



## Concours GMEC session 2014

Composition : **Chimie 1**

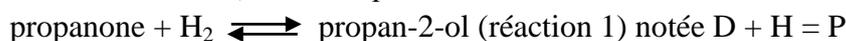
Durée : **3 Heures**

NB :

- Les calculatrices sont autorisées
- Le sujet comporte quatre parties qui sont indépendantes
- Le schéma en annexe est à rendre s'il est utilisé
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

### I. Obtention d'un alcool par conversion adiabatique d'une cétone

La synthèse du propan-2-ol à partir de propanone (acétone) et de dihydrogène est réalisée en phase gazeuse, au sein d'un réacteur de conversion, selon l'équation :



La spécificité du catalyseur mis en jeu fait que seule cette réaction peut avoir lieu.

Les hypothèses suivantes sont admises :

- à l'entrée du réacteur de conversion, les gaz ne contiennent que de la propanone et du dihydrogène en proportions stœchiométriques ;
- le réacteur de conversion est considéré comme adiabatique et fonctionne sous une pression totale constante de  $1,2 \cdot 10^5$  Pa ;
- les gaz suivent la loi des gaz parfaits.

#### Données thermodynamiques :

- Capacités calorifiques molaires des gaz à pression constante, exprimées en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et considérées comme indépendante de la température :

$$C_{pD}^0 = 74,82, C_{pH}^0 = 27,70, C_{pP}^0 = 88,65.$$

- Température de référence  $T_0 = 298$  K.
- Enthalpie standard de formation, à l'état gazeux, en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à la température de référence  $T_0$  :

$$\Delta_f H_D^0 = -216,4, \Delta_f H_P^0 = -272,2, \Delta_f H_H^0 = 0.$$

I-1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température  $T_0 = 298$  K.

I-2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à la température  $T = 450$  K.

I-3. A la sortie du réacteur de conversion, la transformation n'est pas totale. Elle est évaluée par l'intermédiaire de la grandeur  $\alpha$  (taux de conversion) définie par :

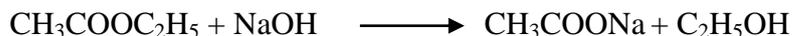
$$\alpha = \frac{\text{quantité de D transformée}}{\text{quantité de D à l'entrée du réacteur}}$$

I-3-1. Etablir la relation littérale liant la variation de température subie par le gaz,  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{\text{sortie}} - T_{\text{entrée}} = T_s - T_e$ ) à  $\alpha$  et à l'enthalpie standard de la réaction (1) à  $T_e$ .

I-3-2. Calculer les valeurs de  $\Delta T$  et  $T_s$  pour  $\alpha = 0,2$  et  $T_e = 450$  K.

## II. Etude cinétique de la réaction d'obtention d'un alcool par saponification d'un ester

La réaction de saponification de l'acétate d'éthyle, réaction lente mais totale, conduit à l'éthanol et à l'acétate de sodium qui a les propriétés de savon, suivant l'équation :



L'objectif de cette partie est l'étude cinétique de cette réaction de saponification (détermination de l'ordre global, de la constante de vitesse et de l'énergie d'activation).

Le protocole expérimental a consisté à mettre dans un bain thermostaté réglé à 283 K ou à 293 K, deux erlenmeyers contenant respectivement 125 mL d'une solution d'acétate d'éthyle de concentration 0,05 mol.L<sup>-1</sup> et 125 mL d'une solution de soude 0,05 mol.L<sup>-1</sup>.

A l'équilibre thermique, on a versé la solution d'acétate dans la soude (en laissant le récipient de soude dans le bain thermostaté), on a agité, et on a déclenché rapidement le chronomètre. Toutes les 2 minutes, on a prélevé 10 mL du mélange réactionnel que l'on a transvasé dans un erlenmeyer contenant initialement une solution d'acide sulfurique 0,025 mol.L<sup>-1</sup>, en excès. L'excès d'acide a été ensuite dosé par une solution de soude de concentration 0,05 mol.L<sup>-1</sup> en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 1 et 2.

