

PC* 2021/ 2022 Bellevue
--

DS de Chimie 2 - 12 Novembre 2022

*N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la **clarté**, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.
- Écrire le mot *FIN* à la fin de votre composition.

L'utilisation d'une calculatrice est autorisée.
Le sujet est composé de 3 exercices indépendants

Exercice 1

L'hydrazine, de formule N_2H_4 , est, à température ambiante, un liquide incolore cancérigène et toxique pour les organismes aquatiques mais qui ne répond pas aux critères environnementaux de persistance et de bioaccumulation. Son odeur est comparable à celle de l'ammoniac. L'hydrazine est un composé inflammable, extrêmement corrosif et irritant. L'hydrazine est principalement utilisée sous forme d'hydrate de formule $N_2H_4.H_2O$. L'hydrate d'hydrazine a été synthétisé pour la première fois en 1889 par Theodor Curtius, un chimiste allemand. Actuellement, sa production mondiale annuelle est estimée à plus de 50 000 tonnes.

I-Étude d'un mélange binaire eau-hydrazine

Soit un mélange binaire liquide-vapeur de deux composés désignés respectivement par 1 et 2 .

Notations :

- Le potentiel chimique standard à la température T du composé i en phase liquide (resp phase vapeur) est noté $\mu_{il}^\circ(T)$ (resp $\mu_{iv}^\circ(T)$) .
- le nombre de moles du composé i en phase liquide est noté n_{il}
- la pression partielle du corps i en phase vapeur est notée P_i

On se propose de décrire le mélange à l'aide du modèle suivant : l'enthalpie libre de la phase liquide a pour expression :

$$G_l = n_{1l} \left(\mu_{1l}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{n_{1l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right) \right) + n_{2l} \left(\mu_{2l}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{n_{2l}}{n_{1l} + n_{2l}} \right) \right) - ART \frac{n_{1l}n_{2l}}{n_{1l} + n_{2l}}$$

A étant un paramètre positif que l'on souhaite déterminer.

1-La phase vapeur se comporte comme un mélange de gaz parfaits : rappeler l'expression du potentiel chimique de chacun des constituants .

2-On étudie une section isotherme de ce mélange à la température T . On note P_{1S} et P_{2S} les pressions de vapeur saturante des composés (1) et (2) à cette température. On donne également $P_{2S} > P_{1S}$

2a. Déterminer l'expression de μ_{1l} , potentiel chimique du constituant (1) dans la phase liquide. On fera apparaître x_{1l} , fraction molaire de (1) en phase liquide.

2b. En traduisant l'équilibre du corps (1) sous les deux phases *établir* l'expression de la pression partielle du constituant (1) en phase vapeur, en fonction de P_{1S} , x_{1l} et A .

2c. Établir alors l'expression de la pression de la phase vapeur en fonction de P_{1S} , P_{2S} , x_{1l} et du paramètre A .

Que devient l'expression précédente dans le cas particulier où $A = 0$? Que peut-on dire dans ce cas du mélange binaire étudié?

3- On souhaite étudier maintenant si l'expression proposée pour G_1 permet de décrire un mélange binaire pour lequel la courbe $P(x_{1l})$ présente un extremum sur l'intervalle $]0,1[$. Si on envisageait une étude isobare, la courbe $T(x_{1l})$ présenterait aussi un extremum.

3a-Comment nomme-t-on ce phénomène?

3b-Calculer dP/dx_{1l} et mettre le résultat sous la forme

$$\frac{dP}{dx_{1l}} = A[P_{2S} \exp(-Ax_{1l}^2) - P_{1S} \exp(-A(x_{1l} - 1)^2)] \times Q(x_{1l}, A)$$

Déterminer l'expression de $Q(x_{1l}, A)$, polynôme de la variable x_{1l} contenant également le paramètre A . Justifier que $Q(x_{1l}, A)$ ne peut pas s'annuler sur l'intervalle $]0,1[$.

3c-Établir une condition sur A , pour que la courbe $P(x_{1l})$ présente un extremum sur l'intervalle $]0,1[$.

