Chimie physique et applications industrielles
M. Pierre COLINET et M. Benoît HAUT

Cet examen est composé de 7 questions (Question 1 : 2 feuilles, Question 2 : 2 feuilles, Question 3 : 1 feuille, Question 4 : 2 feuilles, Question 5 : 3 feuilles, Question 6 : 3 feuilles, Question 7 : 1 feuille). Vous disposez également de 6 feuilles de brouillons agrafées.

En ce qui concerne les questions à choix multiples (question 3), une seule réponse sur les 4 proposées est correcte. Comme en janvier, on comptera négativement les réponses fausses, et un zéro sera attribué si aucune réponse n'est clairement entourée.

Dès que le signal de départ de l'examen est donné, vérifiez que les 7 questions apparaissent bien dans votre examen (avec le bon nombre de feuilles). Indiquez de plus votre nom sur chacune des feuilles (y compris celle-ci et les feuilles de brouillon), en haut à droite.

L'ensemble des feuilles qui vous ont été distribuées doivent être remises à la fin de l'examen, y compris donc les feuilles de brouillon. N'enlevez pas les agrafes reliant les feuilles. S'il manque des feuilles au moment de corriger votre copie, vous en serez tenu pour responsable.

Vous pouvez écrire au dos des feuilles de réponse, mais ne répondez à chaque question que sur les feuilles prévues pour cette question.

Une fois l'examen commencé, vous ne pouvez quitter la salle qu'après une heure. En quittant la salle, veuillez remettre vos feuilles au surveillant.

Placez votre carte d'étudiant ou votre carte d'identité devant vous, afin de procéder à la prise des présences.

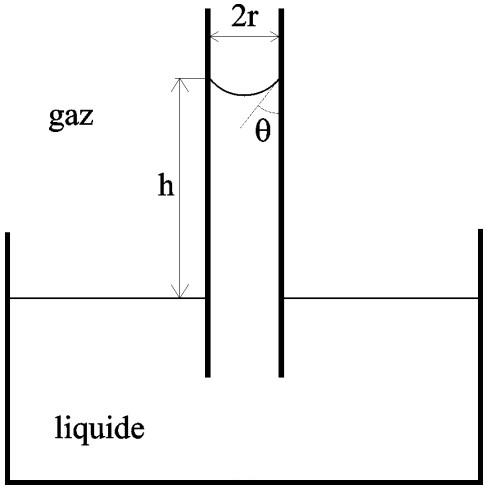
Seul un (ou deux, ou trois, …) bic et une calculatrice sont nécessaires pour répondre aux questions. Veuillez ne pas garder devant vous autre chose (si ce n'est la carte d'étudiant).

L'examen dure quatre heures.

Question 1 : Capillarité et loi de Jurin (3/20, 25 min)

Un tube de rayon r, vertical, est plongé dans un récipient contenant un liquide. Le liquide forme un angle de contact θ avec la paroi interne du tube, et monte jusqu'à une hauteur h.

On considère que l'angle de contact θ est donné et constant, en fonction de la nature du liquide, du gaz, et de la paroi interne du tube (loi de Young-Dupré). On considère aussi que le ménisque que forme le liquide avec le gaz dans le tube est une portion de sphère (de rayon R).



1. Etablissez la loi de Jurin, donnant la hauteur h de montée du liquide dans le tube, en calculant l'énergie libre du système et en la minimisant.

2. Calculez le rayon de courbure R du ménisque liquide-gaz à l'intérieur du tube, en fonction de r et θ. Déduisez-en la différence de pression entre le gaz et le liquide de part et d'autre du ménisque.

