DS n°3
THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE

Problème n°1 : Étude de la synthèse industrielle de l'ammoniac (E3A PC 2016 Partie A)

La synthèse de l'ammoniac NH_3, au même titre que la synthèse de l'acide sulfurique, est un des procédés catalytiques les plus importants dans l'industrie chimique. À la base de l'industrie des engrais azotés, elle assure l'autosuffisance en céréales de nombreux pays. En 1909, Haber découvre l'effet catalytique du fer sur la réaction entre le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 :

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = 2\ NH_{3(g)} \qquad \text{équilibre (1)}$$

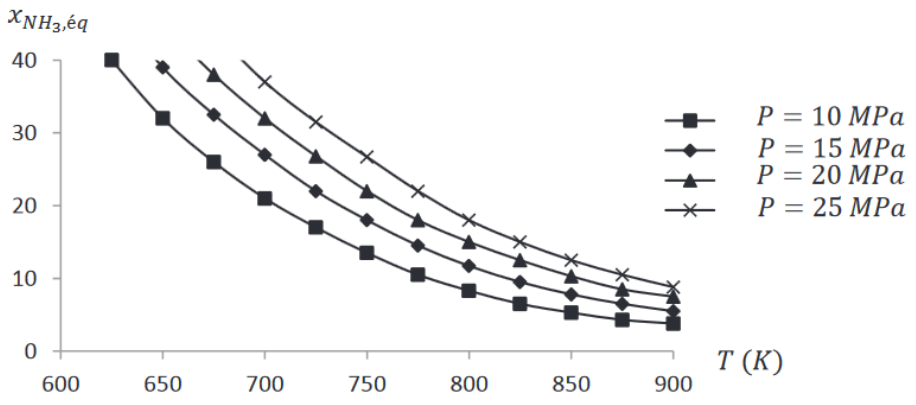
Très vite, sous l'impulsion de Bosch, le procédé est industrialisé. En 1920, un réacteur produisant 15 mille tonnes d'ammoniac par an est mis en service. Aujourd'hui, 100 millions de tonnes d'ammoniac sont produites par an par ce procédé : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, la température est fixée entre 640 K et 800 K ; la pression est choisie entre 8.10^6 Pa et 3.10^7 Pa.

A1. En justifiant soigneusement la réponse, déterminer la variance d'un système en phase gaz soumis à l'équilibre (1). On tiendra compte du fait que le diazote et le dihydrogène sont introduits initialement dans des proportions stœchiométriques.

<u>Influence de la température T et de la pression P sur la composition à l'équilibre</u>

L'objectif de la synthèse est d'optimiser la fraction molaire en ammoniac x_{NH3} à la sortie du réacteur.
On envisage dans un premier temps la situation où l'état d'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur. Le milieu réactionnel ne contient initialement que du diazote et du dihydrogène en proportions stœchiométriques.

DOCUMENT 1 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR



A2. Indiquer à partir des courbes comment semble évoluer la constante thermodynamique d'équilibre K°(T) lorsque la température augmente. Rappeler la relation de Van't Hoff. En déduire le signe de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$.

A3. Indiquer à partir des courbes si une augmentation isotherme de la pression constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

On se propose de justifier ce résultat. Pour cela, on envisage un système initialement à l'équilibre thermodynamique, à la température T, à la pression P, contenant du diazote $N_{2(g)}$, du dihydrogène $H_{2(g)}$ et de l'ammoniac $NH_{3(g)}$. Sans modifier la composition du système, on élève la pression de façon isotherme.

A4. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre (1) en fonction des quantités de matière de chaque constituant présent dans le système, de la quantité de matière totale n_{tot}, de la pression P et de la pression standard P° = 1 bar.

A5. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction $Q_{r,i}$ associé à l'équilibre (1) avant perturbation de la pression.

A6. Indiquer en justifiant la réponse comment évolue le quotient de réaction Q_r après élévation de la pression. Vérifier alors la réponse donnée à la question **A3.**.

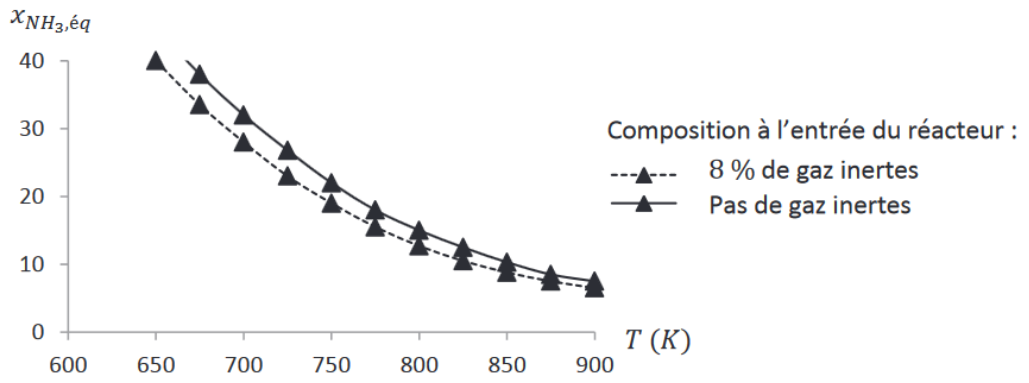
<u>Influence de la présence de gaz inertes</u>

En réalité, d'autres constituants peuvent intervenir dans la composition du mélange réactionnel initialement introduit dans le réacteur. Les traces de méthane viennent du gaz utilisés lors de la production de dihydrogène par reformage. Les traces d'argon sont issues de l'air dont provient le diazote.