Cette condition étant réalisée, exprimer A en fonction de P_{1S} , P_{2S} et x_0 , valeur de x_{1l} correspondant à l'extremum.

4-Dans cette question, le composé numéro 1 est l'hydrazine (formule N_2H_4) et le composé numéro 2 est l'eau. À la température de $100^\circ C$, les pressions de vapeur saturante de ces deux composés sont respectivement $P_{1S} = 6,06 \cdot 10^4 Pa$ et $P_{2S} = 1,01 \cdot 10^5 Pa$. La courbe $P(x_{1l})$ du mélange binaire eau-hydrazine présente à cette température un extremum pour une fraction massique en hydrazine de $w_0 = 0,74$.

On donne les masses molaires $M_1 = M_{N_2H_4} = 32 \text{ g mol}^{-1}$ et $M_2 = M_{H_2O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

4a-Déterminer l'expression de x_0 , fraction molaire en hydrazine d'un mélange de fraction massique w_0 . Faire l'application numérique.

4b-Déterminer la valeur numérique du paramètre A permettant de décrire un tel mélange binaire.

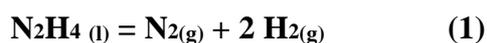
4c-Déterminer la valeur numérique de x_{1v} , fraction molaire en hydrazine de la phase vapeur en équilibre à la température de $100^\circ C$ avec une phase liquide de fraction molaire $x_{1l} = 0,80$.

4d-Pour une température de $105^\circ C$ les pressions de vapeur saturante deviennent $P'_{1S} = 7,44 \cdot 10^4 Pa$ et $P'_{2S} = 1,22 \cdot 10^5 Pa$. À cette nouvelle température, on note x'_0 la fraction molaire d'un mélange pour lequel la courbe $P(x_{1l})$ présente un extremum.

Déterminer la valeur numérique de la variation relative de composition $|x'_0 - x_0|/x_0$ associée à ce changement de température.

II- Décomposition de l'hydrazine

L'hydrazine est utilisée généralement seule comme monergol dans les moteurs à faible poussée (mais grande précision) permettant le positionnement sur orbite des satellites et des sondes spatiales. Par exemple, les moteurs de fusée pour la descente de la sonde spatiale de la mission *InSight* sur la planète Mars en 2018 fonctionnaient avec l'hydrazine comme seul ergol. Dans ce cas, la poussée est assurée par décomposition catalytique de l'hydrazine modélisée par l'équation de réaction :



5. Définir la réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique.

6. À l'aide des données disponibles, établir que la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ à 298 K de la réaction (1) de décomposition de l'hydrazine est égale à $-50,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Commenter le signe de cette grandeur. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1) à 298 K et commenter son signe.

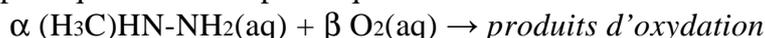
7. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 298 K.

8. Calculer le volume d'hydrazine pure utilisé lors de la phase propulsée de la descente de la sonde spatiale de la mission *InSight* sur la planète Mars en supposant que cette opération nécessite $1,0 \times 10^8 \text{ J}$.

Étude cinétique de l'oxydation de la méthylhydrazine

La méthylhydrazine (H_3C)HN-NH₂ est également utilisée comme biergol en association avec un oxydant fort tel que le tétraoxyde de diazote (N_2O_4).

On s'intéresse ici à l'oxydation de la méthylhydrazine, notée par la suite MH, par le dioxygène dissous en milieu strictement monophasique modélisée par l'équation de réaction :



Dans une première expérience réalisée à 298 K, l'évolution des concentrations des réactifs en fonction du temps est suivie. Les valeurs expérimentales sont reportées dans le tableau 1.

Temps/ min	0	40	130	445	1540
$[\text{MH}] \times 10^4 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7,04	6,96	6,78	6,36	5,74
$[\text{O}_2] \times 10^4 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3,25	3,08	2,71	1,93	0,61

Tableau 1 : Évolution des concentrations de la MH et du dioxygène en fonction du temps

$$[\text{MH}]_0 = 7,04 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{O}_2]_0 = 3,25 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

9. D'un point de vue général, énoncer les intérêts de la réalisation d'une étude cinétique sur une transformation chimique.