**Tableau 1** : Résultats de l'essai 1 (T = 283 K)

N° Erlenmeyer	0	1	2	3	4	5	6	7
t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
V <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 M</sub> (mL)	0	20	20	20	20	20	20	20
V <sub>mélange réactionnel</sub> (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10
Phénolphtaléine (gouttes)	2	2	2	2	2	2	2	2
V <sub>NaOH 0,05N</sub> (mL)	22,3	18,1	18,5	18,7	19,2	19,3	19,4	19,9

**Tableau 2** : Résultats de l'essai 2 (T = 293 K)

N° Erlenmeyer	0	1	2	3	4	5	6	7
t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14
V <sub>mélange réactionnel</sub> (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10
V <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 M</sub> (mL)	0	20	20	20	20	20	20	20
Phénolphtaléine (gouttes)	2	2	2	2	2	2	2	2
V <sub>NaOH 0,05N</sub> (mL)	22,3	18,5	18,9	19,4	19,9	20,2	20,3	20,9

II-1. Définir pour la réaction de saponification, les termes suivants :

- vitesse de la réaction.
- vitesse de disparition de l'ester (CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).
- vitesse de formation de l'alcool (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

Quelles remarques peut-on faire ?

II-2. Quel commentaire vous inspire l'évolution des volumes de soude versée dans les deux essais de l'erlenmeyer 0 à l'erlenmeyer 7?

II-3. Quel est le rôle de l'erlenmeyer 0 ?

II-4. Appelons C<sub>Br</sub><sup>0</sup> la concentration initiale de l'acétate d'éthyle et de la soude (après le mélange des deux erlenmeyers) et C<sub>Br</sub> cette concentration à un instant t quelconque.

II-4-1. Etablir la relation entre  $t$ ,  $C_{Br}$ , et  $C_{Br}^0$ , en considérant que la réaction est d'ordre un par rapport à chaque réactif. Quelle est l'approximation qui est faite ici ?

II-4-2. Etablir l'expression permettant de calculer  $C_{Br}$ , la concentration de soude résiduelle dans le mélange réactionnel. Faire l'application numérique pour  $t$  compris entre 2 et 14 minutes.

II-4-3. Montrer par une méthode numérique que la réaction est effectivement d'ordre global 2.

II-4-4. Déterminer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction pour chaque essai. En déduire la valeur de l'énergie d'activation de la réaction.

### III. Binaire liquide-vapeur : eau-alcool

#### Données numériques :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau pure :  $L_{v,e}^* = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Enthalpie molaire de vaporisation de l'éthanol pure :  $L_{v,ol}^* = 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Température d'ébullition de l'eau pure sous 1 bar :  $T_e^* = 373 \text{ K}$ .

Température d'ébullition de l'éthanol pure sous 1 bar :  $T_{ol}^* = 352 \text{ K}$ .

Masse molaire atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : H : 1 ; O : 16 ; C : 12.

En première approximation, le vin peut être considéré comme un mélange binaire eau-éthanol. Nous étudions dans cette partie l'équilibre liquide vapeur de ce système binaire.

Les fractions molaires respectives de l'eau et de l'éthanol dans la phase liquide sont notées  $x_e$  et  $x_{ol}$  et celles dans la phase gazeuse sont notées  $y_e$  et  $y_{ol}$ .

#### III-1. Diagramme binaire eau-éthanol

La figure en annexe donne le diagramme isobare expérimental (à  $P = 1 \text{ bar}$ ) du système binaire eau-éthanol, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol et en ordonnée la température  $\theta$  en degré Celcius.

III-1-1. Préciser les significations des courbes 1 et 2 du diagramme, ainsi que celles des domaines A, B, C qu'elles délimitent.

III-1-2. On considère une mole d'un mélange de fraction molaire  $x_{ol} = 0,2$ , initialement à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , que l'on chauffe sous une pression de 1 bar.

- A quelle température  $\theta_{eb}$ , exprimée en degré Celcius, l'ébullition commence-t-elle et quelle est la fraction molaire en alcool de la première bulle de vapeur ?

