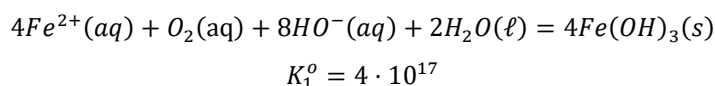


DS3 – 13 novembre 2021

1. Procédés de séparation en solution aqueuse : Traitement d'une solution contenant du fer

Le fer est un élément chimique fortement abondant dans les eaux fluviales et dans les eaux usées de certaines industries. Présent majoritairement sous forme d'ions Fe^{2+} , leur concentration dans les eaux destinées au réseau d'eau potable sont régulés en particulier pour des raisons de coloration, de goût et d'odeur.

La stratégie d'élimination des ions Fe^{2+} utilise simplement une aération de l'eau. De l'air est injecté dans la solution pour la saturer en dioxygène. Celui-ci oxyde les ions fer(II) qui précipitent sous forme d'hydroxyde de fer(III). Le solide qui se forme alors est filtré. L'équation de réaction modélisant cette transformation s'écrit :



La concentration typique en fer(II) dans les eaux à purifier vaut $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le pH vaut environ 7 à 25 °C.

1. Le dioxygène est-il a priori très soluble dans l'eau ? À 25 °C, la concentration massique du dioxygène dissous $O_2(aq)$ en équilibre avec l'atmosphère ($P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$) est de $8,3 \text{ mg} \cdot L^{-1}$. En déduire la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du dioxygène atmosphérique ($O_2(g) = O_2(aq)$) dans l'eau à 25 °C.

Dans la suite, on considère que l'équilibre de dissolution du dioxygène gazeux dans l'eau est toujours établi.

2. Déterminer la valeur de la concentration initiale en dioxygène dissous théoriquement nécessaire (exprimée en $\text{mg} \cdot L^{-1}$) pour consommer la totalité des ions fer présents en solution. L'opération d'élimination du fer vous paraît-elle alors possible en utilisant l'air comme source de dioxygène aqueux ?

La cinétique de la réaction est étudiée afin d'optimiser l'opération d'aération et en particulier de connaître le temps nécessaire à l'élimination du fer dissous. La loi de vitesse postulée est de la forme :

$$v = k_0 \cdot [Fe^{2+}]^a \cdot [HO^-]^b \cdot (P_{O_2})^c$$

Dans une première série d'expériences conduite à 25 °C, trois solutions de concentrations telles que $[Fe^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, sont préparées. La valeur du pOH de chacune de ces solutions est fixée par l'utilisation d'un tampon adapté ($pOH = 6,21$; $6,39$ et $6,52$). L'oxydation des ions fer (II) est réalisée à la pression atmosphérique pour une composition normale de l'air. La concentration en ions fer (II) dans le milieu est déterminée à intervalles réguliers par dosage spectrophotométrique dans un prélèvement de la solution.

Les courbes présentées sur la figure 1 montrent l'évolution du rapport $\ln\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}\right)$ où $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]_0$ symbolisent la concentration restante en ions fer (II) au cours du temps et la concentration initiale de ces ions dans le mélange.

Le dosage spectrophotométrique du fer contenu dans les prélèvements nécessite d'introduire un agent complexant en excès. Cet ajout s'effectue sans modification notable du volume. Le complexe formé étant fortement coloré, la solution résultante est analysée dans le domaine du visible.

3. À partir de cette première série d'expériences, déterminer a , l'ordre partiel en ions fer. Justifier cette détermination par un calcul littéral.
4. Calculer la valeur de la constante de vitesse apparente de la réaction dans le cas de la transformation la plus rapide.