10. Donner deux expressions de la vitesse de la réaction, faisant intervenir α ou β .

11. Déterminer la valeur des nombres stœchiométriques α et β (valeurs entières les plus petites).

Quatre séries de mesures sont maintenant réalisées à 298 K en faisant varier la concentration initiale en O_2 , la concentration initiale en MH étant fixée à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs de la variation $-\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ à $t = 0$ et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

$[\text{O}_2]_0 \times 10^4 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{MH}]_0 \times 10^3 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \times 10^6 / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
0,25	5,00	0,29	60
1,07	5,00	1,11	65
1,78	5,00	2,27	62
3,02	5,00	3,32	63

Tableau 2 : Vitesse initiale et temps de demi-réaction en fonction de la concentration initiale en dioxygène pour $[\text{MH}]_0 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12. La réaction est supposée admettre un ordre. La constante de vitesse est notée k et les ordres partiels par rapport à la méthylhydrazine et au dioxygène sont notés respectivement p et q . Exprimer la vitesse de réaction à l'aide de ces paramètres.

13. Expliquer en quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre.

14. Déterminer la valeur de l'ordre initial partiel par rapport au dioxygène.

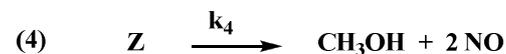
15. Dédurre des valeurs expérimentales que la valeur de cet ordre initial n'est pas modifiée au cours du temps.

Des mesures complémentaires ont permis de mesurer un ordre partiel égal à 1 par rapport à la méthylhydrazine.

16. Déterminer à l'aide des données du tableau 2, la valeur de la constante de vitesse à 298 K.

17. Justifier que la réaction $\alpha (\text{H}_3\text{C})\text{HN-NH}_2(\text{aq}) + \beta \text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{produits d'oxydation}$ n'est pas un acte élémentaire.

Le mécanisme réactionnel suivant en quatre étapes est proposé :



18. On suppose que l'approximation des états quasi stationnaires s'applique aux espèces X, Y et Z. Montrer que le mécanisme proposé est en accord avec l'égalité suivante :

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{MH}]$$

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Propriétés physiques de l'hydrazine :

-température de fusion : 275,0 K Température d'ébullition : 384,5 K sous 1013 hPa

Densité à 298 K : 1,00 Moment dipolaire : 1,85 D

Données thermodynamiques

▪ Enthalpie standard de vaporisation de l'hydrazine $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = +44,7 \text{ kJmol}^{-1}$

▪ Entropies molaires standard à 298 K :

Espèce	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$
$S^\circ \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	130,7	191,6	121,5

▪ Energies de liaison à 298 K :

Liaison	H-H	N-H	N-N	$\text{N}\equiv\text{N}$
$D \text{ kJmol}^{-1}$	436	390	164	947

Exercice 2 :

On s'intéresse à la formation du complexe **D** à partir du complexe PtCl_4^{2-} (**A**). Le composé **D** comprend deux ligands dont la L-cystéine. Ce complexe est préparé en trois étapes selon le schéma reporté sur la Figure 4. Les produits secondaires éventuellement formés ne figurent pas sur ce schéma.

