^H x_{Ag} = P y_{Ag}$

Cu " " " " Raoult $\Rightarrow P_{Cu} = P_{Cu}^* x_{Cu} = P y_{Cu}$

$$\Rightarrow P = P_{Ag} + P_{Cu} = K_{Ag}^H x_{Ag} + P_{Cu}^* x_{Cu} = (20 \times 0,003) + (0,183 \times 0,997)$$

$$\Rightarrow P = 0,242 \text{ Pa} \text{ donc } y_{Ag} = \frac{0,06}{0,242} = 0,248 \text{ et } y_{Cu} = 0,752$$

7) Est-il possible de séparer l'argent du cuivre à 1150°C ? Justifier la réponse.

Oui car le diagramme binaire Ag-Cu liq/vap est mono-fusé (mono-fusé).

Concours TECH 2012

Instructions

- Tout résultat devra être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.

Données relatives à l'ensemble du sujet

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Rayons ioniques (pm) : Ion lithium = 68 ; ion fluorure = 136.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{UF}_6 = 352,02$; $\text{F} = 19,0$ et $\text{H} = 1,0$.

Charge de l'électron : $e = -1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Données thermodynamiques à 298,15 K, supposées indépendantes de la température :

		$\text{HF}_{(\text{g})}$	$\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$	$\text{ZnO}_{(\text{sd})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ. mol}^{-1})$	-241,8	-273,3	-764,4	-350,5
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}. \text{mol}^{-1})$	188,8	173,8	73,7	40,3
Potentiel chimique standard $\mu_{298\text{K}}^0 (\text{kJ. mol}^{-1})$	-228,4	-270,5	?	-321,3

Conversions:

1 bar $\sim$ 1 atm = 760 mmHg.

1 D = $3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

$\theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15 = T(\text{K}).$

Problème IV : étude du système HF-UF₆

On supposera que les gaz ont un comportement parfait et que les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés et que l'effet de la pression est négligeable sur les équilibres entre phases condensées.

Diagramme des phases de l'hexafluorure d'uranium UF₆ pur

1) Compléter le tableau suivant :

	système	Équilibre liquide-vapeur	Équilibre solide-vapeur
		vapeur UF₆ ↑ ↓ UF₆ liquide	vapeur UF₆ ↑ ↓ UF₆ solide
a)	phénomène	vaporisation ou liquéfaction	sublimation ou condensation
b)	fraction molaire en phase liquide ou solide	$x_{UF_6} = 1$	
c)	fraction molaire en phase vapeur	$y_{UF_6} = 1$	
d)	expression de potentiel chimique en phase liquide ou solide.	$\mu_{UF_6}^{liq} = \mu_{UF_6}^{sol}$	$\mu_{UF_6}^{sd} = \mu_{UF_6}^{osd}$
e)	expression de potentiel chimique en phase vapeur.	$\mu_{UF_6}^{vap} = \mu_{UF_6}^{osd} + RT \ln \frac{p}{p^0}$	$\mu_{UF_6}^{vap} = \mu_{UF_6}^{osd} + RT \ln \frac{p}{p^0}$
f)	condition d'équilibre	$\mu_{UF_6}^{liq} = \mu_{UF_6}^{vap}$	$\mu_{UF_6}^{sd} = \mu_{UF_6}^{vap}$
	tension de vapeur (mmHg).	$\log_{10}(p) = 7,538 - \frac{1511}{T(K)}$	$\log_{10}(p) = 10,646 - \frac{2559}{T(K)}$

2) Calculer la température de sublimation standard de UF₆.

$$\log_{10}(p^{sub}) = 10,646 - \frac{2559}{T^{sub}} = 0 \quad T^{sub} = \frac{2559}{10,646 - \log p^0}$$

$$T^{sub} = \frac{2559}{10,648 - \log 760} = 329,5 \text{ K}$$

3) Déterminer les conditions (p et T) pour que UF₆ coexiste sous les trois phases liquide, vapeur et solide.

$$\log p^{sub} = \log p^{vap} \quad \text{au pt triple}$$

$$T^T = \frac{2559 - 1511}{10,646 - 7,538} = 337,2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow p^T = 10^{(7,538 - \frac{1511}{337,2})} = 1140,2 \text{ mmHg}$$

4) Établir les expressions puis calculer à la température du point triple :