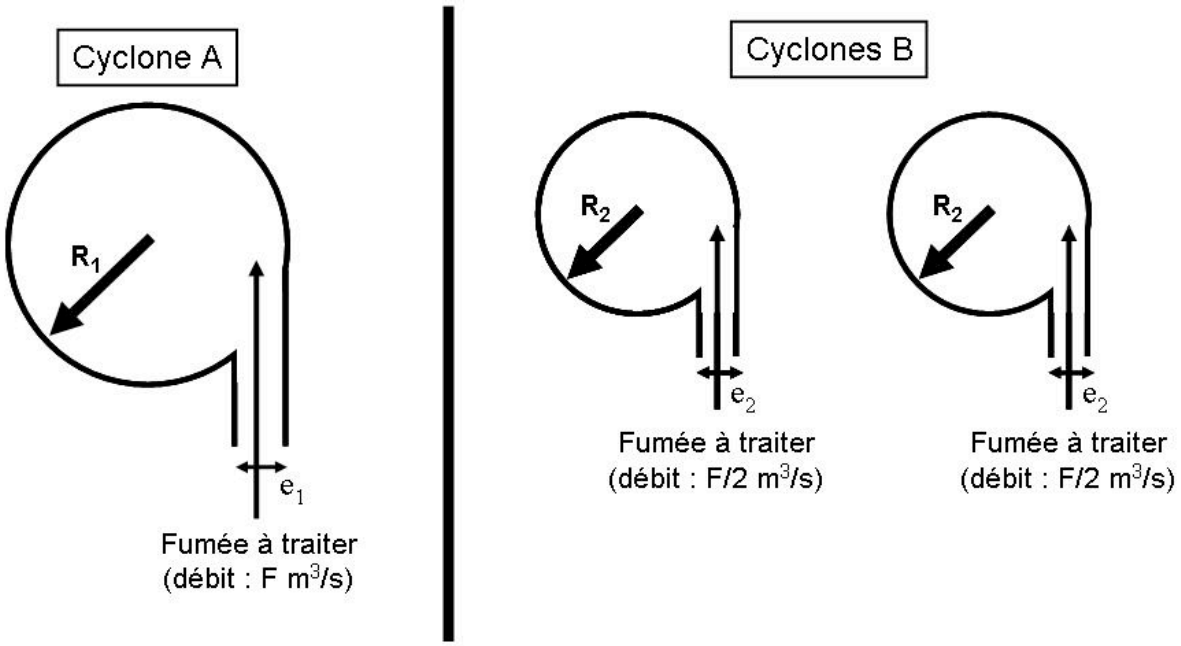
3. En sachant qu'à l'équilibre, cette différence de pression doit être compensée par la pression hydrostatique due à la colonne de liquide dans le tube, calculez à nouveau la hauteur h et comparez-la à la loi de Jurin établie au point 1.

Question 2 : Cyclones (3/20, 40 min)

On considère un cyclone de rayon R_1 et dont le diamètre de la tubulure d'entrée (cylindrique) est notée e_1. Ce cyclone, que l'on appellera le cyclone A, a pour objectif de séparer le gaz et le solide d'une fumée d'un incinérateur. Le débit de fumée traité par le cyclone est noté F (en volume de fumée par unité de temps).

Afin d'augmenter l'efficacité de la séparation gaz-solide sans augmenter la consommation énergétique du procédé, on désire remplacer ce cyclone par deux cyclones identiques (que l'on appellera les cyclones B), en similitude géométrique avec le cyclone initial, fonctionnant en parallèle, traitant donc chacun un débit de fumée F/2. Le rayon des cyclones B est noté R_2 et le diamètre de leur tubulure d'entrée est noté e_2.

On suppose que le nombre de tours que le gaz effectue dans les cyclones B est égal au nombre de tours que le gaz effectue dans le cyclone A. Ce nombre de tours est noté n. La viscosité dynamique du gaz est notée η et la masse volumique des particules de solide présentes dans la fumée est notée ρ_s.



a. Exprimez, pour le cyclone A <u>et</u> les cyclones B, le temps avant qu'une particule ne soit évacuée de l'appareil avec le gaz et le temps mis par une particule solide de diamètre d pour atteindre la paroi de l'appareil, dans la pire des situations, en fonction des dimensions du cyclone et de η et ρ_s. Enoncez clairement quelles sont les hypothèses réalisées.

Maintenir la consommation énergétique du procédé constante revient à exiger que la vitesse du gaz dans la tubulure d'entrée des cyclones B soit égale à la vitesse du gaz dans la tubulure d'entrée du cyclone A (car la perte d'énergie de l'écoulement dans un cyclone est proportionnel au carré de la vitesse dans sa tubulure d'entrée).

b. On vous demande de démontrer que, si la consommation énergétique du procédé est maintenue constante lors du remplacement du cyclone A par les deux cyclones B fonctionnant en parallèle, alors le diamètre de coupure des cyclones B est nécessairement inférieur au diamètre de coupure du cyclone A.

Question 3 : Questions à choix multiple (2/20, 30 min)

1. Considérons un système formé de : i) une phase liquide contenant trois constituants A et B et C, impliqués dans la réaction chimique A + B ↔ 2C ; ii) une phase solide ne contenant que le constituant A ; iii) une phase gazeuse ne contenant que les constituants B et C. Si μ_γ^α est le potentiel chimique du constituant γ (A, B ou C) dans la phase α (s=solide, l=liquide, ou g=gaz), comment s'écrivent les conditions d'équilibre ?

