

CCP PC1 2008 : corrigé

2- Formation de l'éthanol



noté	Et	+	eau	\rightleftharpoons	ol	
i)	n_0		n_0		0	$2 n_0$
f)	$n_0(1 - \alpha)$		$n_0(1 - \alpha)$		$n_0\alpha$	$n_0(2 - \alpha)$

Par définition : $K_1^\circ = \frac{P(\text{ol})P^\circ}{P(\text{Et})P(\text{eau})} = \frac{\alpha(2 - \alpha)P^\circ}{(1 - \alpha)^2 P}$ où P est la pression totale du système.

Or $P = P^\circ$ donc $K_1^\circ = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2}$.

2.2

2.2.1 **Approximation d'Ellingham** : l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction sont constantes sur un intervalle de température où il n'existe pas de changement d'état.

2.2.2 Équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux :



2.2.3 Par définition : $\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - T\Delta_r S_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T_0) - T\Delta_r S_1^\circ(T_0)$ en notant $T_0 = 400 \text{ K}$

Et avec $\Delta_r H_1^\circ(T_0) = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ$ d'après la loi de Hess et

$$\Delta_r S_1^\circ(T_0) = \sum v_i S_{m,i}^\circ$$

AN : $\Delta_r H_1^\circ(T_0) = -45,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ réaction exothermique
 $\Delta_r S_1^\circ(T_0) = -126 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ réaction qui diminue le désordre
 $\Delta_r G_1^\circ(T_0) = 4,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ réaction endergonique

2.2.4 Loi de Gulberg et Waage : $K_1^\circ = \exp(-\Delta_r G_1^\circ/RT_0) = 0,236$ à 400K.

On résout : $\frac{\alpha(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} = 0,236$; on trouve 2 solutions mais seule la valeur inférieure à

1 a une signification chimique donc $\alpha = 0,10$.

2.3 Influence de paramètres physico-chimiques sur la formation de l'éthanol

2.3.1 **Loi de modération de Van't Hoff** : une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées provoque un déplacement dans le sens endothermique donc ici le **sens indirect** (car $\Delta_r H_1^\circ(T_0) < 0$).

2.3.2 **Loi de modération de Le Chatelier** : une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées provoque un déplacement dans le sens d'une diminution de volume donc ici le **sens direct** (car $\sum v_i < 0$).

2.3.3 Par définition : $\Delta_r A = A^\circ - RT \ln Q = RT \ln [K_1^\circ/Q]$

avec ici $Q = \frac{P(\text{ol})P^\circ}{P(\text{Et})P(\text{eau})} = 4 \cdot 10^{-3} < K_1^\circ$

Donc $\underline{A = 13,5 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0}$ donc le système est hors d'équilibre et évolue spontanément dans le sens de la formation de l'éthanol (sens direct).

2.4 Élévation maximale de température dans le réacteur

2.4.1 $dH = \delta Q_P + VdP = 0$ au cours de la transformation isobare et adiabatique donc H reste constante.

2.4.2 Calcul de la température de flamme :

Etat initial $n_0 = 1 \text{ mol d'éthène}$ $n_0 = 1 \text{ mol d'eau}$ $T_0 = 400\text{K}, P = P^\circ$	$\Delta H = 0$	Etat final $n_0 = 1 \text{ mol d'éthanol}$ $T_F = ?, P = P^\circ$
ΔH_1	Etat intermédiaire $n_0 = 1 \text{ mol d'éthanol}$ $T_0 = 400\text{K}, P = P^\circ$	ΔH_2

$\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H_1^\circ$ et $\Delta H_2 = [C_P(\text{réacteur}) + n_0 C_P^\circ(\text{ol})].\Delta T_{\text{max}}$

On a donc : $\underline{n_0 \Delta_r H_1^\circ + [C_P(\text{réacteur}) + n_0 C_P^\circ(\text{ol})].\Delta T_{\text{max}} = 0}$

2.4.3 D'après la relation précédente : $\underline{\Delta T_{\text{max}} = - n_0 \Delta_r H_1^\circ / [C_P(\text{réacteur}) + n_0 C_P^\circ(\text{ol})]}$

AN : $\underline{\Delta T_{\text{max}} = 80,7^\circ\text{C}}$