4-a) l'enthalpie de vaporisation de UF_6

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T \Delta_{\text{vap}} V} \quad \text{avec } \Delta_{\text{vap}} V = V_{\text{vap}} - V_{\text{sol}} \approx V_{\text{vap}} = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R T^2} dT \Rightarrow \ln P = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{RT} + \text{cte}$$

$$2,3 \log P = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{2,3 RT} + \text{cte} \Rightarrow \log P = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{2,3 RT} + \text{cte}'$$

Par identification: $\frac{\Delta_{\text{vap}} H}{2,3 R} = 1531 \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H = 28,893 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4-b) l'enthalpie de fusion de UF_6 sachant que l'enthalpie de sublimation est de $48,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{fus}} H = \Delta_{\text{sub}} H - \Delta_{\text{vap}} H = 48,98 - 28,89 = 20,09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5) En un point de coordonnées $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$ appartenant à la courbe de sublimation, les volumes molaires de UF_6 dans les deux phases sont :

$$V_{\text{m},\text{UF}_6}^{\text{sd}} = 7,132 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad V_{\text{m},\text{UF}_6}^{\text{vap}} = 1,81 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considérons une mole d' UF_6 , placée dans un système fermé de volume $V = 0,1 \text{ litre}$ maintenu à $\theta = 50^\circ\text{C}$ et $p = 533,43 \text{ mmHg}$. Déterminer le volume de la phase solide $V_{\text{UF}_6}^{\text{sd}}$, et celui de la phase vapeur $V_{\text{UF}_6}^{\text{vap}}$.

$$\begin{cases} n^T = n^{\text{sd}} + n^{\text{vap}} = 1 \text{ mole} \\ V^T = n^{\text{sd}} V_m^{\text{sd}} + n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} = 0,1 \text{ litre} \end{cases}$$

$$\Rightarrow n^{\text{vap}} V^T = n^{\text{sd}} V_m^{\text{sd}} + (n^T - n^{\text{sd}}) V_m^{\text{vap}} \Rightarrow$$

$$n^{\text{sd}} = \frac{V^T - n^T V_m^{\text{vap}}}{V_m^{\text{sd}} - V_m^{\text{vap}}} = \frac{0,1 - 1 \times 18,1}{7,132 \times 10^{-2} - 18,1} = 0,998 \text{ mol}$$

