

Sujet n°19 - C.C.P. MP - 2005

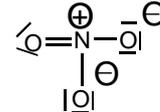
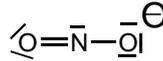
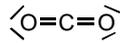
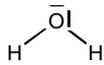
Mady REYNAUD - Lycée Bergson (Angers) - mady.reynaud@wanadoo.fr

Épreuve parfois trop détaillée surtout en A-1, avec de nombreux calculs pour 2H, calculs essentiellement autour d'un bilan de matière. Épreuve abordant les programmes des deux années (2/3 de l'épreuve concerne le programme de première année).

Partie A

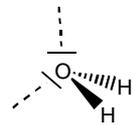
A-1-1) ${}^1\text{H} : 1s^1 ; {}^6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2 ; {}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3 ; {}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$.

A-1-2)

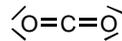


A-1-3) et A-1-4)

$\text{H}_2\text{O} : \text{AX}_2\text{E}_2 \Rightarrow$ molécule coudée.



$\text{CO}_2 : \text{AX}_2\text{E}_0 \Rightarrow$ molécule linéaire.



A-1-5) et A-1-6)

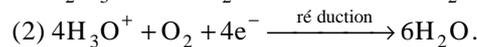
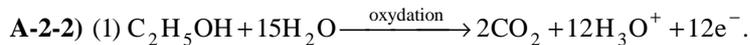
$\text{NO}_2^- : \text{AX}_2\text{E}_1 \Rightarrow$ anion coudé.

$\text{NO}_3^- : \text{AX}_3\text{E}_0 \Rightarrow$ anion plan.

A-2-1) Dans CO_2 , n.o. de C = +IV.

Dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, n.o. de C(CH_3) = -III et n.o. de C(CH_2) = -I.

Remarque concernant la rédaction de la question : on demande le n.o. du C de l'éthanol mais les deux carbones ne sont pas dans le même état d'oxydation.



A-2-3) (1)+3*(2) donne (3) $3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$.

A-2-4) Quantité de matière d'éthanol (de masse molaire M_e) dans l'effluent : $n_e = \frac{C_0 V_0}{M_e}$.

D'après (3), quantité de matière de dioxygène (de masse molaire M_{O_2}) nécessaire : $n_{\text{O}_2} = 3n_e$ d'où une masse

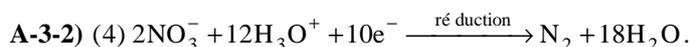
$$m_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} = 3 \frac{C_0 V_0}{M_e} M_{\text{O}_2}$$

$$\text{A.N. : } m_{\text{O}_2} = \frac{3 \times 25 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^3 \times 2 \times 16,000}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} = 521\text{g}$$

Quantité d'air nécessaire : $n_a = \frac{100}{21} n_{\text{O}_2}$ d'où un volume d'air $V_a = n_a V_m = n_a \frac{RT}{P} = 3 \times \frac{C_0 V_0}{M_e} \times \frac{100}{21} \times \frac{RT}{P}$.

$$\text{A.N. : } V_a = \frac{3 \times 25 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^3}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} \times \frac{100}{21} \times \frac{8,3145 \times (20 + 273,15)}{1,01 \cdot 10^5} = 1,87\text{m}^3$$

A-3-1) Dans NO_3^- , n.o. de N = +III.



A-3-3) $5 \cdot (1) + 6 \cdot (4)$ donne (5) $12\text{NO}_3^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 6\text{N}_2 + 33\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$.

A-3-4) Quantité de matière de nitrate (de masse molaire M_n) dans l'effluent : $n_n = \frac{V_0 C_1}{M_n}$.

D'après (5), quantité minimale d'éthanol nécessaire : $n_e = \frac{5}{12} n_n$ d'où une masse minimale

$$m_e = n_e M_e = \frac{5}{12} \times \frac{V_0 C_1}{M_n} \times M_e.$$

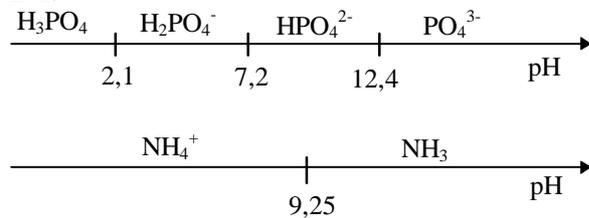
A.N. : $m_e = \frac{5}{12} \times \frac{10 \cdot 10^3 \times 100 \cdot 10^{-3}}{14,007 + 3 \times 16,000} \times (2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000) = 310\text{g}.$

Partie B

L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en mol.L^{-1} .

B-1. $\text{MgPO}_4\text{NH}_4(\text{s}) = \text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ \quad K_{S_1} = Q_{\epsilon q} = [\text{Mg}^{2+}]_{\epsilon q} [\text{PO}_4^{3-}]_{\epsilon q} [\text{NH}_4^+]_{\epsilon q}$

B-2.



pH de l'effluent désormais maintenu à $\text{pH} = 9,5$.

