

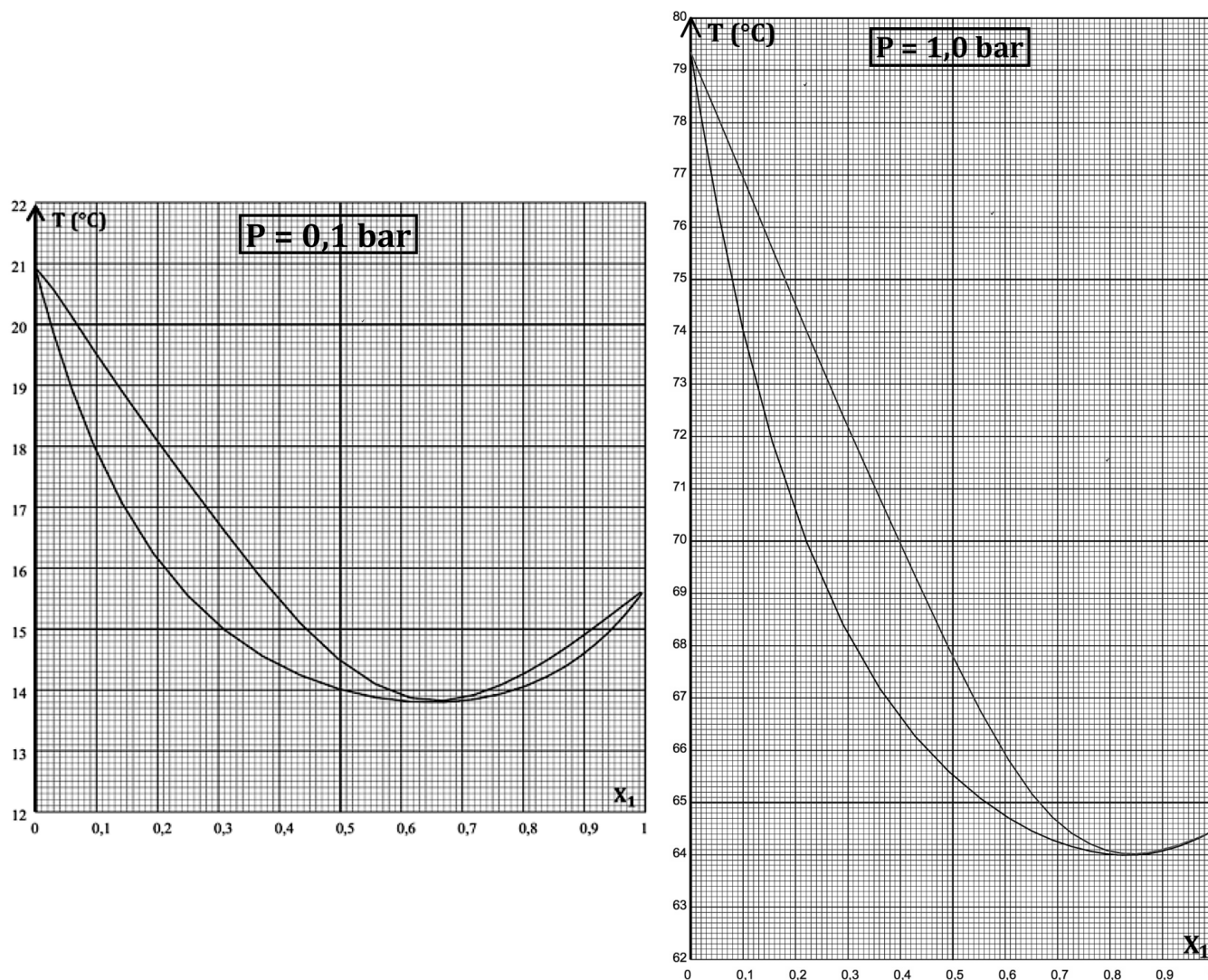
DM n°7 de Chimie : Changements d'état l/v des mélanges binaires. Cinétique chimique.

Pour le lundi 08/01/18

PROBLEME 1 : SEPARATION DU METHANOL ET DE LA BUTANONE

On s'intéresse ici à un mélange de méthanol (composé 1) et de butanone (composé 2). L'installation de distillation industrielle est schématisée de façon simplifiée ci-dessous et comprend deux colonnes, fonctionnant à deux pressions totales différentes, l'une à 1,0 bar et l'autre à 0,1 bar.

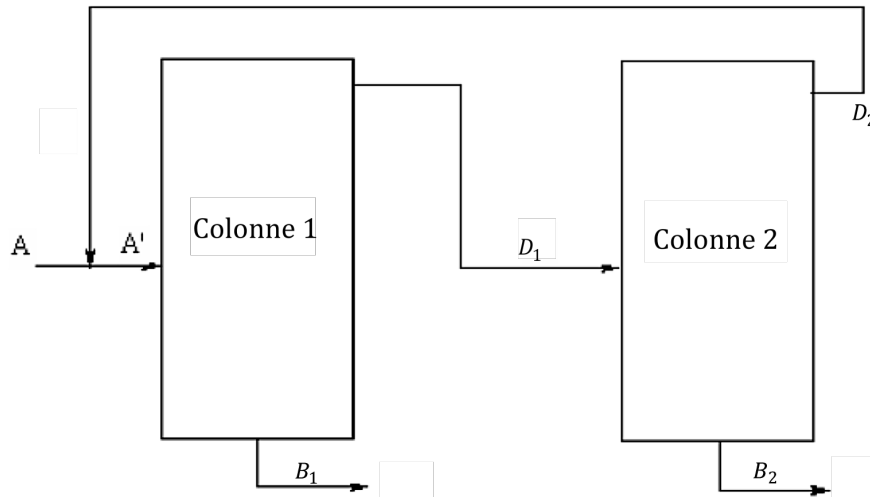
Les diagrammes binaires isobares sont donnés ci-dessous pour ces deux pressions :