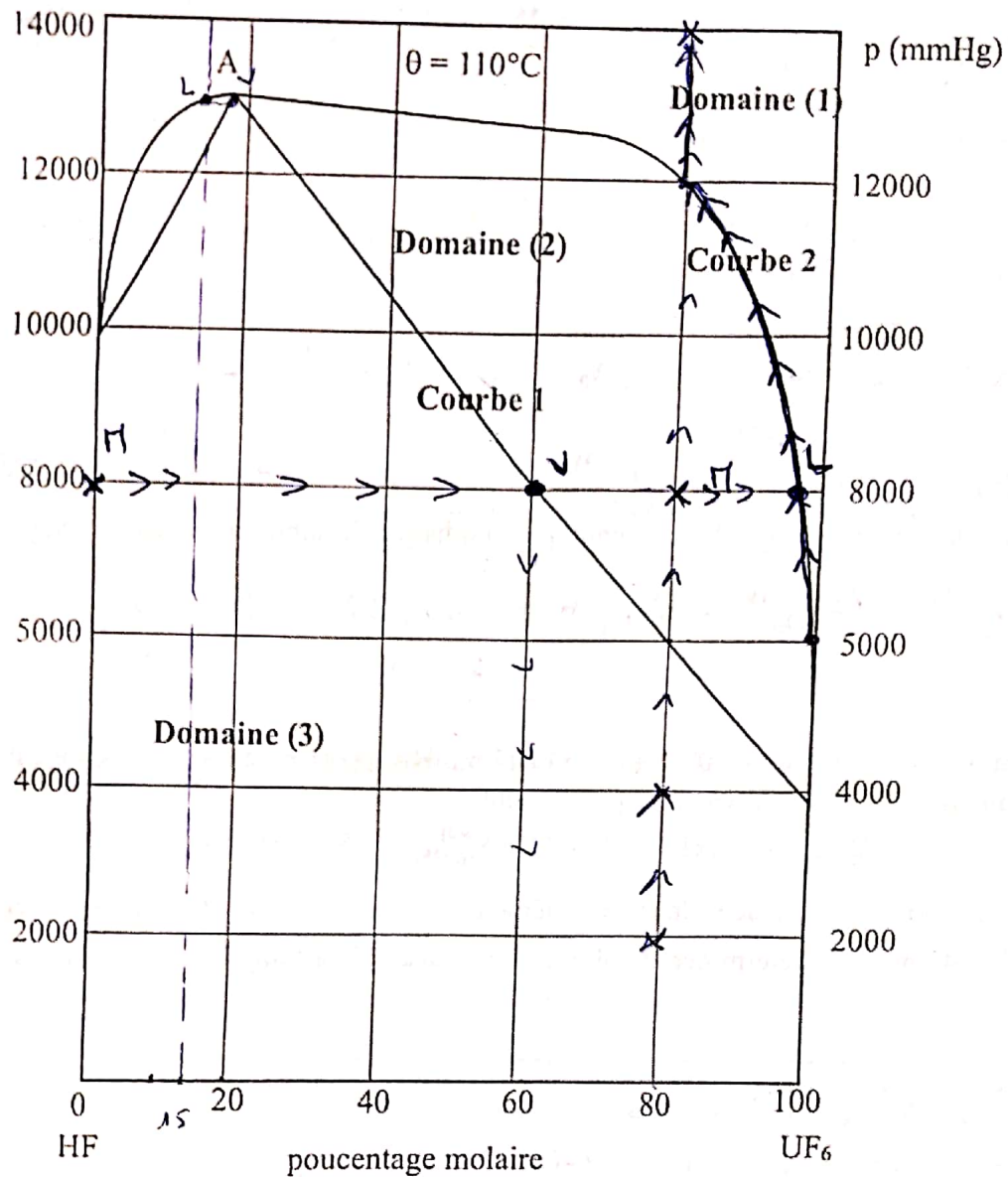
$$\Rightarrow n^{\text{vap}} = 0,002 \text{ mol}$$

$$\text{Donc } V^{\text{vap}} = n^{\text{vap}} V_m^{\text{vap}} = 0,002 \times 18,1 = 0,0362 \text{ litre}$$

$$V^{\text{sd}} = 0,1 - V^{\text{vap}} = 0,0638 \text{ litre.}$$

Diagramme binaire

Le diagramme binaire liquide-vapeur du système HF-UF₆ à la température de 110°C est représenté ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage molaire de UF₆ et en ordonnée la pression en mmHg).



6-a) Préciser les phases présentes dans les différents domaines du diagramme, numérotés de (1) à (3).

Domaine (1) : liquide
 Domaine (2) : liquide + vapeur
 Domaine (3) : vapeur

6-b) Indiquer le nom des courbes frontière

Courbe 1 : courbe de rosée
 Courbe 2 : " d'ébullition

6-c) Quelles sont les différences entre un mélange azéotropique tel que celui représenté par le point « A » et un corps pur ?

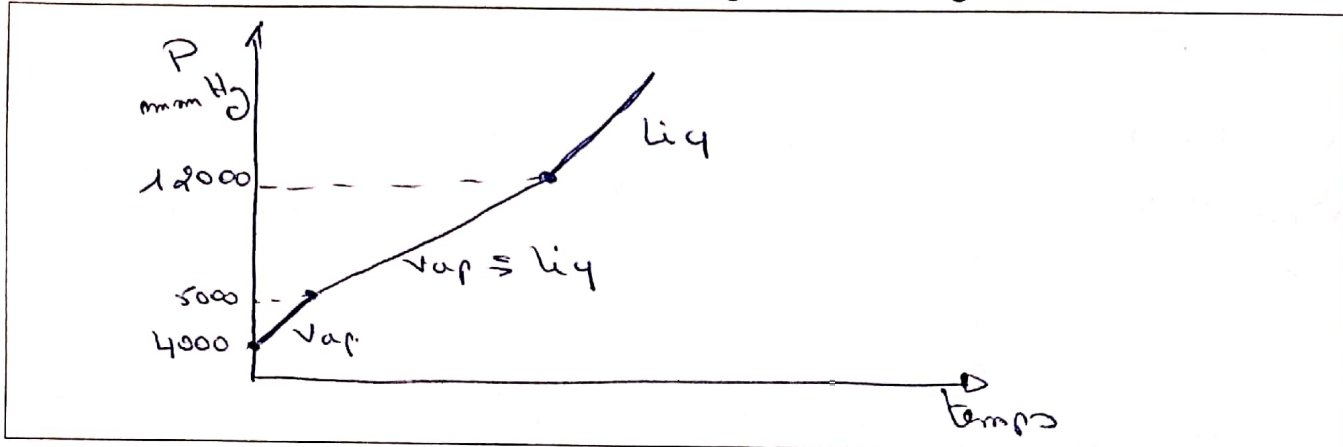
- le mélange azéotropique est constitué de 2 composés alors que le corps pur est constitué que de 1
- la fraction molaire de l'azéotrope dépend de T et P , pas le corps pur