DOCUMENT 2 – COMPOSITION TYPIQUE DU GAZ DE SYNTHESE A L'ENTREE DU REACTEUR

Dihydrogène $H_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0{,}69$
Diazote $N_{2(g)}$	$x_{H_2} = 0{,}23$
Argon $Ar_{(g)}$	$x_{Ar} = 0{,}02$
Méthane $CH_{4(g)}$	$x_{CH_4} = 0{,}06$

DOCUMENT 3 – FRACTION MOLAIRE D'AMMONIAC A LA SORTIE DU REACTEUR A $P = 20\ MPa$



A7. Indiquer à partir des courbes si la présence de gaz inertes constitue un atout ou un obstacle pour la synthèse de l'ammoniac.

A8. Par un raisonnement analogue à celui mené sur la pression, étudier l'influence – à température et pression constantes – de l'introduction d'un gaz inerte sur la réaction (1).

Choix de la température T

La synthèse de l'ammoniac est réalisée dans un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent à pression constante P = 20 MPa. Pour deux valeurs du temps de passage du mélange réactionnel à travers le réacteur, on détermine expérimentalement le taux d'avancement τ de la réaction (1) à différentes valeurs de la température T.

DOCUMENT 4 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- Temps de passage très grand :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,72	0,60	0,48	0,36	0,26	0,19

- Temps de passage court :

$T(K)$	600	650	700	750	800	850
τ	0,21	0,32	0,38	0,31	0,25	0,19

A9. Interpréter de façon détaillée ces observations.

Structure du réacteur

Données :

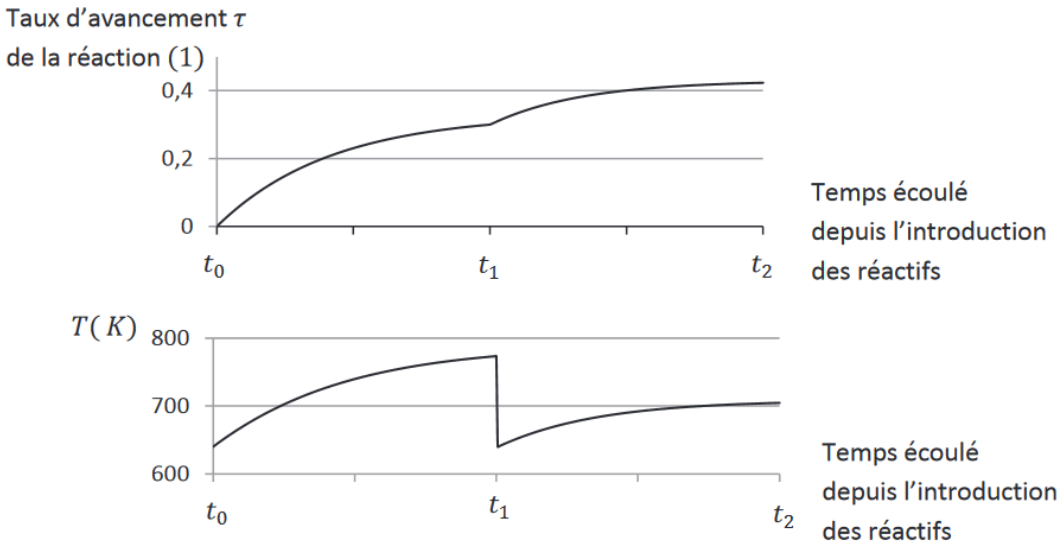
a) Enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux à T_0 = 640 K :
$\Delta_f H°(NH_{3(g)},T_0) = -23\ kJ\cdot mol^{-1}$

b) Capacités thermiques molaires standard à pression constante :
$C_P°(N_{2(g)}) = 29\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ $C_P°(H_{2(g)}) = 29\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ $C_P°(NH_{3(g)}) = 37\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

Dans la synthèse industrielle de l'ammoniac, la réaction entre le dihydrogène et le diazote a lieu au sein de compartiments du réacteur appelés lits fluidisés. On cherche à comprendre l'intérêt d'utiliser un réacteur constitué de deux lits fluidisés séparés par un échangeur froid (c'est-à-dire un système de refroidissement) plutôt qu'un réacteur constitué d'un unique lit fluidisé. Les transformations sont supposées isobares et adiabatiques dans chacun des deux lits fluidisés.