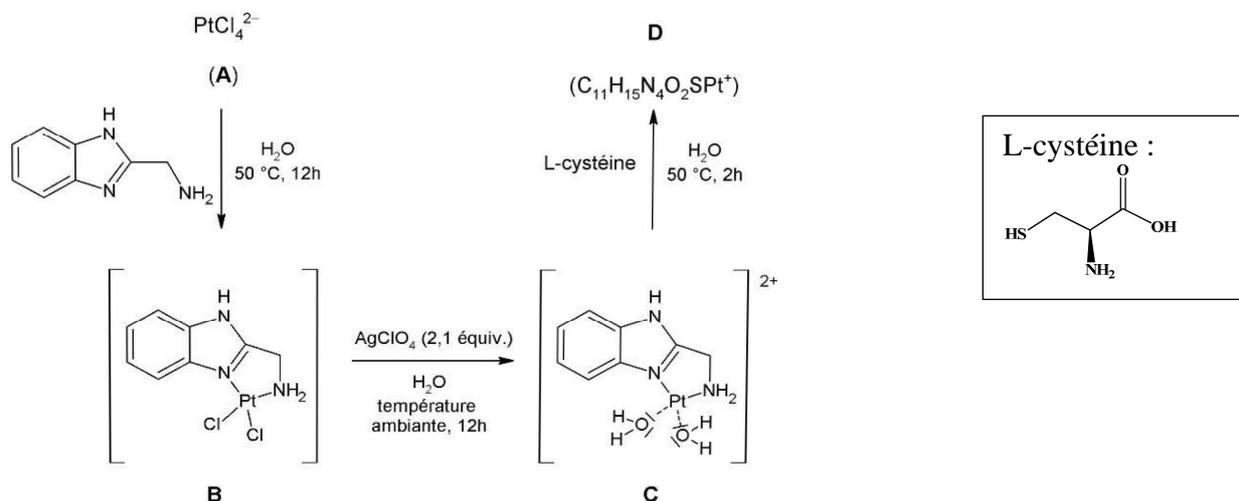


Figure 4 : préparation du complexe cible **D**

La deuxième étape fait intervenir l'action du perchlorate d'argent sur le complexe **B** pour conduire à un complexe **C**, accompagné de la formation d'un précipité.

Données : pKs de quelques solides ioniques à 25 °C :

	CH_3COO^-	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	HO^-	ClO_4^-
Ag^+	2,7	9,8	4,8	11,1	11,0	7,7	-0,8

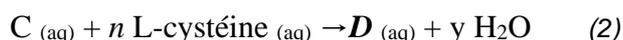
19. Détailler le rôle du cation Ag^+ dans la transformation **B** → **C**.

20. Justifier le caractère faiblement coordinant de l'anion ClO_4^- à l'aide de structures de Lewis.

En déduire les raisons du choix du composé AgClO_4 et des quantités utilisées lors de la deuxième étape.

Étude de la formation du complexe D par la méthode des variations continues

Les composés formés par réaction du complexe **C** avec la L-cystéine ou avec son dérivé acétylé dans les mêmes conditions possèdent des structures similaires dans lesquelles le ligand introduit se fixe en mode bidenté. La constante de formation de **D**, supposée grande et notée β , est associée à la réaction d'équation :



La stoechiométrie du complexe **D** a été déterminée par spectroscopie UV-visible en utilisant la méthode des variations continues, présentée dans les questions suivantes. Plusieurs solutions du complexe **C** et de L-cystéine en proportions variables sont préparées et leur absorbance est mesurée à 266 nm dans une cuve de chemin optique l .

À cette longueur d'onde, seul **D** absorbe significativement, son coefficient d'absorption molaire est noté ϵ_D et ceux des autres espèces présentes dans le milieu sont négligés. Dans ces mélanges, la somme C_{tot} des

concentrations initiales (avant réaction de complexation) en C et en L-cystéine est constante, mais la proportion entre ces deux concentrations initiales varie. Les notations suivantes seront utilisées :

$$C_{tot} = [C]_0 + [L - cystéine]_0 \quad \text{et} \quad x = \frac{[C]_0}{C_{tot}}$$

Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-dessous.

x	0,25	0,33	0,50	0,67	0,75
A	0,202	0,231	0,257	0,232	0,209

Afin d'alléger les expressions, la concentration standard C° pourra être omise dans les expressions des questions suivantes.

21. En considérant que x est proche de 0, exprimer l'absorbance A_g de chaque mélange en fonction de ϵ_D , I, x et C_{tot} .

22. En considérant que x est proche de 1, exprimer l'absorbance A_d de chaque mélange en fonction de ϵ_D , I, x et C.

23. Montrer que A_g et A_d se croisent pour une valeur x^* telle que :

$$x^* = \frac{1}{1+n}$$

24. Commenter la pertinence des valeurs particulières de x utilisées pour l'expérience. Indiquer si d'autres valeurs auraient été judicieuses.

25. Confirmer, à l'aide d'une représentation graphique schématique A (x), la valeur de n obtenue grâce la formule brute de **D**.

