

Corrigé du DM n°7 de Chimie 2017-2018:

Changements d'état l/v des mélanges binaires. Cinétique chimique.

PROBLEME 1 : SEPARATION DU METHANOL ET DE LA BUTANONE

1 Les températures de vaporisation du méthanol ($X_1 = 1$) et de la butanone ($X_1 = 0$) croissent avec la pression. On retrouve bien par exemple $T_{\text{vap}}^*(\text{méthanol}; 0,1 \text{ bar}) = 15,7^\circ\text{C} < T_{\text{vap}}^*(\text{méthanol}; 1 \text{ bar}) = 64,5^\circ\text{C}$.

2 Un diagramme binaire à deux fuseaux est celui d'un mélange non idéal, ce qu'on pouvait prévoir du fait de la différence de structure moléculaire marquée entre le méthanol (un alcool, polaire protique) et la butanone (une cétone, polaire et aprotique).

3 Courbe du haut : courbe de rosée (température de début de liquéfaction d'un mélange binaire gazeux de composition donnée/composition de la phase vapeur d'un mélange binaire biphasique l+v à température donnée) ;

Courbe du bas : courbe d'ébullition (température de début de vaporisation d'un mélange binaire liquide de composition donnée/composition de la phase liquide d'un mélange binaire biphasique l+v à température donnée)

4 Ce mélange est un azéotrope. Calculons la variance de ce mélange liquide en équilibre avec sa vapeur.

- Paramètres intensifs de description du système (6) : $P, T, x_1^g, x_2^g, x_1^l, x_2^l$;

- Contraintes à l'équilibre (5) : $x_1^g + x_2^g = 1$; $x_1^l + x_2^l = 1$; $K_{\text{vap}1}^\circ = \frac{P \cdot x_1^g}{P^\circ}$; $K_{\text{vap}2}^\circ = \frac{P \cdot x_2^g}{P^\circ}$; s'ajoute la relation rendant compte du fait qu'à la température du point azéotrope, les courbes d'ébullition et de rosée sont confondues : $x_1^g = x_2^g$.

Ainsi, $\nu = 1$. A pression fixée par l'opérateur, la composition des phases et la température sont imposées au système : la vaporisation d'un tel mélange se fait à composition et température constantes.

5 Les coordonnées du point azéotrope (composition et température de vaporisation) dépendent de la pression de travail (ce qui permet de différencier un azéotrope d'un corps pur en changeant de pression de travail).

6 A pression de 0,1 bar ou 1 bar, la composition de l'azéotrope $X_{\text{az}} > X_A, = 0,50$. Dans tous les cas, on obtiendra donc comme distillat D_1 l'azéotrope en tête de colonne, et comme résidu le composé pur de fraction molaire $X_1 = 0$, c'est à dire $B_1 = \text{butanone pure}$.

7 Si la colonne 1 travaillait à $P_1 = 0,1 \text{ bar}$ et la colonne 2 à $P_2 = 1 \text{ bar}$, le distillat D_1 aurait pour composition $X_{\text{az}}(0,1 \text{ bar}) = 0,67$. En l'injectant dans la colonne 2, la composition à l'entrée serait encore inférieure à $X_{\text{az}}(1 \text{ bar}) = 0,85$, de sorte qu'on récupérerait encore la butanone pure comme résidu B_2 et l'azéotrope comme distillat D_2 . L'installation ne permettrait pas d'obtenir de méthanol pur.

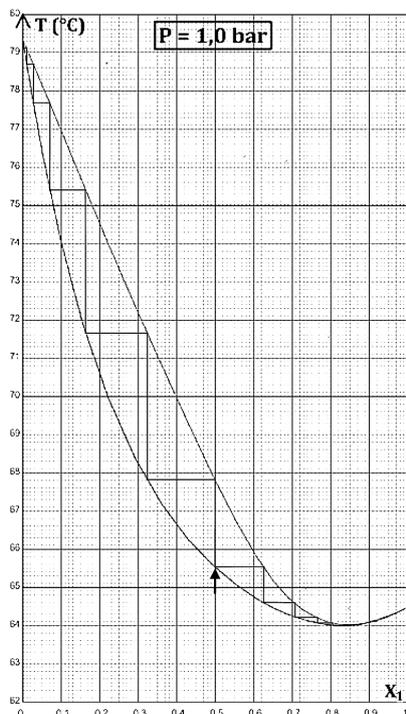
A l'inverse, si la colonne 1 travaille à $P_1 = 1 \text{ bar}$ et la colonne 2 à $P_2 = 0,1 \text{ bar}$, D_1 a pour composition $X_{\text{az}}(1 \text{ bar}) = 0,85 > X_{\text{az}}(0,1 \text{ bar}) = 0,67$, ce qui permet de récupérer comme résidu B_2 le méthanol pur.

8 A 1 bar, ce mélange liquide se vaporise à $T_{\text{éb}}(X_1 = 0,50) = 65,5^\circ\text{C}$, qui est la température d'entrée en colonne. La composition de la vapeur en équilibre se lit à l'horizontale, à $T = 65,5^\circ\text{C}$, sur la courbe de rosée du même fuseau : $x_1^g = 0,63$.