On ne prendra pas en compte dans la suite la présence de gaz inertes dans le milieu réactionnel : le mélange initial ne contient initialement que du diazote $N_{2(g)}$ et du dihydrogène $H_{2(g)}$ en proportions stœchiométriques à la pression P = 20 MPa, à la température T_0 = 640 K. Le milieu réactionnel – qui constitue un système supposé fermé – est introduit à l'instant t_0 dans le premier lit fluidisé où la température T s'élève au fur et à mesure que la réaction a lieu ; à un instant t_1, le mélange obtenu après réaction est brutalement refroidi dans l'échangeur froid jusqu'à la température T'_1 = 640 K et aussitôt transféré dans le second lit fluidisé dont il est extrait à l'instant t_2.

DOCUMENT 5 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT τ DE LA REACTION ET DE LA TEMPERATURE T



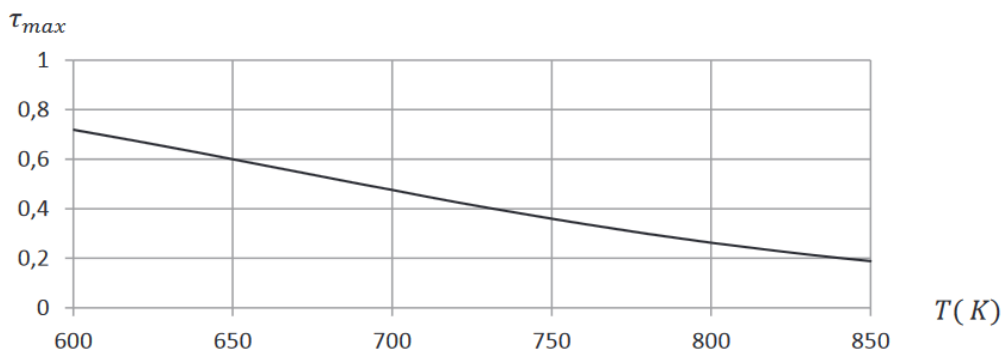
A10. Indiquer – en justifiant la réponse – quelles sont les valeurs des enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux à la température T_0. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température T_0.

On laisse la réaction se produire dans le premier lit fluidisé jusqu'à l'instant t_1 pour lequel le taux d'avancement de la réaction est égal à $\tau = 0{,}30$.

A11. Déterminer – en justifiant soigneusement le calcul – la température finale T_1 atteinte par le milieu réactionnel à la sortie du premier lit fluidisé, avant refroidissement (on décomposera la transformation réelle en une évolution de la composition à température constante suivie d'une évolution de la température à composition constante). Comparer à la valeur lue sur la courbe.

Connaissant l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température, on détermine l'évolution du taux d'avancement maximal τ_{max} de la réaction (1) en fonction de la température.

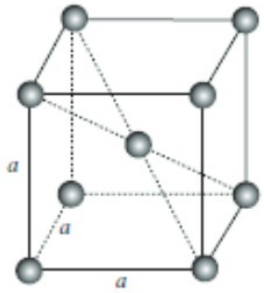
DOCUMENT 6 – EVOLUTION DU TAUX D'AVANCEMENT MAXIMAL τ_{max} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



A12. Indiquer si la réaction dans le premier lit fluidisé est terminée à l'instant t_1. En déduire l'intérêt de refroidir le milieu réactionnel avant de l'introduire dans le second lit fluidisé.

<u>Nature du catalyseur</u>

Données :
Masse molaire du fer : M(Fe) = 55,85 g·mol^{-1}
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}



Dans les conditions de la synthèse, le fer se présente sous une forme finement divisée déposée sur un support de silice et d'alumine ; sa grande surface de contact multiplie son activité catalytique. Il cristallise dans sa variété allotropique α selon une structure cubique centrée dont la maille conventionnelle est représentée ci-contre. Le paramètre de maille est noté a.

A13. Déterminer la population de la maille et sa compacité. Indiquer la coordinence d'un atome de fer. Localiser et dénombrer les sites octaédriques.

A14. Déterminer la valeur de a à partir de la masse volumique ρ du fer α (ρ = 7,874 g·cm^{-3}) puis la comparer à la valeur a = $2{,}886.10^{-10}$ m obtenue par diffraction des rayons X.

Problème n°2 : Le monoxyde de carbone (CCP PC 2018)

Le monoxyde de carbone, de formule brute CO, est à l'état gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Il s'agit d'un gaz incolore, inodore et très toxique pour les mammifères. Chez l'être humain, il est la cause d'intoxications domestiques fréquentes, parfois mortelles. Son émanation provient d'une combustion incomplète de composés carbonés, accentuée par une mauvaise alimentation en air frais ou une mauvaise évacuation des produits de combustion. Il apparaît comme un gaz impliqué de façon majeure dans les effets néfastes de la pollution atmosphérique. Cependant, à l'échelle industrielle, plusieurs centaines de millions de tonnes de monoxyde de carbone sont produites chaque année dans le monde, destinées à être utilisées comme réactif de synthèses variées telles que celle du phosgène ou celle d'aldéhydes par réaction d'hydroformylation.

