

Les calculatrices sont autorisées

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.

Dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes. Toutes les données utiles sont rassemblées à la fin du sujet. Des représentations simplifiées des molécules pourront être utilisées pour l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique.

2- Formation de l'éthanol

L'éthanol est un réactif mais aussi un solvant couramment utilisé en chimie organique comme dans la synthèse du *Linderol A*. Il est possible de fabriquer industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapocraquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre noté (1), de constante d'équilibre K_1° :



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note α la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre.

- 2.1** Exprimer la constante d'équilibre K_1° en fonction de α .
- 2.2** On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et les entropies molaires standard S_m° :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en kJ.mol ⁻¹)	S_m° (en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Éthylène gazeux	52,3	220
Éthanol gazeux	- 235,1	283
Eau gazeuse	- 241,8	189

- 2.2.1** Énoncer l'approximation d'Ellingham.
- 2.2.2** Écrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.
- 2.2.3** Calculer, à partir des données, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ de la réaction (1) à 400 K.
- 2.2.4** En déduire la valeur à 400 K de la constante d'équilibre K_1° ainsi que celle de α .
- 2.3** Influence de paramètres physico-chimiques sur l'équilibre de formation de l'éthanol
- 2.3.1** Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.
- 2.3.2** Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées ? Justifier succinctement votre réponse.
- 2.3.3** Calculer l'affinité chimique du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de 10⁻³ bar. Conclure sur l'évolution du système.

2.4 Élévation maximale de température dans le réacteur

On souhaite évaluer la variation de température maximale, ΔT_{\max} , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé *adiabatique*, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée dans cette question comme étant totale.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur, $C_p^{(\text{réacteur})}$, vaut 500 J.K^{-1} , la capacité thermique molaire standard à pression constante de l'éthanol, $C_p^\circ(\text{éthanol})$, étant prise égale à $65 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

- 2.4.1 Quelle fonction d'état, U, H, F, G, S, reste constante au cours de la transformation ? Justifier votre réponse.
- 2.4.2 Exprimer littéralement la relation entre la variation de température, ΔT_{\max} , l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante du réacteur et de l'éthanol.
- 2.4.3 Calculer la variation maximale de température ΔT_{\max} .