26. Préciser l'influence de la valeur de β sur le schéma tracé à la question précédente.

Étude cinétique de la formation du complexe D

Dans la suite de ce problème, on considérera que la constante β est infiniment grande. La longueur d'onde d'étude est désormais de 240 nm, longueur d'onde à laquelle les complexes **C** et **D** absorbent tous les deux. À cette longueur d'onde, on notera ϵ_C le coefficient d'absorption molaire du complexe C et ϵ_D celui du complexe **D**.

La cinétique de formation du complexe **D** est suivie par spectroscopie UV-visible. La Figure 5 représente les résultats du suivi dans le cas où la concentration initiale en C est $[C]_0 = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et celle en L-cystéine est $[L\text{-cystéine}]_0 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Le graphique ci-dessous représente l'évolution de la grandeur $\ln(A_\infty - A)$ en fonction du temps, où A_∞ représente l'absorbance de la solution à un temps infini et A celle de la solution à un instant t .

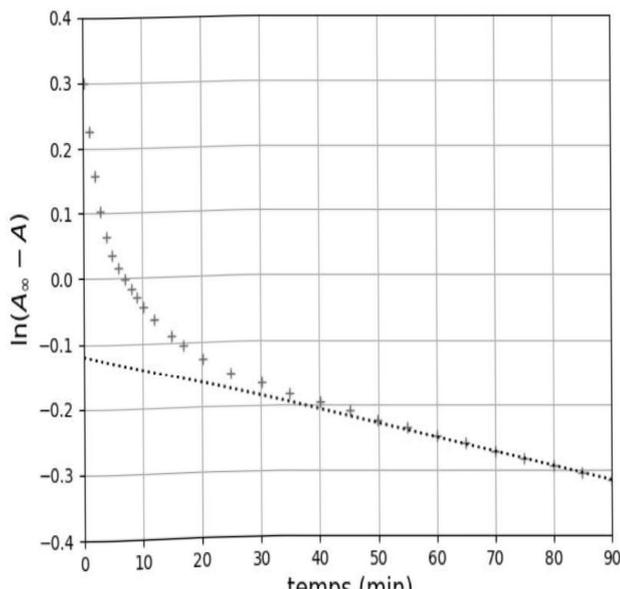


Figure 5 : suivi cinétique de la transformation $C \rightarrow D$ par spectroscopie UV-visible. Les + représentent les points de mesures, la droite en pointillés est un ajustement linéaire des données sur l'intervalle 60-90 minutes

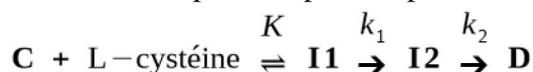
27. Comparer les valeurs initiales des concentrations et en déduire une approximation raisonnable.

L'approximation ainsi déterminée pourra être faite dans toute la suite du problème.

28. En exploitant la Figure 5, montrer que la transformation $C \rightarrow D$ n'est pas un acte élémentaire.

29. Expliquer, sans calcul, que la présence d'un intermédiaire I entre les complexes C et D est compatible avec les données ci-dessus.

On admet que le mécanisme réel est plus complexe et peut s'écrire sous la forme :



On notera la constante d'équilibre de la première réaction K , et les constantes de vitesse associées aux deux étapes suivantes k_1 et k_2 . Dans ce mécanisme, la coordinence de tous les complexes impliqués, y compris les intermédiaires, est la même.

30. Montrer que, sous des hypothèses raisonnables à expliciter, une constante apparente, notée k_{obs} et dont l'expression doit être donnée explicitement, suffit à décrire au niveau macroscopique pendant les temps courts de la réaction les deux premières étapes de cette séquence réactionnelle selon le schéma :



31. Exprimer alors l'évolution de la concentration en complexe C au cours du temps.

32.Établir et résoudre l'équation différentielle décrivant l'évolution de la concentration en intermédiaire I2 au cours du temps.

33.En déduire simplement l'évolution de la concentration en complexe D au cours du temps. L'évolution de l'absorbance peut ainsi être exprimée sous la forme :

$$A_{\infty} - A = a_1 \exp(-k_{obs}t) + a_2 \exp(-k_2t)$$

dans laquelle que a_1 et a_2 ne dépendent que de constantes et de la concentration initiale en $[C]_0$. On admettra dans la suite que la constante k_2 est plus petite que la constante k_{obs} .