Partie I - Toxicité du monoxyde de carbone

I.2 - Intoxication au monoxyde de carbone

Document 4 - Effets du monoxyde de carbone sur l'organisme

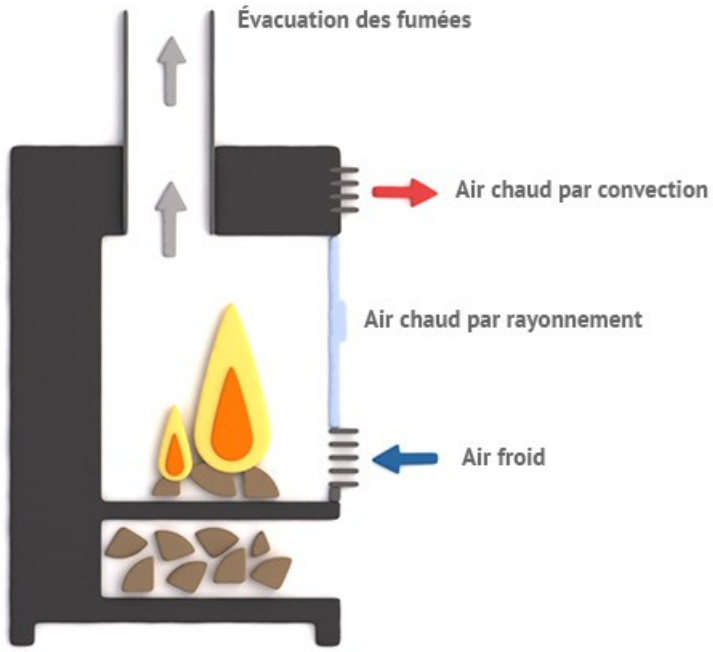
Les effets du monoxyde de carbone sur l'organisme humain en fonction de sa concentration en parties par million (0,0001 %) sont énumérés ci-dessous :
● 35 ppm : maux de tête et étourdissements dans un délai de six à huit heures ;
● 100 ppm : légers maux de tête au bout de deux à trois heures ;
● 800 ppm : étourdissements, nausées, convulsions apparaissant dans un délai de 45 minutes ;
● 6 400 ppm : maux de tête et vertiges apparaissant en une à deux minutes. La mort survient en un peu moins de 20 minutes ;
● 12 800 ppm : perte de connaissance immédiate. La mort survient en un peu moins de trois minutes.

Source : https://fr.wikipedia.org/wiki/Intoxication_au_monoxyde_de_carbone

Document 5 - Chauffage d'une maison par un poêle à bois ou à charbon

Le poêle est un appareil de chauffage dont les premières utilisations remontent au milieu du XIXe siècle. Son principe repose sur la combustion exothermique du carbone solide sous forme de charbon (à des températures d'environ 300 °C) en dioxyde de carbone et en monoxyde de carbone gazeux, la chaleur dégagée se propageant par convection et par rayonnement.
L'entrée d'air froid, renouvelé via la grille d'aération séparant la pièce de l'extérieur, permet d'alimenter la combustion du bois ou du charbon (la pièce considérée étant en dépression par rapport à l'extérieur). Il convient de bien régler le tirage (ou débit d'entrée) de l'installation : si celui-ci est trop bas, le charbon ou le bois brûleront mal et pourront former des gaz polluants. À l'inverse, s'il est trop fort, trop de combustible sera consommé, entraînant un gaspillage énergétique. Les gaz issus de la combustion sont évacués par un conduit menant vers l'extérieur. En cas de mauvais entretien du conduit d'évacuation, celui-ci peut s'encrasser par des dépôts de suie (charbon) et s'obstruer, provoquant le refoulement des gaz à l'intérieur de la pièce.

Le schéma de principe est représenté ci-dessous :



Source : http://www.lenergietoutcompris.fr/travaux-chauffage/poele-a-buches/comment-ca-marche

Q11. Écrire les équations des deux réactions de combustion se déroulant dans le poêle à charbon et justifier leur caractère exothermique.

Q12. Quelle est l'influence d'un tirage trop faible sur le rapport entre la quantité des deux gaz formés par combustion ?
On considère une pièce à une température de 20 °C et une pression P = P° assimilée à un pavé rectangulaire (de dimensions L = 5,2 m ; l = 5,0 m ; h = 2,5 m) au milieu de laquelle un poêle à charbon est installé. On considère une situation de tirage en dioxygène dans laquelle l'oxydation en monoxyde de carbone consomme 12 % de la quantité initiale de carbone. Dans ces conditions, on estime que le charbon brûle à un rythme d'environ 80 g par minute et que les gaz sont répartis de façon homogène dans la pièce.