a	b	c	d
$\mu_A^l + \mu_B^l = 2\mu_C^l$ $\mu_A^l = \mu_A^s = \mu_A^g$ $\mu_B^l = \mu_B^s = \mu_B^g$ $\mu_C^l = \mu_C^s = \mu_C^g$	$\mu_A^l + \mu_B^l = (\mu_C^l)^2$ $\mu_A^l = \mu_A^s$ $\mu_B^l = \mu_B^g$ $\mu_C^l = \mu_C^g$	$\mu_A^l + \mu_B^l = 2\mu_C^l$ $\mu_A^l = \mu_A^s$ $\mu_B^l = \mu_B^g$ $\mu_C^l = \mu_C^g$	$\mu_A^l + \mu_B^l = 2\mu_C^l$ $\mu_A^l = \mu_A^s = \mu_B^l = \mu_B^g = \mu_C^l = \mu_C^g$

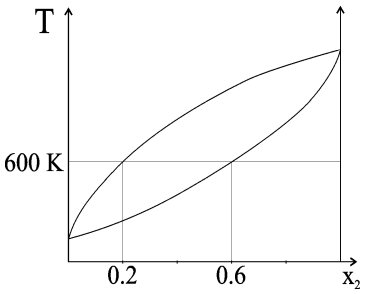
2. Laquelle de ces relations est-elle correcte (pour un système à plusieurs constituants)?

a	b	c	d
$Vdp - SdT$ $-\sum_\gamma n_\gamma d\mu_\gamma = 0$	$Vdp - SdT$ $-\sum_\gamma \mu_\gamma dn_\gamma = 0$	$pdV - SdT$ $-\sum_\gamma n_\gamma d\mu_\gamma = 0$	$Vdp - TdS$ $-\sum_\gamma n_\gamma d\mu_\gamma = 0$

3. Pour un mélange de 3 gaz impliqués dans la réaction chimique A + 2B ↔ 3C, si p_γ est la pression partielle du constituant γ, et si le potentiel chimique du constituant γ s'écrit $\mu_\gamma = \eta_\gamma(T) + RT \ln p_\gamma$ (gaz parfaits), quelle relation est-elle correcte à l'équilibre ?

a	b	c	d
$\frac{p_C^3}{p_B^2 p_A}$ $= \exp[\frac{\eta_A + 2\eta_B - 3\eta_C}{RT}]$	$\frac{3p_C}{2p_B p_A}$ $= \exp[\frac{\eta_A + 2\eta_B - 3\eta_C}{RT}]$	$\frac{p_C^3}{p_B^2 p_A}$ $= \exp[\frac{-\eta_A - 2\eta_B + 3\eta_C}{RT}]$	$\frac{p_C^3}{p_B^2 p_A}$ $= RT \ln[\eta_A + 2\eta_B - 3\eta_C]$

4. Soit le diagramme des phases solide-liquide représenté sur la droite, pour un système à deux constituants 1 et 2. Si l'on mélange initialement un nombre identique de moles de constituants 1 et 2 et que l'on atteint l'équilibre à la température T=600 K, que vaut le rapport $n_{liquide}/n_{solide}$ du nombre de moles en phase liquide et en phase solide?



a	b	c	d
0.3	3	0.4	0.333…

Question 4 : Absorption gaz-liquide (3/20, 35 min)

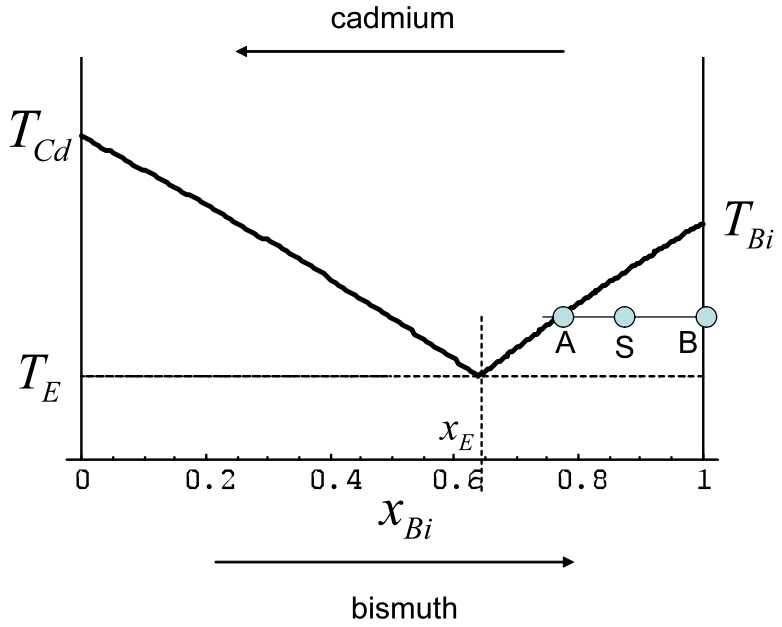
On désire éliminer le SO_2 présent dans la fumée d'une chaudière au charbon par absorption dans de l'eau liquide. On utilise pour cela un appareil, fonctionnant à pression atmosphérique et à température ambiante (25 °C), au sein duquel le contact entre le gaz et le liquide est réalisé à l'aide de plateaux. Le liquide injecté dans l'appareil ne contient pas de SO_2 dissous. Le débit de fumée à traiter est de 10 m^3/s à pression atmosphérique et à 25 °C et sa fraction molaire en SO_2 est de 3 %.