B-3-1) $C_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = [\text{PO}_4^{3-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a_3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}} \right)$

A.N. : $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

B-3-2) $C_N = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+] \left(1 + \frac{K_{a_4}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$. A.N. : $[\text{NH}_4^+] = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

B-3-3-1) Il y a précipitation de la struvite si $Q_i = [\text{Mg}^{2+}]_i [\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+] \geq K_{S_1}$ c'est-à-dire

$$[\text{Mg}^{2+}]_i \geq \frac{K_{S_1}}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+]}$$

Dans un volume V d'effluent il faut donc introduire une masse minimale $m_{\text{MgCl}_2} = [\text{Mg}^{2+}]_{i,\text{min}} \times V \times M_{\text{MgCl}_2}$.

A.N. : $m_{\text{MgCl}_2} = 176\text{g}.$

B-3-3-2) À $\text{pH} = 9,5$, HPO_4^{2-} est majoritaire et on veut $C_{P,f} = [\text{HPO}_4^{2-}]_f = 0,1 C_P$; il faut donc

$[\text{Mg}^{2+}]_i = 0,9 C_P$ et pour un volume V d'effluent $m_{\text{MgCl}_2} = [\text{Mg}^{2+}]_i \times V \times M_{\text{MgCl}_2}$.

A.N. : $m_{\text{MgCl}_2} = 1,71\text{kg}.$

À partir de $C_{P,f}$ on obtient $[\text{PO}_4^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ (Q B-3-1) ; à partir de $C_{N,f} = C_N - 0,9 C_P$ on obtient

$[\text{NH}_4^+] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (Q B-3-2). On a alors $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{S_1}}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{NH}_4^+]} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et

$Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = [\text{Mg}^{2+}] \left(\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)^2 = 10^{-11,3} < K_{S_2} = 10^{-10,4}$. Il n'y a donc pas précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$.

B-3-4 Il n'y a pas précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$ si $Q = [\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^-]^2 < K_{S_2}$ soit $[\text{Mg}^{2+}] < K_{S_2} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_e} \right)^2$ avec

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{S_1}}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{NH}_4^+]} \text{ (précipitation de la struvite).}$$

Soit x la concentration de phosphore précipité sous forme de struvite. À partir de $C_{P,f} = C_P - x$ on obtient $[\text{PO}_4^{3-}]$ en fonction de x (Q B-3-1) ; à partir de $C_{N,f} = C_N - x$ on obtient $[\text{NH}_4^+]$ en fonction de x (Q B-3-2).

La résolution de l'inéquation conduit à $x_{\text{max}} = 3,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit une fraction maximale de phosphore = $\frac{x_{\text{max}}}{C_P} \times 100 = 98,7\%$.

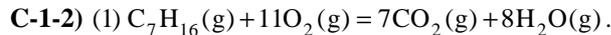
Partie C

C-1-1 $n_{\text{hep}} = \frac{t_{\text{hep}}}{M_{\text{hep}}}$; $n_{\text{eth}} = \frac{t_{\text{eth}}}{M_{\text{eth}}}$.

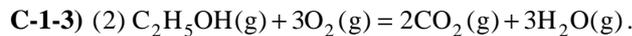
Soit n_A la quantité de matière gazeuse d'un volume V d'effluent A, $n_A = \frac{P_1 V}{RT_1}$ avec

$$n_A = n_{\text{hep}} + n_{\text{eth}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} \text{ et } \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2}} = \frac{79}{21}.$$

A.N. : $n_{\text{hep}} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $n_{\text{eth}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $n_{\text{O}_2} = 8,41 \text{ mol}$; $n_{\text{N}_2} = 31,6 \text{ mol}$.



$$\Delta_r H_1^0 = 7\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 8\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_7\text{H}_{16}}^0 \cdot \text{A.N.} : \Delta_r H_1^0 = -4501400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta_r H_2^0 = 2\Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + 3\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta_f H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 \cdot \text{A.N.} : \Delta_r H_2^0 = -1277500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

C-1-4 En une seconde un volume $V = 15 \text{ m}^3$ d'effluent A est traité ; il contient $n_{i,0} = n_i \times V$ de gaz i.

Le bilan de matière à l'entrée de l'incinérateur est donc :

$$n_{\text{hep},0} = 3 \text{ mol} \quad n_{\text{eth},0} = 1,5 \text{ mol} \quad n_{\text{O}_2,0} = 126 \text{ mol} \quad n_{\text{N}_2,0} = 474 \text{ mol}.$$

D'après les équations (1) et (2), le bilan de matière à la sortie de l'incinérateur est :

$$n_{\text{hep},f} = n_{\text{eth},f} = 0 ; n_{\text{N}_2,f} = n_{\text{N}_2,0} = 474 \text{ mol} ; n_{\text{O}_2,f} = n_{\text{O}_2,0} - 11n_{\text{hep},0} - 3n_{\text{eth},0} = 89 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2,f} = 7n_{\text{hep},0} + 2n_{\text{eth},0} = 24 \text{ mol} ; n_{\text{H}_2\text{O},f} = 8n_{\text{hep},0} + 3n_{\text{eth},0} = 28,5 \text{ mol}.$$