9 Pour ce mélange $X_1 = 0,50$, à $T_1 = 66,8^\circ\text{C}$, les compositions des deux phases en équilibre se lisent à l'horizontale sur les courbes d'ébullition et de rosée et sont : $x_1^l = 0,39$ et $x_1^g = 0,55$. D'après le théorème des moments chimiques : $\frac{n^g}{n^l} = \frac{|x_1 - x_1^l|}{|x_1 - x_1^g|} = \frac{0,50 - 0,39}{0,55 - 0,50} = \frac{11}{5}$. De plus, $n^g + n^l = n^l + \frac{11}{5}n^l = \frac{16}{5}n^l = n = 10 \text{ mol}$ d'où $n^l = \frac{50}{16} = 3,1 \text{ mol}$ et $n^g = n - n^l = 6,9 \text{ mol}$. Au bilan, on est en présence :

- d'une phase liquide contenant $x_1^l \cdot n^l = 1,2 \text{ mol}$ de méthanol et $3,1 - 1,2 = 1,9 \text{ mol}$ de butanone ;
- d'une phase gazeuse contenant $x_1^g \cdot n^g = 3,8 \text{ mol}$ de méthanol et $6,9 - 3,8 = 3,1 \text{ mol}$ de butanone.

10



11 Conservation de matière globale : $D_1 = D_2 + B_2$

Conservation du méthanol : $X_{D1} \cdot D_1 = X_{D2} \cdot D_2 + X_{B2} \cdot B_2$

avec $X_{D2} = X_{az}(0,1 \text{ bar}) = 0,67$.

Avec la 1^{ère} équation : $B_2 = D_1 - D_2$ donne $B_2 = 58,3 \text{ kmol h}^{-1}$.

Avec la 2^{ème} équation : $X_{B2} = \frac{X_{D1} \cdot D_1 - X_{D2} \cdot D_2}{B_2}$ donne $X_{B2} = 0,98$.

12 Conservation de matière globale : $A' = D_1 + B_1$ avec $A' = A + D_2$.

Conservation du méthanol : $X_{D2} \cdot D_2 + X_A \cdot A = X_{D1} \cdot D_1 + X_{B1} \cdot B_1$ avec $X_{D2} = X_{az}(0,1 \text{ bar}) = 0,67$.

Avec la 1^{ère} équation : $B_1 = A + D_2 - D_1$ donne $B_1 = 41,7 \text{ kmol h}^{-1}$.

Avec la 2^{ème} équation : $X_{B1} = \frac{X_A \cdot A + X_{D2} \cdot D_2 - X_{D1} \cdot D_1}{B_1}$ donne $X_{B1} = 0,02$.

Le résidu B_1 est composé à 98 % de butanone, et le résidu B_2 à 98 % de méthanol : on a deux composés quasi-purs en sortie.

PROBLEME 2 : DECOMPOSITION THERMIQUE DU DMSO [D'APRES CCP PC]

1 La formule de Lewis est représentée ci-contre et met en évidence un atome de soufre autour duquel la géométrie selon VSEPR est AX_3E_1 , donc pyramidale. Par conséquent, la molécule n'est pas plane.

2 La vitesse initiale est obtenue en déterminant la pente de la tangente à l'origine de la courbe $[DMSO](t)$.

3 On applique la méthode différentielle de détermination de l'ordre en traçant $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln([DMSO]_0)$. Si l'ordre initial existe, on obtient un segment de droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$.

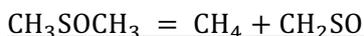
4

$\ln([DMSO]_0)$	- 6,2	- 5,5	- 5,1	- 4,8	- 4,6
$\ln(v_0)$	- 13,4	- 12,7	- 12,3	- 12,0	- 11,7

Le tracé donne effectivement un segment de droite (coefficient de corrélation satisfaisant : 0,997). La pente est $\alpha \approx 1,0$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln k \approx -7$. On en déduit que la réaction admet un ordre initial de 1 par rapport au DMSO, avec une constante de vitesse $k \approx 9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

5 (1) : amorçage (ou initiation) (2) et (3) : étapes de propagation (4) : terminaison

6 En additionnant les bilans des étapes de propagation, source des produits principaux, on trouve :



7 On applique l'AEQS aux radicaux intermédiaires CH_3 et CH_2SOCH_3 :



En sommant membre à membre : $v_1 = 2 v_4 \Rightarrow k_1 [CH_3SOCH_3] = 2 k_4 [CH_3][CH_2SOCH_3]$, d'où la relation demandée.

8 Par définition, $v = v_2$. L'énoncé conduit à considérer que $v_4 \ll v_3$ donc, grâce à la question 7, $v_2 \approx v_3$. Cette relation s'exprime, grâce à la question 7, sous la forme :

$$k_2 [CH_3][CH_3SOCH_3] \approx k_3 [CH_2SOCH_3] \approx \frac{k_1 k_3 [CH_3SOCH_3]}{2 k_4 [CH_3]} \quad \text{d'où} \quad [CH_3]^2 = \frac{k_1 k_3}{2 k_2 k_4} \Rightarrow [CH_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{2 k_2 k_4}}$$

Finalement, avec $v = v_2 = k_2 [CH_3][CH_3SOCH_3]$, on trouve : $v \approx \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{2 k_4}} [CH_3SOCH_3]$

Cela correspond à un ordre global et partiel de 1 par rapport au DMSO, en accord avec l'ordre initial trouvé.