Q13. À partir du **document 4**, estimer au bout de combien de temps l'accumulation de gaz dans la pièce peut provoquer le décès d'un être humain en cas d'obturation du conduit d'évacuation.

Partie II - Synthèse du monoxyde de carbone

Document 6 - Synthèse industrielle du monoxyde de carbone

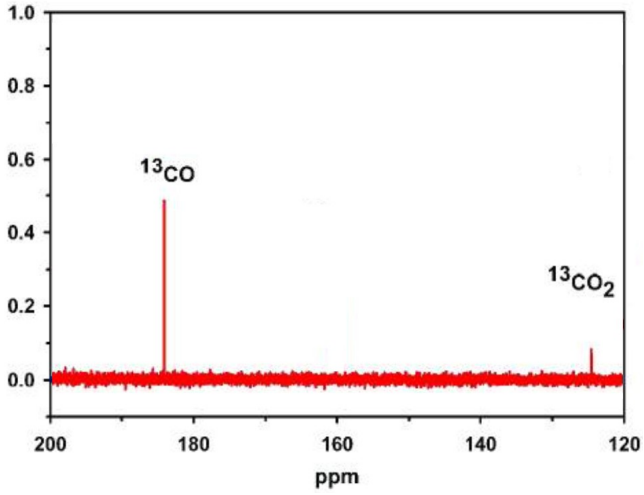
L'une des méthodes industrielles la plus couramment employée pour synthétiser du monoxyde de carbone consiste à réaliser une médiamutation du carbone graphite avec le dioxyde de carbone gazeux selon l'équilibre de Boudouard (processus de gazéification) :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2\ CO_{(g)}$$

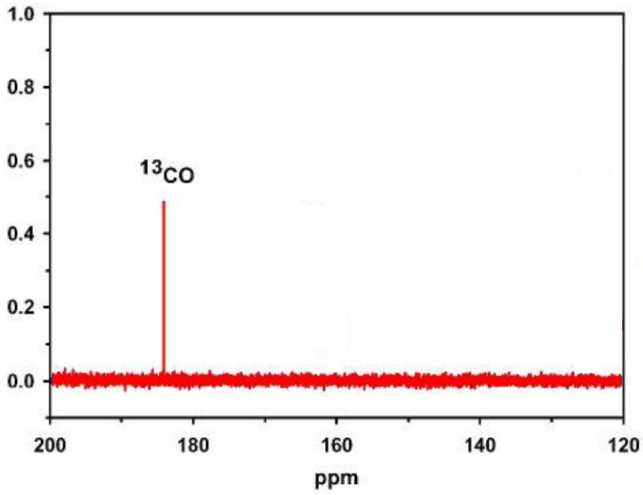
La synthèse consiste à injecter du dioxyde de carbone gazeux à une pression d'environ 2 bars, à une température d'environ 1 200 °C dans un réacteur préalablement vidé d'air dans lequel a été dispersé du coke (carbone solide). En sortie du réacteur, la composition du gaz produit est vérifiée grâce à une analyse par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (RMN ^{13}C) comme présenté sur le **spectre A**.
Le gaz est ensuite injecté dans un circuit de purification, à une température de 25 °C et une pression de 0,5 bar. Il est mis en contact avec une solution du complexe $CuAlCl_4$toluène$_2$ dont la concentration en chlorure d'aluminium cuivreux est de 2 mol.L^{-1} (CoSorb process®). Ce complexe fixe sélectivement le monoxyde de carbone de façon réversible selon l'équilibre :

$CuAlCl_4tol_{2(tol)} + CO_{(g)} = CuAlCl_4COtol_{(tol)} + tol_{(\ell)}$ $\Delta_{complex}H° = -23{,}5$ kJ.mol^{-1}
où tol désigne le toluène (**document 9**).

La solution obtenue est ensuite chauffée à 100 °C à pression atmosphérique et le gaz obtenu, séparé de la phase liquide, est analysé par spectroscopie de RMN ^{13}C (**spectre B**).