- A quelle température  $\theta_{ev}$  la dernière goutte de liquide s'évapore-t-elle et quelle est la fraction molaire en alcool dans cette dernière goutte ?

III-1-3. On place à  $90^\circ\text{C}$  le même mélange qu'en III-1-2. A l'aide du diagramme, déterminer numériquement :

III-1-3-1. Les fractions molaires  $x_{ol}$ ,  $y_{ol}$ ,  $x_e$ ,  $y_e$  en éthanol et en eau dans les deux phases.

III-1-3-2. Les quantités (en mol) de liquide et de gaz en présence, en expliquant la méthode employée.

III-1-3-3. Les quantités (en mol) d'éthanol dans la phase gazeuse et dans la phase liquide (notées  $n_{ol,g}$  et  $n_{ol,l}$ ), ainsi que les quantités d'eau dans la phase gazeuse et dans la phase liquide (notées  $n_{e,g}$  et  $n_{e,l}$ ).

III-1-3-4. Le volume total de la phase gazeuse (considérée comme un gaz parfait).

#### III-2. Comparaison avec un modèle idéal

On souhaite comparer le diagramme expérimental avec celui que l'on obtiendrait si le mélange éthanol-eau était idéal. A la température  $T$  et à la pression  $P$ , on note :

-  $\mu_{e,l}^*(T, P)$  et  $\mu_{ol,l}^*(T, P)$  les potentiels chimiques respectifs de l'eau et de l'éthanol, liquides purs ;

-  $\mu_{e,g}^*(T, P)$  et  $\mu_{ol,g}^*(T, P)$  les potentiels chimiques respectifs de l'eau et de l'éthanol, gazeux purs ;

-  $T_e^*$  et  $T_{ol}^*$  les températures d'ébullition de l'eau et de l'éthanol purs à la pression de travail ( $P = 1 \text{ bar}$ ) ;

-  $L_{v,e}^*$  et  $L_{v,ol}^*$  les enthalpies molaires (aussi appelées chaleurs latentes molaires) de vaporisation de l'eau et de l'éthanol purs (supposées indépendantes de la température).

III-2-1. Quelle relation existe-t-il entre  $(\frac{\partial \mu_{e,l}^*}{\partial T})_P$  et l'entropie molaire de l'eau pure  $S_{m,e,l}^*$ ? Que peut-on dire des potentiels chimiques  $\mu_{e,l}^*(T_e^*, P)$  et  $\mu_{e,g}^*(T_e^*, P)$  ?

III-2-2. On suppose que dans les phases liquides et vapeurs, l'entropie molaire de l'eau pure est indépendante de la température.

Montrer que l'on a alors pour l'eau,  $\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P) = (S_{m,e,g}^* - S_{m,e,l}^*) (T - T_e^*)$ , où  $S_{m,e,g}^*$  est l'entropie molaire de l'eau pure gazeuse.

En déduire l'expression de  $\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P)$  en fonction de  $L_{v,e}^*$ ,  $T$  et  $T_e^*$ .

Ecrire une relation analogue pour l'éthanol (dans les mêmes hypothèses).

III-2-3. On suppose les mélanges idéaux, de telle sorte que dans les deux phases on peut écrire :

$\mu_{e,l}(T, P) = \mu_{e,l}^*(T, P) + RT \ln(x_e)$  et  $\mu_{e,g}(T, P) = \mu_{e,g}^*(T, P) + RT \ln(y_e)$ , ainsi que deux relations analogue pour l'éthanol.

Démontrer la relation :  $RT \ln \frac{x_e}{y_e} = - \frac{L_{v,e}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$ , ainsi qu'une relation analogue pour l'éthanol.

III-2-4. On introduit les quantités  $A_{ol}(T) = \exp\left(-\frac{L_{v,ol}^*}{RT_{ol}^*} \left(1 - \frac{T_{ol}^*}{T}\right)\right)$  et  $A_e(T) = \exp\left(-\frac{L_{v,e}^*}{RT_e^*} \left(1 - \frac{T_e^*}{T}\right)\right)$

Exprimer  $x_{ol}$  et  $y_{ol}$  en fonction de  $A_{ol}(T)$  et  $A_e(T)$ .