A 25 °C et à pression atmosphérique, l'équilibre entre une phase gazeuse contenant du SO_2 et de l'eau liquide est caractérisé par l'équation suivante : $y = 30\ x$, où y est la fraction molaire de SO_2 dans la phase gazeuse et x est la fraction molaire de SO_2 dans la phase liquide.

Si l'on désire éliminer 95 % du SO_2 présent dans la fumée (en d'autres termes, si l'on désire que 95 % du SO_2 introduit dans l'appareil soit transféré en phase liquide), quel doit être le débit minimum de liquide à utiliser (en m^3/s, sachant que la masse volumique de l'eau liquide à 25 °C et une atmosphère est de 1000 kg/m^3) ?

Question 5 : Equilibre solution-cristaux (3/20, 40 min)

Pour le système bismuth-cadmium, dont le diagramme des phases (à pression constante) est représenté schématiquement dans la figure ci-dessous :



1. Etablissez les relations (de Schröder – Van Laar) donnant la température de cristallisation en fonction du titre molaire du bismuth x_{Bi}, à partir de l'égalité des potentiels chimiques, en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz, en négligeant la dépendance de la chaleur de fusion par rapport à la température, et en supposant une solution parfaite. Distinguez entre les cas $x < x_E$ et $x > x_E$, où x_E est le titre molaire au point eutectique. Pour les substances pures (Cd et Bi), les températures et les chaleurs molaires de fusion seront notées T_{Cd}, T_{Bi}, L_{Cd}, L_{Bi} et supposées connues.

2. Soient n_{Cd}, n_{Bi}, n_{sol} les nombres totaux de moles du cadmium solide, du bismuth solide et de la solution bismuth-cadmium liquide. Pour l'état du système correspondant au point S dans le diagramme, démontrez que

$$\frac{n_{Bi}}{n_{sol}} = \frac{|\mathrm{AS}|}{|\mathrm{SB}|}$$ (règle des segments inverses)

où |AS| et |SB| sont les longueurs des segments AS et SB.

3. Quelle est la valeur de n_{Cd}/n_{sol} dans le cas précédent ?

Question 6 : Filtration (4/20, 40 min)

On désire filtrer une suspension de $CaCO_3$ contenant 10 % en masse de particules solides. La viscosité du liquide vaut 0,001 Pa s et sa masse volumique vaut 1000 kg/m³. Les particules ont une masse volumique égale à 2700 kg/m^3. La filtration s'effectue avec une différence de pression de $2{,}5.10^5$ Pa sur une toile filtrante de 0,1 m^2. On considère que le gâteau retient 38 cm^3 d'eau pour 100 cm^3 de gâteau. La perméabilité du gâteau est de 1.10^{-13} m².
Quel sera le temps de filtration si on arrête la filtration lorsque le volume de filtrat récolté vaut 100 litres ?

a. Ecrivez un bilan de matière pour le liquide (symbolique). Définissez toutes vos notations.

b. Ecrivez un bilan de matière pour le solide (symbolique). Définissez toute nouvelle notation.

c. Ecrivez un bilan de matière pour l'ensemble liquide + solide (symbolique). Définissez toute nouvelle notation.

d. Les 3 équations écrites ci-dessus constituent-elles un système d'équations indépendantes ? Justifiez.

e. Ecrivez la loi de Darcy (symbolique). Définissez toute nouvelle notation et donnez les unités de toutes les grandeurs.

f. Définissez clairement la vitesse superficielle du liquide.

g. Etablissez une équation liant le volume de filtrat récolté au temps écoulé depuis le début de la filtration. Gardez les notations symboliques.

h. Que valent les porosités du gâteau et de la suspension à filtrer ? Faites apparaître le détail de vos calculs.

i. Résolvez l'équation écrite au point g, et ce, afin de répondre à la question posée dans l'énoncé.

Question 7 : Relation de Clapeyron (2/20, 20 min)

1. Démontrez brièvement la relation de Clapeyron, permettant d'établir l'équation des différentes courbes de coexistence dans le diagramme des phases d'une substance pure.

2. Dessinez schématiquement un diagramme des phases typique (p.ex. pour l'eau pure) et donnez la valeur de la variance à quelques points représentatifs.