Spectre A



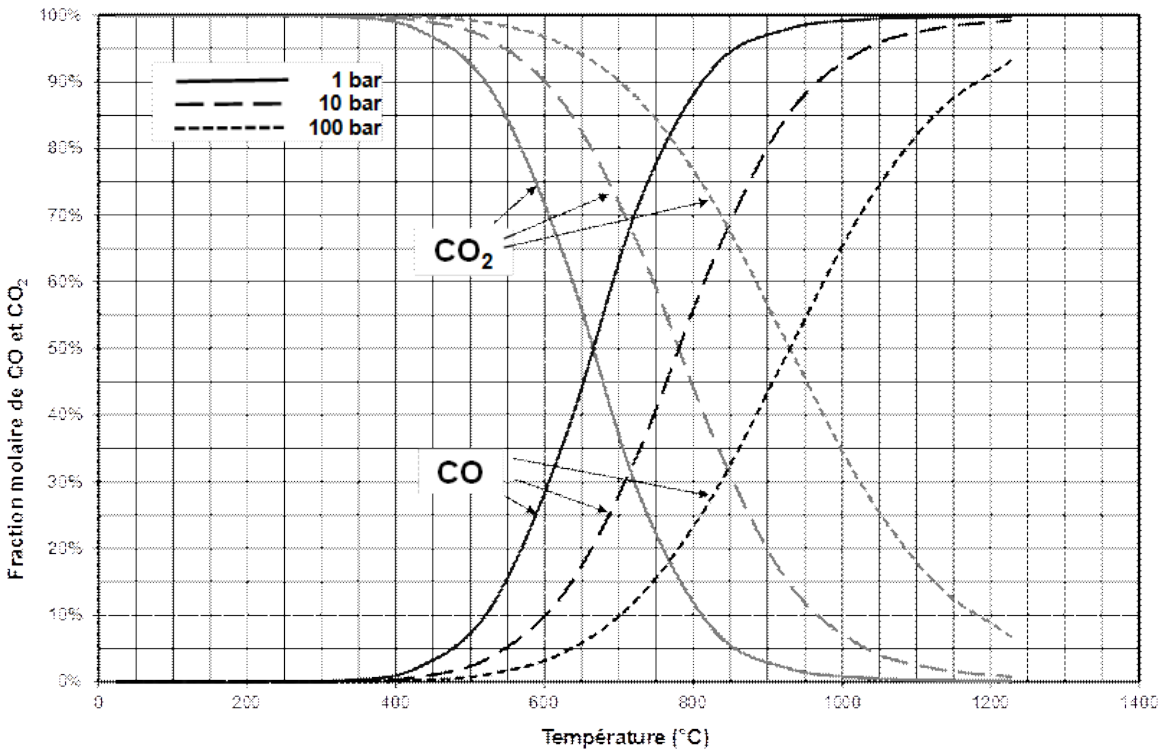
Spectre B

Principe de la spectroscopie RMN du ^{13}C : *les atomes ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P présentent des spins ½ comme le proton ^{1}H et peuvent être détectés par RMN. Le ^{13}C est intéressant pour l'étude des molécules organiques mais son abondance isotopique est de 1,11 %, ce qui nécessite un appareillage très sensible et plusieurs enregistrements successifs pour amplifier le signal. Avec les appareils actuels, un spectre de RMN ^{13}C exploitable peut être obtenu avec quelques milligrammes de produit en 30 min environ.*

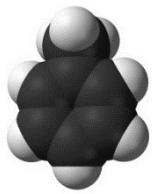
Document 7 - Purification du monoxyde de carbone par Pressure Swing Adsorption (PSA)

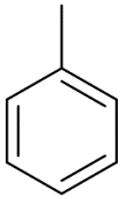
Il existe un autre procédé de purification du monoxyde de carbone que le CoSorb process® décrit au **document 6** : il s'agit du Pressure Swing Adsorption (PSA) qui consiste à envoyer le gaz en sortie de réacteur à une pression d'environ 10 bars et une température d'environ 50 °C sur une phase solide contenant du cuivre et de l'aluminium oxydés, adsorbant sélectivement le monoxyde de carbone. Une réduction ultérieure de la pression permet alors de désorber le monoxyde de carbone et de le récupérer sous forme de gaz. Cette méthode donne une pureté légèrement inférieure à celle du CoSorb process®.

Document 8 - Équilibre de Boudouard - Évolution des fractions molaires de CO et CO_2 en fonction de la température pour différentes pressions totales



Document 9 - Propriétés du toluène





• Masse molaire : $M = 92{,}14\ g.mol^{-1}$ • Densité : $d = 0{,}867$ • $T_{fus} = -95{,}0$ °C • $T_{éb} = 110{,}6$ °C • H225 - Liquide et vapeurs très inflammables • H361d - Susceptible de nuire au fœtus • H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires	• H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée • H315 - Provoque une irritation cutanée • H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges

Source : http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74

Q14. Justifier le fait que l'équilibre de Boudouard peut être considéré comme une médiamutation.
Dans le poêle à charbon présenté dans le **document 5** pour lequel la température avoisine 300 °C, expliquer à l'aide des documents si le contact entre le charbon et le dioxyde de carbone formé peut être considéré comme un danger.

Q15. Pourquoi est-il possible de fixer à la fois la pression et la température dans le réacteur ? Justifier de façon détaillée. En utilisant les divers documents, expliquer les choix de conditions de température et de pression dans le réacteur pour la synthèse du monoxyde de carbone. Expliquer qualitativement comment ces résultats auraient pu être prévisibles.