III-2-5. Déterminer numériquement les valeurs de  $x_{ol}$  et  $y_{ol}$  à  $\theta = 90^\circ\text{C}$ . Comparer aux résultats expérimentaux déduits du diagramme en annexe.

Le mélange se comporte-t-il comme un mélange idéal ? Cela était-il prévisible ?

### III-3. Mélanges riches en alcool

Une analyse précise montre que les courbes 1 et 2 du diagramme isobare en annexe possèdent un minimum commun pour la fraction molaire  $x_{ol,a} = 0,895$ , à la température  $\theta_a = 78,1^\circ\text{C}$ .

Pour les fractions molaires en éthanol plus élevées, les deux courbes sont si proches qu'elles sont confondues expérimentalement.

III-3-1. Comment s'appelle le point minimum commun des deux courbes 1 et 2 ?

Quelles sont les conséquences pratiques de l'existence de ce minimum sur la distillation des mélanges eau-éthanol ?

III-3-2. On chauffe progressivement un mélange eau-éthanol de fraction molaire  $x_{ol,a}$  initialement à  $20^\circ\text{C}$ , en enregistrant la température.

Représenter qualitativement la courbe donnant l'évolution de la température en fonction du temps, en faisant apparaître clairement les domaines monophasés et diphasés.

## IV. Absorption et élimination de l'alcool dans l'organisme (taupe eau MPSI)

Un homme de 90 kg boit un verre de volume  $V = 120\text{ mL}$  d'alcool d'un degré alcoolique  $d^\circ$  égal à 12. On note  $M = 46\text{ g.mol}^{-1}$  la masse molaire de l'éthanol et  $\rho = 0,79\text{ kg.L}^{-1}$  sa masse volumique.

IV-1. L'absorption de l'éthanol à travers la muqueuse digestive se fait par diffusion passive. On considère que le nombre de moles absorbées par unité de temps est proportionnel à chaque instant au nombre de moles non encore absorbées. Soit  $k_1$  la constante de proportionnalité. Le tableau ci-dessous représente l'évolution au cours du temps  $t$ , exprimé en minutes, du nombre de moles  $x$  d'éthanol absorbé.

<b>x (millimoles)</b>	71	122	202	228	235
<b>t (min)</b>	2	4	10	15	18

IV-1-1. Calculer le nombre de moles,  $a$ , d'éthanol ingéré, en fonction de  $d^\circ$ ,  $\rho$ ,  $V$  et  $M$ .

IV-1-2. Etablir la loi  $x(t)$ , d'après le modèle proposé.

IV-1-3. Calculer  $k_1$  par une méthode graphique ou une méthode numérique. Pour cette dernière, on précisera le coefficient de corrélation.

IV-2. On considère que la répartition de l'alcool dans l'ensemble des compartiments hydriques et de l'appareil circulatoire d'un volume  $V_1$  égal à 55 litres est assez rapidement homogène. Intervient alors l'élimination de l'alcool par oxydation dans les hépatocytes. La cinétique de l'élimination est en principe d'ordre zéro, de constante de vitesse  $k_2 = 4 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ .

IV-2-1. Exprimer, en fonction de  $M$  et de  $k_2$ , la variation par unité de temps de l'alcoolémie dans le sang, due à l'élimination par oxydation.

IV-2-2. On suppose que l'élimination ne modifie pas la loi d'absorption. Exprimer la variation par unité de temps de l'alcoolémie dans le sang par absorption en fonction de  $M$ ,  $V_1$  et  $\frac{dx}{dt}$ . En déduire l'expression de  $\frac{dA}{dt}$  en fonction de  $a$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $M$ ,  $V_1$ ,  $t$ .

IV-2-3. Au bout de combien de temps l'alcoolémie est-elle maximale ? Combien vaut-elle ?

**Définition :**

$A$  : alcoolémie dans le sang = quantité d'éthanol exprimée en g par litre de sang.

$d^\circ$  : degré alcoolique d'un vin = nombre de millilitres d'éthanol contenus dans 100 mL de vin.

ANNEXE

Diagramme binaire eau-éthanol