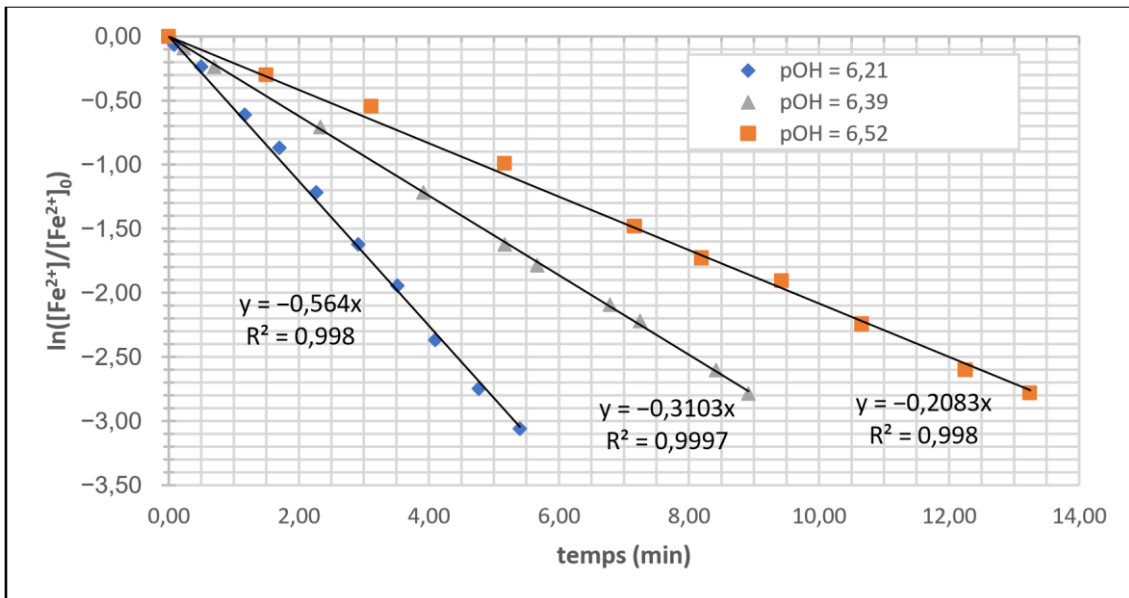


Figure 1 : évolution du logarithme népérien de la concentration en ions Fe^{2+} au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions Fe^{2+} pour trois valeurs de pOH indiquées en légende.

Pour continuer l'étude, une autre série d'expériences est menée en faisant varier la pression en dioxygène et la concentration en ions hydroxyde. La concentration initiale en ions fer(II) est la même que celle de la première série ($[Fe^{2+}]_0 = 40,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour chaque expérience, la régression linéaire du logarithme népérien de la concentration en ions fer (II) au cours du temps divisée par la concentration initiale en ions fer(II), $\ln\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}\right)$, en fonction du temps est réalisée comme précédemment. La pente obtenue pour chaque droite de régression linéaire est relevée et reportée dans le tableau 1 avec les valeurs correspondantes de pression en dioxygène dans la phase gaz et de concentration en ions hydroxyde.

$P_{O_2}(\text{atm})$	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,209	0,107	0,153	0,174	0,184	0,195
$10^8 \times [HO^-] (\text{mol.L}^{-1})$	3,16	4,00	4,56	5,02	7,25	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
$100 \times \text{pente} (\text{min}^{-1})$	-1,68	-2,63	-3,45	-4,33	-8,90	-16,83	-8,50	-12,20	-13,70	-14,60	-15,70

Tableau 1 : valeurs, pour chaque expérience, de la pression en dioxygène, de la concentration en ions hydroxyde et de la pente de la droite obtenue par régression linéaire de $\ln([Fe^{2+}]/[Fe^{2+}]_0)$ en fonction du temps.

- En expliquant la méthode utilisée, déterminer les ordres partiels b et c correspondant respectivement aux ions hydroxyde et à la pression en dioxygène.

2. Validation de la formule stœchiométrique d'un complexe par titrage

Le complexe $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ est préparé sous forme d'un sel de formule $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$. L'objet de cette partie est de confirmer la formule du complexe synthétisé par détermination de sa masse molaire. Pour cela, une masse $m = 0,10 \text{ g}$ du solide est dissoute dans l'eau et la solution obtenue est mise en contact avec une résine échangeuse de cations.

Une résine échangeuse de cations réalise l'échange, à charge électrique constante, de cations en solution par des ions hydronium H^+ . Ainsi, quand la solution contenant le complexe de cobalt est introduite dans la résine, un échange de cations se produit : les cations $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$ se fixent sur la résine qui libère en solution des ions H^+ .

- Écrire l'équation de réaction modélisant l'échange de l'ion complexe dans la résine.

