

## 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

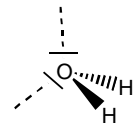
**A-1-1)**  ${}_1\text{H} : 1s^1 ; {}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2 ; {}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3 ; {}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ .

**A-1-2)**

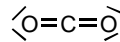


**A-1-3) et A-1-4)**

H<sub>2</sub>O : AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> ⇒ molécule coudée.



CO<sub>2</sub> : AX<sub>2</sub>E<sub>0</sub> ⇒ molécule linéaire.



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

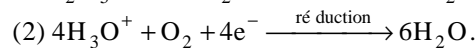
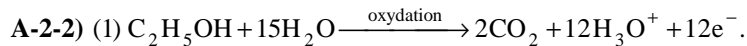
NO<sub>2</sub><sup>-</sup> : AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> ⇒ anion coudé.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub> ⇒ anion plan.

**A-2-1)** Dans CO<sub>2</sub>, n.o. de C = +IV.

Dans CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, n.o. de C(CH<sub>3</sub>) = -III et n.o. de C(CH<sub>2</sub>) = -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<sub>e</sub>) dans l'effluent :  $n_e = \frac{C_0 V_0}{M_e}$ .

D'après (3), quantité de matière de dioxygène (de masse molaire M<sub>O<sub>2</sub></sub>) nécessaire : n<sub>O<sub>2</sub></sub> = 3n<sub>e</sub> d'où une masse

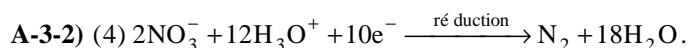
$$m_{\text{O}_2} = M_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} = 3 \frac{C_0 V_0}{M_e} M_{\text{O}_2}$$

A.N. :  $m_{\text{O}_2} = \frac{3 \times 25.10^{-3} \times 10.10^3 \times 2 \times 16,000}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} = 521\text{g}$ .

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

A.N. :  $V_a = \frac{3 \times 25.10^{-3} \times 10.10^3}{2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000} \times \frac{100}{21} \times \frac{8,3145 \times (20 + 273,15)}{1,01.10^5} = 1,87\text{m}^3$ .

**A-3-1)** Dans NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 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

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

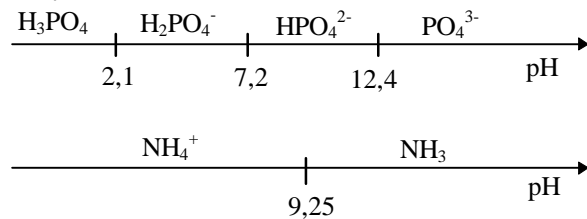
A.N. :  $m_e = \frac{5}{12} \times \frac{10 \cdot 10^3 \times 100 \cdot 10^{-3}}{14,007 + 3 \times 16,000} \times (2 \times 12,011 + 6 \times 1,008 + 16,000) = 310\text{g}.$

### Partie B

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

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

**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  $Q_i = [\text{Mg}^{2+}]_i [\text{PO}_4^{3-}]_i [\text{NH}_4^+]_i \geq K_{S_1}$  c'est-à-dire

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

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  $\text{pH} = 9,5$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  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 =  $\frac{x_{\text{max}}}{C_P} \times 100 = 98,7\%$ .

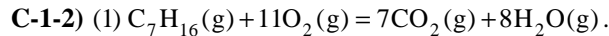
### Partie C

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

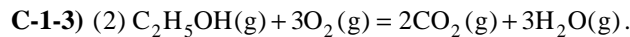
Soit  $n_A$  la quantité de matière gazeuse d'un volume  $V$  d'effluent A,  $n_A = \frac{P_1 V}{RT_1}$  avec

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

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  $25^\circ\text{C}$  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  $110^\circ\text{C}$  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  $m^l = 4,2 \text{ kg}$ .