C-1-5 L'incinérateur est parfaitement calorifugé et il fonctionne de façon isobare soit $\Delta H = Q = 0$ avec l'effluent A entrant à 25°C et l'effluent traité sortant à t_f .

$$\Leftrightarrow n_{\text{hep},0}\Delta_r H_1^0 + n_{\text{eth},0}\Delta_r H_2^0 + \int_{25}^{t_f} \sum_i n_{i,f} C_{p,i} dT = 0 \Leftrightarrow t_f = 25 - \frac{n_{\text{hep},0}\Delta_r H_1^0 + n_{\text{eth},0}\Delta_r H_2^0}{\sum_i n_{i,f} C_{p,i}}$$

$$\text{avec } \sum_i n_{i,f} C_{p,i} = n_{\text{O}_2,f} C_{p,\text{O}_2} + n_{\text{N}_2,f} C_{p,\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2,f} C_{p,\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O},f} C_{p,\text{H}_2\text{O}}.$$

A.N. : $t_f = 810^\circ\text{C}$.

C-1-6-1) L'effluent A est maintenant à 450°C à l'entrée de l'incinérateur soit avec la question précédente

$$t_{s,inc} = 450 - \frac{n_{hep,0} \Delta_r H_1^0 + n_{eth,0} \Delta_r H_2^0}{\sum_i n_{i,f} C_{p,i}}. \text{ A.N. : } t_{s,inc} = 1235^\circ\text{C}.$$

C-1-6-2) L'effluent A est à 25°C à l'entrée de l'échangeur et à 450°C à sa sortie ; l'effluent traité entre à $t_{s,inc}$ dans l'échangeur et en sort à $t_{s,éch}$; l'échangeur de chaleur est parfaitement calorifugé et fonctionne de façon isobare soit $\Delta H = Q = 0$

$$\Leftrightarrow \int_{25}^{450} \sum_i n_{i,0} C_{p,i} dT + \int_{t_{s,inc}}^{t_{s,éch}} \sum_i n_{i,f} C_{p,i} dT = 0 \Leftrightarrow t_{s,éch} = t_{s,inc} - \frac{(450 - 25) \sum_i n_{i,0} C_{p,i}}{\sum_i n_{i,f} C_{p,i}}$$

$$\text{avec } \sum_i n_{i,0} C_{p,i} = n_{hep,0} C_{p,hep} + n_{eth,0} C_{p,eth} + n_{O_2,0} C_{p,O_2} + n_{N_2,0} C_{p,N_2}.$$

$$\text{A.N. : } t_{s,éch} = 818^\circ\text{C}.$$

C-2-1) Composé 1 = propan-1-ol ; composé 2 = éthylbenzène.

Lecture graphique de $t_{eb}(2)$ en $x_1 = 0$ soit $t_{eb}(2) = 136^\circ\text{C}$.

Le propan-1-ol est le composé le plus volatil car $t_{eb}(1) < t_{eb}(2)$.

C-2-2) Mélange tel que $x_2 = 0,4$ soit $x_1 = 0,6$.

Lecture graphique de la température de rosée sur la courbe de rosée en $x_1 = 0,6$ soit $t = 109,5^\circ\text{C}$.

À 110°C composition de la première goutte de liquide obtenue lue sur la courbe d'ébullition soit

$$x_1^l = 0,16 \text{ et } x_2^l = 0,84.$$

C-2-3) Pour $x_2 = 0,4$ soit $x_1 = 0,6$, on veut $x_2^l = 0,75$ soit $x_1^l = 0,25$; par lecture graphique on obtient $t = 105^\circ\text{C}$.

Par lecture graphique on obtient sur la courbe de rosée $x_1^g = 0,675$.

Par application du théorème des segments inverses $\frac{n^l}{n^g} = \frac{0,675 - 0,6}{0,6 - 0,25}$ avec $n^l + n^g = 100$ et $x_2^l = 0,75 = \frac{n_2^l}{n^l}$ soit

$$n_2^l = 13,2 \text{ mol.}$$

C-2-4) Le mélange de composition massique $w_1 = 0,3$ et $w_2 = 0,7$ correspond à une composition molaire

$$x_1 = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \text{ avec } M_1 = 60,097 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_2 = 106,168 \text{ g.mol}^{-1} \text{ soit } x_1 = 0,43.$$

Par lecture graphique on obtient sur la courbe de rosée $x_1^g = 0,59$ et $x_2^g = 0,41$.

Par lecture graphique on obtient sur la courbe d'ébullition $x_1^l = 0,15$ et $x_2^l = 0,85$.

On obtient la fraction massique w_1 à partir de la fraction molaire x_1 par la relation $w_1 = \frac{x_1 M_1}{x_1 M_1 + x_2 M_2}$.

Par application du théorème des segments inverses $\frac{m^l}{m^g} = \frac{w_1^g - w_1}{w_1 - w_1^g}$ avec $m^l + m^g = 10 \text{ kg}$ soit $m^l = 4,2 \text{ kg}$.