34.En supposant le modèle cinétique proposé valide et à l'aide de la Figure 5, donner une estimation (en min^{-1} , à 30 % près) de la valeur de k_2 dans les conditions présentées.

La grandeur Δ est définie par la relation :

$$\Delta = (A_{\infty} - A) - a_2 \exp(-k_2t)$$

Pour les faibles temps de réaction, la grandeur $\ln(\Delta)$ est représentée en fonction du temps sur la Figure 6.

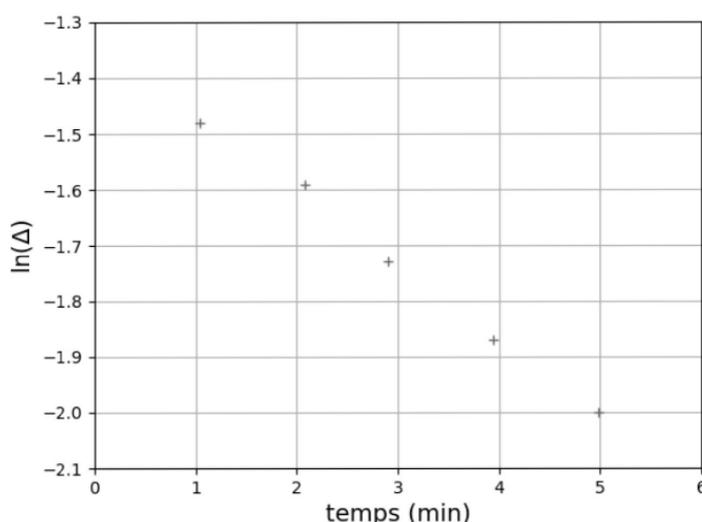


Figure 6 : suivi par spectroscopie UV-visible de la transformation $C \rightarrow D$ sur l'intervalle 1-5 minutes

35. En supposant le modèle cinétique proposé valide et à l'aide de la Figure 6, donner une estimation (en min^{-1} , à 30 % près) de la valeur de k_{obs} dans les conditions présentées.

L'expérience précédente a été reproduite à plusieurs températures et pour plusieurs concentrations en réactifs différentes, ce qui a conduit aux valeurs présentées dans le tableau ci-dessous.

Température (°C)	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	K
25	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	325,49
30	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$	342,19
35	$5,03 \cdot 10^{-5}$	$3,57 \cdot 10^{-5}$	366,21
40	$6,27 \cdot 10^{-5}$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	382,18
45	$7,81 \cdot 10^{-5}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	411,27

36. Énoncer la loi d'Arrhenius et préciser les grandeurs mises en jeu.

D'autres grandeurs d'activation peuvent être introduites, que l'on définira de manière simple par les relations :

- enthalpie d'activation : $\Delta_r H^\ddagger = \Delta_f H^\circ (\text{état de transition}) - \Delta_f H^\circ (\text{réactifs})$
- entropie d'activation : $\Delta_r S^\ddagger = S^\circ (\text{état de transition}) - S^\circ (\text{réactifs})$
- enthalpie libre d'activation : $\Delta_r G^\ddagger = \Delta_f G^\circ (\text{état de transition}) - \Delta_f G^\circ (\text{réactifs})$

Dans les relations précédentes, l'indice f fait référence aux réactions de formation. Les grandeurs d'activation introduites peuvent être manipulées comme les grandeurs thermodynamiques habituelles. En particulier, les relations liant les grandeurs thermodynamiques seront considérées ici comme valables pour les grandeurs d'activation. Les variations de $\Delta_r H^\ddagger$ et de $\Delta_r S^\ddagger$ avec la température seront négligées.

Dans ce cadre, la relation d'Eyring, donnée ci-dessous, est utilisée de manière similaire à la relation d'Arrhenius.

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, h la constante de Planck et R la constante des gaz parfaits.