Par entraînement à l'eau distillée, les ions H^+ extraits de la résine sont recueillis dans un volume total de solution de 100 mL. Un quart de cette solution est prélevé et titré par une soude de concentration $0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence du titrage est repérée à l'aide d'un indicateur coloré de fin de réaction pour un volume de soude versé égal à 10 mL.

7. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
8. Proposer, en justifiant, un indicateur coloré adapté pour le repérage de l'équivalence.
9. Déterminer la masse molaire du sel $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$. Est-ce le résultat attendu ?
10. Calculer la valeur du pH dans la solution à la demi-équivalence du titrage.

Données :

Masses molaires atomiques (en $g \cdot mol^{-1}$) :

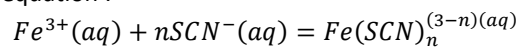
<i>H</i>	<i>N</i>	<i>Cl</i>	<i>Co</i>
1,0	14	35,5	59

Zones de virage :

Phénolphthaléine	BBT	Hélianthine
8,0 – 10	6,0 – 7,6	3,1 – 4,4

3. Validation de la formule stœchiométrique d'un complexe par spectrophotométrie

La méthode de Job est une méthode expérimentale permettant de déterminer la stœchiométrie d'un complexe. Le complexe formé ici met en jeu les ions fer(III) et les ions thiocyanate SCN^- . On suppose qu'un seul ion complexe se forme, de formule $Fe(SCN)_n^{(3-n)}$, selon la réaction unique d'équation :



Le protocole suivant est repris de l'ouvrage *Chimie physique expérimentale* de B. Fosset , C. Lefrou, A. Masson et C. Mingotaud. Dans des fioles jaugées de volume $V = 250\text{mL}$ sont préparées :

- une solution (1) de nitrate de fer(III) de concentration c_0 en ions fer(III) égale à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une solution (2) de thiocyanate de potassium de concentration c_0 en ions thiocyanate égale à $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Chacune de ces solutions est placée dans une burette. À l'aide de ces deux solutions, on prépare plusieurs solutions de même volume $V_t = 10,0\text{mL}$ en mélangeant un volume V_1 de solution (1) et un volume V_2 de solution (2).

Pour rendre compte de l'abondance respective de chaque solution, on introduit la variable x définie comme $x = \frac{V_2}{V_1+V_2}$. Elle indique la proportion des ions thiocyanate dans le mélange constitué.

L'étude est menée par spectrophotométrie UV-Visible dans des cuves de largeur $\ell = 1 \text{ cm}$. Les ions thiocyanate SCN^- et Fe^{3+} , tout comme le complexe $Fe(SCN)_n^{(3-n)}$ absorbent dans le domaine de longueurs d'onde considéré. Pour simplifier l'écriture, on note « Fe » l'ion fer(III), « L » l'ion thiocyanate et « FeLn » l'ion complexe.

À la longueur d'onde de mesure ($\lambda = 460\text{nm}$), leurs coefficients d'absorption molaire sont notés respectivement ϵ_{Fe} , ϵ_L et ϵ_{FeLn} . Les concentrations à l'équilibre chimique sont notées respectivement $[Fe]$, $[L]$ et $[FeLn]$.

11. Comment est définie l'absorbance d'une solution ?
12. Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification de chaque terme, ainsi que leur unité usuelle.

Dans un premier temps, on mesure les absorbances A_1 et A_2 des solutions (1) et (2) séparément de manière à calculer l'absorbance d'un mélange avant que le complexe ne se forme selon la relation $A_{init} = (1 - x) \cdot A_1 + x \cdot A_2$. Cette grandeur est calculée pour chaque mélange, mais non mesurée puisqu'à partir de l'instant où les solutions (1) et (2) sont mélangées, le complexe commence à se former. La valeur de A_{init} diffère pour chaque mélange constitué.

Après avoir mélangé les deux solutions, le système est laissé plusieurs minutes pour qu'il atteigne l'équilibre chimique. On procède alors à la mesure de l'absorbance A de chacune des solutions de complexe à l'équilibre chimique. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

V_1 (mL)	9,5	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	0,0
V_2 (mL)	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10
$A - A_{init}$	0,185	0,332	0,598	0,778	0,887	0,920	0,844	0,734	0,539	0,274	0,150

Tableau 2 - Valeurs des différences d'absorbance $A - A_{init}$ et des volumes V_1 et V_2 .