Q16. Retrouver la valeur de la fraction molaire en CO du **document 8** pour P = P° et T = 1 000 K.

Q17. En raisonnant avec la notion d'affinité chimique, expliquer quelle serait la conséquence d'un ajout de gaz inerte, tel que le diazote, dans le réacteur sur le rendement, à pression P et température T constantes. Commenter le choix de vider le réacteur d'air.

Q18. À la fin de l'étape de purification (CoSorb process®), justifier l'utilité de porter la solution à 100 °C à pression atmosphérique. Cette étape de purification est-elle efficace dans le cas présenté ? Justifier.

Q19. Dans le complexe $CuAlCl_4tol_2$ utilisé lors du CoSorb process®, donner les nombres d'oxydation du cuivre, de l'aluminium et du chlore, en justifiant. À l'aide des données, expliquer l'intérêt d'utiliser $CuAlCl_4tol_2$, contrairement par exemple à CuCl. On pourra pour cela considérer le complexe $CuAlCl_4tol_2$ comme l'association d'un ion aluminium, d'un complexe tétrachlorocuivre et de deux molécules de toluène. On mènera l'intégralité du raisonnement en solution aqueuse à pH nul, la conclusion pouvant être extrapolée dans le solvant toluène.

Q20. Comparer les deux procédés de purification du monoxyde de carbone CoSorb process® et PSA présentés dans les **documents 6** et **7** en termes d'avantage(s) et d'inconvénient(s).

Partie III - Synthèse du phosgène à partir du monoxyde de carbone

Document 10 - Synthèse du phosgène

Le phosgène est un composé inorganique de formule $COCl_2$. Gazeux à une température de 20 °C sous pression atmosphérique, ce composé toxique a été utilisé comme arme chimique. Le phosgène est aujourd'hui majoritairement employé dans la production de polymères, dont les polyuréthanes et les polycarbonates. Il est aussi utilisé pour produire des isocyanates et des chlorures d'acyle destinés aux industries pharmaceutiques et à la fabrication des détergents et des pesticides.
Le phosgène est produit industriellement par l'introduction de dichlore et de monoxyde de carbone gazeux sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire à 250 °C ; le monoxyde de carbone est introduit en excès afin que le gaz obtenu en sortie de réacteur contienne une quantité infime de dichlore, ce dernier interférant avec le phosgène vis-à-vis des applications citées précédemment. La réaction se produisant dans le réacteur est la suivante :

$$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} = COCl_{2(g)}$$

L'expérience montre que cette réaction admet un ordre non classique et que sa vitesse a pour expression $v = k[CO]^a[Cl_2]^b$. Afin de déterminer les ordres partiels a et b, on réalise deux séries d'expériences au cours desquelles on mesure la pression partielle en phosgène au cours du temps dans une enceinte de volume V maintenu constant, à température T constante :

Expérience 1 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 4{,}0.10^2$ mmHg et $P(CO)_0 = 4{,}0$ mmHg

t (min)	0	14,3	34,5	69,1	∞
$P(COCl_2)$ (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Expérience 2 : pressions initiales en réactifs $P(Cl_2)_0 = 1{,}6.10^3$ mmHg et $P(CO)_0 = 4{,}0$ mmHg

t (min)	0	1,8	4,3	8,6	∞
$P(COCl_2)$ (mmHg)	0	1,0	2,0	3,0	4,0

Q21. Montrer que, dans les conditions opératoires dans lesquelles les deux expériences sont réalisées, la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme $v = k'[CO]^a$. On explicitera notamment l'expression de la constante k' en considérant tous les gaz parfaits.

Q22. Soit une réaction d'équation A → B d'ordre 1 par rapport à A dont la constante de vitesse est notée k. Déterminer, en justifiant, les expressions des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et de trois-quarts réaction $t_{3/4}$ en fonction de k, puis donner la relation existant entre $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$.

Q23. Déterminer l'ordre partiel a en exploitant les données expérimentales sans calcul.

Q24. Déterminer l'ordre partiel b à partir des valeurs expérimentales.

Q25. Commenter le choix d'introduire un excès de monoxyde de carbone d'un point de vue cinétique.