6-d) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange liquide UF_6 - HF à 15% molaire en UF_6 .

Qu'obtient-on comme résidu et comme distillât ? Justifier.

Dans le distillât on obtient le mélange azéotropique car le plus volatil alors que ds le résidu on obtient le composé HF pur car le moins volatil.

7) Représenter l'allure de la courbe d'analyse de pression obtenue lors de la compression progressive de la vapeur de composition $\%y_{\text{UF}_6} = 80\%$, entre 4 000 mmHg et 14 000 mmHg



8) En maintenant la pression constante égale à 8 000 mmHg et à la température de 110°C , on ajoute progressivement de l' UF_6 à un système constitué de 1 g de HF pur. Donner l'expression puis calculer la masse minimale d' UF_6 qu'il faut ajouter pour obtenir un système biphasé.

Pour avoir un mélange biphasé $\Rightarrow x_{\text{UF}_6} = 0,6$
(voir diagramme)

$$0,6 = \frac{n_{\text{UF}_6}}{n_{\text{UF}_6} + n_{\text{HF}}} \Rightarrow n_{\text{UF}_6} (1 - 0,6) = 0,6 n_{\text{HF}} \Rightarrow$$

$$n_{\text{UF}_6} = \frac{0,6}{0,4} n_{\text{HF}} = \frac{3}{2} n_{\text{HF}} \Rightarrow \frac{m_{\text{UF}_6}}{M_{\text{UF}_6}} = \frac{3}{2} \frac{m_{\text{HF}}}{M_{\text{HF}}}$$

$$m_{\text{UF}_6} = \frac{3}{2} \times 1 \times \frac{352,02}{20} = 26,4 \text{ g}$$

9) On augmente la pression sur un mélange gazeux de composition molaire en $\text{HF} = 20\%$ de 2 000 jusqu'à 14 000 mmHg.

9-a) Représenter sur le diagramme binaire le chemin suivi par le point représentatif de la phase liquide au cours de cette compression.

A effectuer sur le diagramme précédent

9-b) Une mole de ce mélange est portée à 8 000 mmHg, à la température 110°C. Déterminer :

i) les quantités de matière des phases en équilibre sous cette pression.

$$\begin{aligned} \bar{n} &= n^V + n^L = 1 \text{ mole} \\ \text{RSI} \quad \bar{y}_L n^L &= \bar{y}_V n^V \Rightarrow \begin{cases} n^V + n^L = 1 \\ (0,98 - 0,8) n^L = (0,8 - 0,6) n^V \end{cases} \\ \begin{cases} n^L = 1,11 n^V \\ n^L + n^V = 1 \end{cases} &\Rightarrow 2,11 n^V = 1 \Rightarrow \begin{aligned} n^V &= 0,474 \text{ mol} \\ n^L &= 0,526 \text{ mol} \end{aligned} \end{aligned}$$

ii) la quantité de matière de HF contenue dans chacune des phases

$$\begin{aligned} n_{\text{HF}}^V &= y_{\text{HF}}^V n^V = (1 - y_{\text{UF}_6}^V) n^V = (1 - 0,6) \times 0,474 \\ &= 0,1896 \text{ mol} \approx 0,190 \text{ mol} \\ n_{\text{HF}}^L &= x_{\text{HF}}^L n^L = (1 - x_{\text{UF}_6}^L) n^L = (1 - 0,98) \times 0,526 \\ &= 0,0105 \text{ mol} \approx 0,011 \text{ mol} \end{aligned}$$