- Exprimer les concentrations initiales des ions fer(III) et thiocyanate dans le mélange afin de dresser un tableau d'avancement général (en concentration) pour la réaction de complexation.
- En déduire l'expression de la concentration finale des ions fer(III) en fonction de x , de c_0 et de la concentration molaire en complexe $[FeLn]$ à l'équilibre chimique. Faire de même pour concentration finale des ions thiocyanate en fonction de x , c_0 et $[FeLn]$.
- En déduire la relation : $A - A_{init} = [FeLn](\epsilon_{FeLn} - \epsilon_{Fe} - n\epsilon_L)$
- Tracer la courbe $A - A_{init} = f(x)$. Présente-t-elle point remarquable ?
- Écrire la relation de Guldberg-Waage à l'équilibre chimique.

En vous appuyant sur le calcul de $\frac{d \ln \beta}{dx}$, montrer que lorsque la concentration en complexe est maximale (c'est-à-dire que $\frac{d[FeLn]}{dx} = 0$), alors les concentrations en ligand et en cation à l'équilibre chimique sont telles que $[L] = n[Fe]$.

On rappelle que pour la dérivation de fonctions composées, $\frac{df}{dx} = \frac{df}{dy} \cdot \frac{dy}{dx}$.

- En déduire la valeur de n .
- Calculer la valeur de la constante β .
- En admettant une valeur de β égale à $3,6 \cdot 10^2$, dresser un diagramme de prédominance pour l'échange d'ions thiocyanate. Déterminer la composition à l'équilibre d'une solution aqueuse de 100 mL, obtenue en mélangeant 0,010 mol d'ions Fe^{3+} et 0,020 mol d'ions SCN^- dans de l'eau permutée.

Données numériques : Coefficients ϵ (en unité usuelle) : $\epsilon_{FeLn} = 4,2 \cdot 10^3$ $\epsilon_{Fe} = 4,2$ $\epsilon_L = 1,0$

4. Étude d'une distillation

A- Étude générale préalable

Soit un mélange de deux constituants, notés de manière générale A et B, totalement miscibles à l'état liquide. On pose :

x_A^l : fraction molaire de A dans la phase liquide x_B^l : fraction molaire de B dans la phase liquide
 x_A^v : fraction molaire de A dans la phase vapeur x_B^v : fraction molaire de B dans la phase vapeur
 T_A^* : température d'ébullition de A T_B^* : température d'ébullition de B (à P donnée)

Le diagramme de phases liquide-vapeur isobare ($P=1,0$ bar) est fourni en annexe I. L'abscisse du diagramme est la fraction molaire en constituant A.

- Sur l'annexe à rendre avec la copie, nommer les courbes $T = f(x_A^l)$ et $T = f(x_A^v)$. Indiquer le nombre de phases et leur constitution respective, pour chaque domaine du diagramme.
- Identifier l'espèce chimique la plus volatile.

On dispose 15 mol d'un mélange liquide de A et de B tel que $x_A = 0,8$.

23. Dans une enceinte fermée, le mélange est porté à la température de 88°C. Calculer les quantités de chacun des constituants dans chacune des phases.

Un autre mélange (10 mol au total, $x_A = 0,6$) est cette fois distillé.

24. Dans un premier temps, la technique mise en œuvre est une distillation simple. Identifier la température d'apparition de la première bulle. Identifier la composition de la première goutte de distillat. Commenter cette composition.
25. Désormais, la technique mise en œuvre est une distillation fractionnée. Schématiser le montage de distillation fractionnée. Nommer la verrerie utilisée.
26. Si la colonne a un pouvoir séparateur suffisant, quelle est la nature du distillat ? Justifier votre réponse par une construction graphique sur le diagramme de phases de l'annexe I.
27. Au fur et à mesure du déroulement de la distillation fractionnée, comment évolue la composition de la phase liquide dans le ballon ? S'enrichit-elle en A ou en B ? En déduire comment évolue la température d'ébullition dans le ballon au cours de la distillation fractionnée.
28. Comment évolue la température en tête de colonne ? Tracer l'allure de la courbe $T = f(\text{quantité de matière distillée})$ en supposant que l'on conduit la distillation jusqu'à disparition complète de liquide au fond du ballon.
29. Si la colonne est trop courte, que peut-on prévoir quant à la composition du distillat. Argumenter la réponse à l'aide d'une construction graphique.