À partir des valeurs expérimentales obtenues par variation de la température, les enthalpies et entropies d'activation pour les étapes conduisant à la formation des intermédiaires **I1** et **I2** ont été déterminées :

$$\Delta_r H^\ddagger_1 = 34,70 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ddagger_2 = 29,26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ddagger_1 = -173,02 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ddagger_2 = -232,19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

37. Montrer qu'il est possible à l'aide de l'équation d'Eyring d'exprimer le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhénius en fonction d'un terme exponentiel indépendant de la température. Proposer alors une interprétation du facteur pré-exponentiel.

38. Proposer un traitement des données expérimentales ayant pu conduire à la détermination des enthalpie et entropie d'activation pour chaque étape. Le raisonnement ainsi que la discussion d'éventuels graphiques éventuels à tracer seront détaillés, mais aucun calcul numérique n'est attendu.

Le complexe **I2** est un composé dans lequel l'une des molécules d'eau du complexe **C** a été remplacée par l'atome de soufre de la L-cystéine.

39. Préciser le type de transformation conduisant de l'intermédiaire **I2** au complexe **D**.

Exercice 3 : Le butanol est considéré comme une possible alternative aux combustibles fossiles. Il peut être produit à partir de composés issus de la biomasse par fermentation acéto-butylique. Cette fermentation utilise des bactéries du type *Clostridium acetobutylicum* ou *C.beijerinckii* en absence d'oxygène (fermentation anaérobie) et conduit à la formation d'acétone, de butanol et d'éthanol (**mélange ABE**).

Parmi les divers procédés actuellement testés, on se propose d'étudier une filière possible pour la récupération du mélange ABE. Le bouillon de culture sortant du fermenteur en continu subit une ultrafiltration : on obtient ainsi un « jus » qui contient de l'eau, de l'acétone, du butanol, de l'éthanol et d'autres constituants qui peuvent être négligés. La filière de récupération comporte une première étape d'extraction liquide-liquide à contre courant dans une colonne D1 qui fonctionne à 80°C. Le butanol contenu dans la phase aqueuse d'alimentation est extrait par un solvant : le mésitylène (1-3-5 triméthylbenzène). L'acétone et l'éthanol sont également extraits en partie, contrairement à l'eau, qui n'est pas du tout miscible avec le mésitylène. On récupère en sortie de la colonne d'extraction un extrait (phase organique) et un raffinat (phase aqueuse appauvrie) qui est recyclé après divers traitements dans le fermenteur. L'extrait est dirigé ensuite vers une première colonne de rectification en continu D2 afin de récupérer complètement le solvant qui est recyclé dans la colonne d'extraction.

Le distillat constitué du mélange ABE alimente, en partie, une deuxième colonne de rectification en continu D3 : on obtient en pied de colonne du butanol quasiment pur et en tête de colonne un distillat constitué d'un mélange d'acétone et d'éthanol. Ce distillat alimente la colonne D4 qui permet ainsi de séparer l'acétone et l'éthanol.

L'ensemble de l'installation correspond au schéma de l'annexe 1.

La colonne D3 est alimentée avec une partie du débit de distillat de la colonne D2 : le débit d'alimentation en mélange ABE est égal à 150 kg.h^{-1} et la composition de ce mélange est de 22 % d'acétone, 61 % de butanol, 17 % d'éthanol (% en masse).

Q40. Donner un schéma annoté d'un montage de distillation fractionnée .

Q41. En utilisant les bilans de matières , calculer les débits de distillat et de résidu de la colonne D3. Meme question pour les débits de distillat et de résidu de la colonne D4.