- 1 Comment aurait-on pu retrouver sans indication le diagramme pour lequel la pression de travail est de 1,0 bar et celui pour lequel la pression de travail est de 0,1 bar ?
- 2 Au vu des diagrammes, le mélange peut-il être considéré comme idéal ? Pouvait-on le prévoir ?
- 3 Sur le diagramme en annexe pour lequel la pression de travail est de 0,1 bar, nommer les courbes représentées. Que représentent chacune d'elles ?
- 4 Comment nomme-t-on le mélange correspondant au minimum dans ces diagrammes ? Calculer le nombre de degrés de liberté d'un système constitué de ce mélange particulier en équilibre avec sa vapeur et commenter la valeur obtenue.
- 5 Commenter le fait que l'abscisse et l'ordonnée du minimum n'est pas la même dans ces deux

diagrammes.

L'alimentation de l'ensemble a un débit A . Dans la première colonne, le distillat sort avec un débit D_1 et une fraction molaire X_{D1} en méthanol. Le résidu en bas de la première colonne sort avec un débit B_1 et une fraction molaire X_{B1} en méthanol. Dans la deuxième colonne, l'alimentation est le distillat de la première colonne. Le distillat de cette deuxième colonne sort avec un débit D_2 et une composition X_{D2} en méthanol. Ce distillat est recyclé dans l'alimentation de la première colonne.



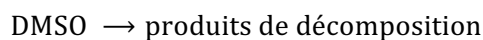
- 6 En vous basant sur les diagrammes binaires fournis, et en supposant que les colonnes ont un excellent pouvoir séparateur, quelles seront les compositions du résidu B_1 et du distillat D_1 , si l'alimentation A' a une fraction molaire proche de 0,50 ? Justifier.
- 7 L'ensemble du dispositif permet d'obtenir du méthanol pur d'une part, et de la butanone pure d'autre part. Expliquer, en détaillant le raisonnement, que la première colonne doit fonctionner à une pression de 1 bar et la seconde à une pression de 0,1 bar.
- 8 On étudie le fonctionnement de la première colonne. Quelle est la température d'entrée de la colonne, où le mélange liquide injecté a une fraction molaire $X_{A'}$ proche de 0,50 ? Quelle est la composition de la vapeur en équilibre à ce niveau de la colonne ?
- 9 Si l'on portait $n = 10,0$ mol de ce mélange à la température $T_1 = 66,8$ °C, à la pression de travail de la première colonne, décrire l'état d'équilibre atteint (nature et composition qualitative et quantitative des phases en présence).
- 10 Sur un des diagrammes binaires en annexe, schématiser le processus de distillation en œuvre dans la première colonne (« escaliers ») permettant d'obtenir le distillat d'une part et le résidu d'autre part.
- 11 Le débit D_2 est égal à $80,8 \text{ kmol h}^{-1}$ et sa composition est celle prévue de la théorie. L'alimentation de la deuxième colonne a un débit $D_1 = 139,1 \text{ kmol h}^{-1}$ et sa composition en méthanol est $X_{D1} = 0,80$, déviant de la théorie. Par un raisonnement fondé sur des bilans de matière (global d'une part et en méthanol d'autre part), calculer le débit de sortie B_2 ainsi que sa composition en méthanol X_{B2} .
- 12 L'alimentation de l'ensemble des deux colonnes a un débit $A = 100 \text{ kmol h}^{-1}$ et une composition $X_A = 0,58$ en méthanol. En déduire la composition du résidu de la première colonne X_{B1} ainsi que le débit B_1 . Conclure sur l'efficacité de la séparation.

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

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) est le solvant organique polaire aprotique. On étudie ici la cinétique de sa décomposition thermique

1 Expliquer que cette molécule ne soit pas plane.

A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme :



Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k [\text{DMSO}]_0^\alpha$: on cherche à déterminer l'ordre initial de la réaction α .

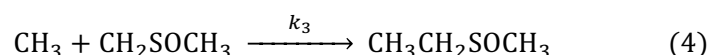
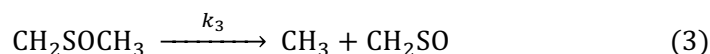
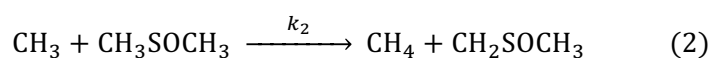
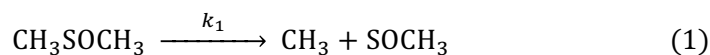
$10^3 \times [\text{DMSO}]_0 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \times v_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{s}^{-1}\text{)}$	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

2 Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .

3 Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre initial de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ?

4 A l'aide d'une régression linéaire, déterminer alors l'ordre initial de la réaction et la constante de vitesse k . Le tableau de valeurs est exigé.

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



5 Reconnaître les différentes étapes de ce mécanisme en chaîne.

La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane.

6 En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels porteurs de chaîne, montrer que :

$$[\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1 [\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2 k_4 [\text{CH}_3]}$$

7 En négligeant la vitesse de la réaction de rupture devant celle des étapes de propagation, exprimer v . La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

NOM :

Prénom :

ANNEXE à rendre avec la copie