B- Application à la séparation industrielle des constituants d'un mélange méthanol-butanone

Le mélange étudié est constitué de **méthanol** et de **butanone**. L'installation de distillation industrielle étudiée est schématisée de façon simplifiée sur la figure 3 et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions différentes. La pression imposée dans la première colonne est égale à 1,0 bar, mais elle vaut 0,1 bar dans la deuxième colonne. Les diagrammes de phases liquide-vapeur isobare sont fournis en annexes II et III.

30. Le mélange méthanol-butanone peut-il être considéré comme idéal ? Ce résultat peut-il se justifier à partir des structures moléculaires des entités.
31. Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum de température sur ces diagrammes ? Rappeler les propriétés de ce mélange. Calculer la variance d'un système constitué de ce mélange particulier à l'équilibre liquide-vapeur. Commenter la valeur obtenue.
32. Commenter le fait que l'abscisse du minimum n'est pas la même dans ces deux diagrammes.

L'alimentation du montage s'effectue à un débit molaire D . Le débit molaire représente la quantité de matière totale de mélange entrant par heure dans le système de distillation. Il s'exprime en $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$.

De la première colonne, le distillat sort avec un débit molaire D_{d1} et une fraction molaire x_{d1} en méthanol. Le résidu récupéré en bas de la première colonne sort avec un débit molaire D_{r1} et une fraction molaire x_{r1} en méthanol. La deuxième colonne est alimentée par le distillat issu de la première colonne (molaire D_{d1} et fraction molaire x_{d1} en méthanol). Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit D_{d2} et une composition x_{d2} en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.

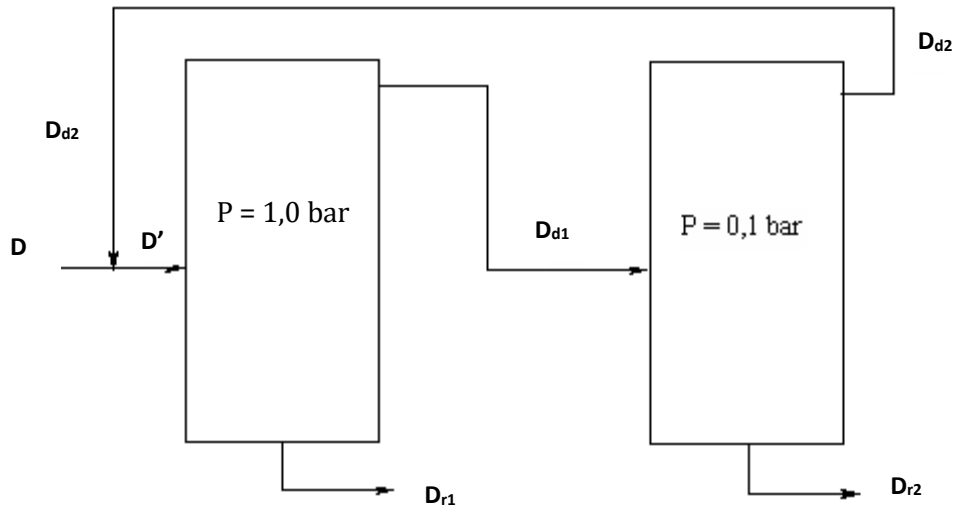


Figure 3 : Installation de distillation à deux colonnes à pressions différentes.

33. En exploitant les diagrammes binaires fournis dans les annexes II et III, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu et du distillat en sortie de la première colonne, si l'alimentation de cette colonne (débit D') a une fraction molaire en méthanol de l'ordre de 0,5 ?

De même, quelles seront les compositions du résidu et du distillat en sortie de la seconde colonne ? Quel est l'intérêt de cette installation à deux colonnes par rapport à une distillation fractionnée classique à une colonne ?

34. Le débit D_{d2} de sortie du distillat issu de la deuxième colonne est égal à $80,8 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{d2} = 0,67$. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_{d1} = 139,1 \text{ kmol.h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $x_{d1} = 0,85$. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global et en méthanol), calculer le débit de sortie en résidu D_{r2} de la première colonne, ainsi que sa composition en méthanol x_{r2} .
35. L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit D égal à 100 kmol.h^{-1} et une composition $x = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne x_{r1} ainsi que le débit D_{r1} . Conclure.