Etude du mélange binaire acétone-éthanol

Le diagramme isobare est fourni en **annexe 3 (à rendre avec la copie)**

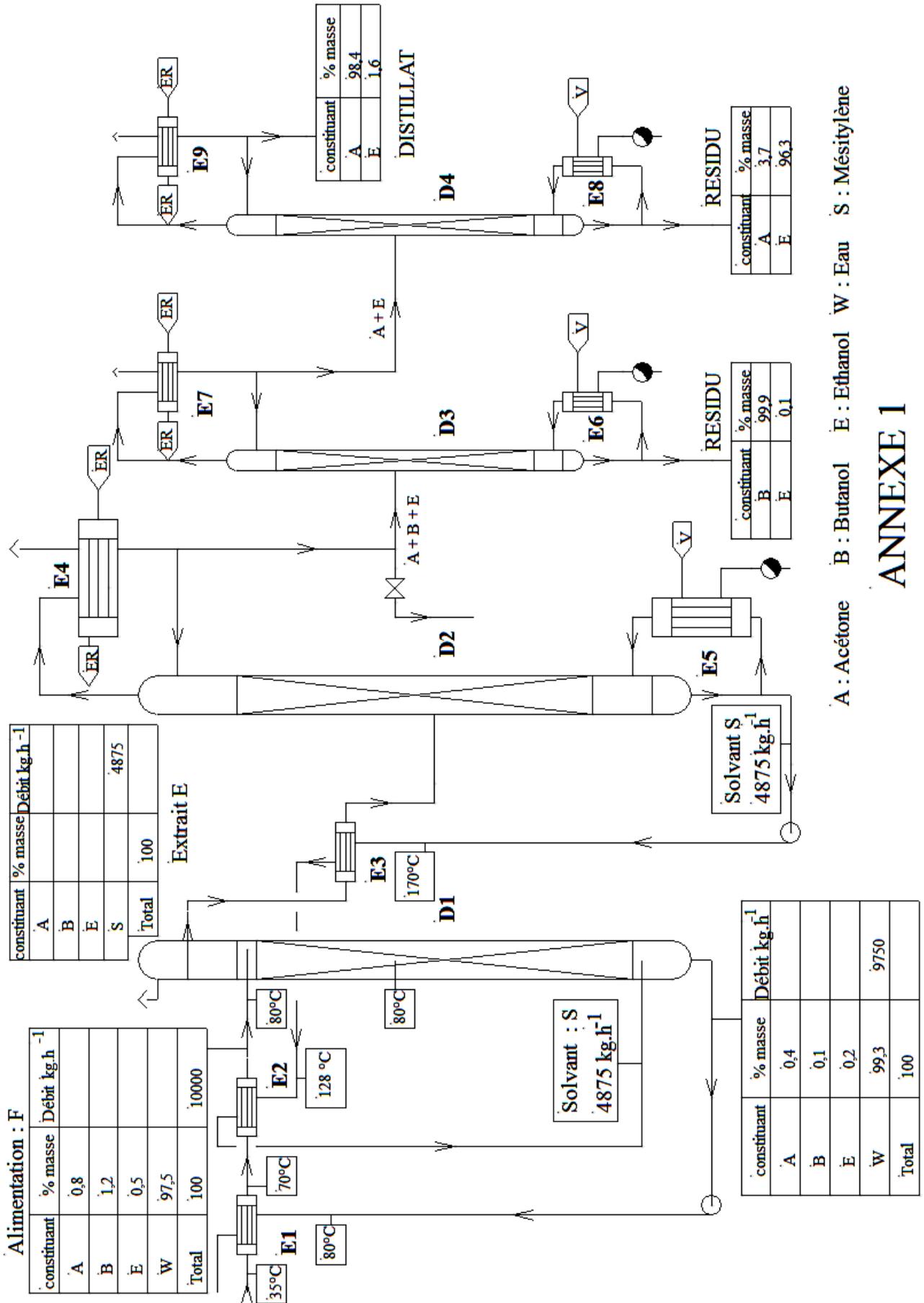
Q42. Calculer les titres molaires en acétone du distillat et du résidu.

Masses molaires en g.mol^{-1} : éthanol : 46 – acétone : 58.

Q43. A l'aide du diagramme, trouver la température en tête de colonne et la température dans le bouilleur (on supposera que la pression est très proche de la pression atmosphérique).

Q44. En prenant les valeurs précédentes des titres molaires en acétone, déterminer, en utilisant le diagramme isobare, le nombre de plateaux théoriques que devrait comporter la colonne D4 à reflux total.

.....FIN



ANNEXE 3 : DIAGRAMME ISOBARE ($P = P_{atm}$)
SYTEME ACETONE-ETHANOL