Données :

Numéros atomiques

Élément	C	N	O	Al	Cl	Fe	Cu
Z	6	7	8	13	17	26	29

Longueurs de liaison covalente

Liaison	C–O	C=O	C≡O
Longueur d (pm)	143	122	112

Masses molaires

Élément	C	O
M ($g.mol^{-1}$)	12,0	16,0

Enthalpies molaires standard de formation (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H°$ ($kJ.mol^{-1}$)	– 110,5	– 393,5

Entropies molaires standard (supposées indépendantes de la température)

Espèce	$C_{(s)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	5,7	197,6	213,8

Potentiels standard à pH = 0 (supposés indépendants de la température)

Couple	$Al^{3+}_{(aq)}/Al_{(s)}$	$CuCl_4^{3-}{}_{(aq)}/Cu_{(s)}$	$CO_{2(g)}/CO_{(g)}$	$CuCl_{(aq)}/Cu_{(s)}$
E° (V)	– 1,66	– 0,82	– 0,12	0,12

Volume molaire des gaz parfaits à 293 K et P° = 1 bar : $V_m = 24{,}0.10^{-3}\ m^3.mol^{-1}$

Constante d'état des gaz parfaits : $R = 8{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

Conversion d'unités de température : $T = \theta + 273$ avec T en K et θ en °C

Conversion d'unités de pression : $1\ Pa = 7{,}5.10^{-3}\ mmHg$

Composition de l'air : 78 % de diazote N_2, 21 % de dioxygène O_2, 1 % de divers gaz (dioxyde de carbone CO_2, gaz nobles…)

Problème n°3 : Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol (CCP PC1 2008)

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la figure 1 sous une pression P° = 1 bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol}$, et en ordonnée la température, θ, exprimée en degré Celsius.

1. Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

1.1. D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.

1.2. Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.

1.3. Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.

1.4. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines I à IV.

1.5. Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol}$ = 0,9. Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

1.6. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,4 ; 0,9 ? Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

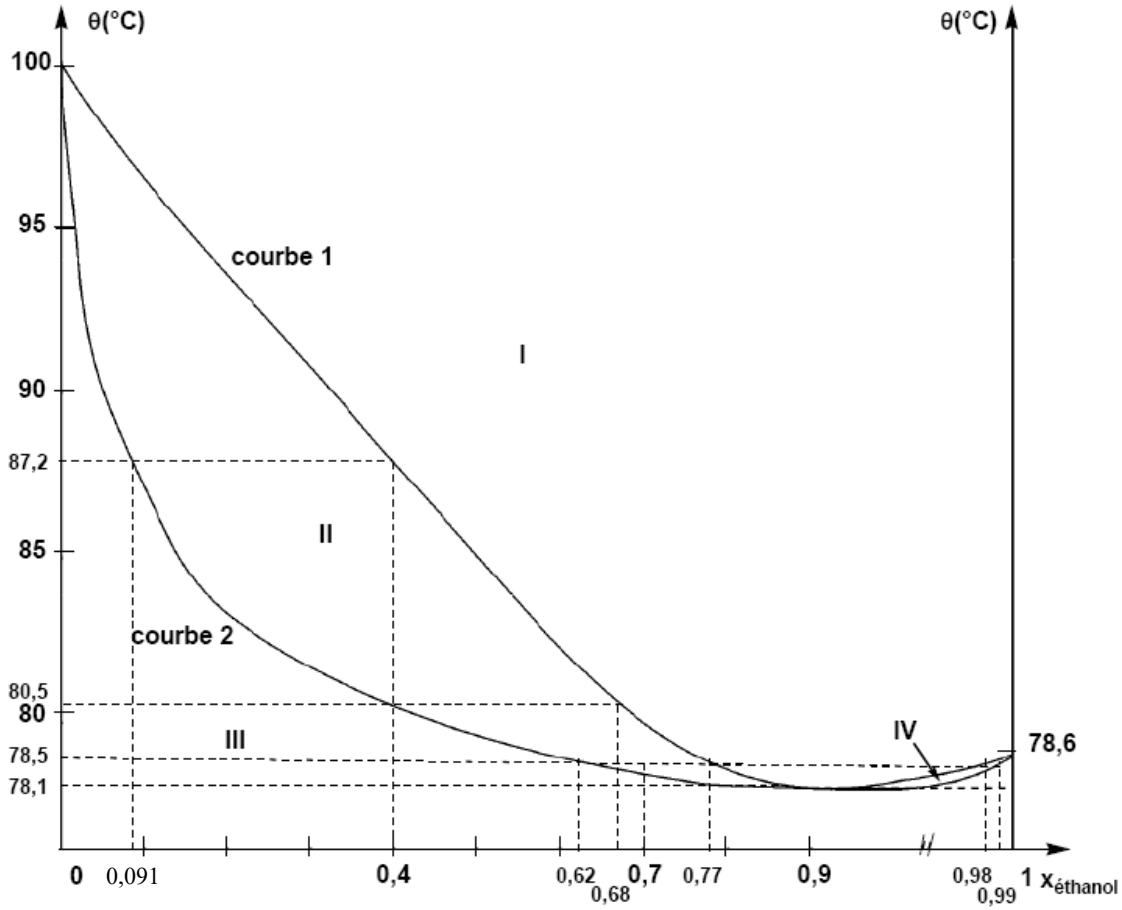


Figure 1 : diagramme binaire eau-éthanol

2. Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

2.1. Pour un mélange de fraction molaire en éthanol, $x_{éthanol} = 0,4$, donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la première bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide.

2.2. Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.

2.3. Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.