

Enoncé ENSAIT 1999

Epreuve de chimie 1

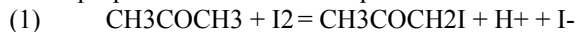
Durée 2 heures

On étudie

dans ce problème plusieurs réactions de chimie générale mettant en jeu la propanone.
Ce problème comporte trois parties totalement indépendantes.

Partie 1: Etude cinétique de l'action du diiode sur la propanone en milieu acide

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'équation bilan



Cette réaction admet un ordre et le but de la manipulation est de déterminer les ordres partiels ν , ν_{H^+} et ν_{I_2} par rapport à la propanone, aux ions H^+ , et au diiode dans l'équation de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\nu \cdot [\text{H}^+]^{\nu_{\text{H}^+}} \cdot [\text{I}_2]^{\nu_{\text{I}_2}}$$

La consommation de I_2 au cours du temps est suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 350\text{nm}$, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du diiode. De plus à cette longueur d'onde on pourra considérer que le diiode est la seule espèce absorbante. Les solutions étudiées étant peu concentrées en diiode, la loi de Beer Lambert peut être appliquée : $A = \epsilon \cdot [\text{I}_2] \cdot l$ avec,

A : absorbance de la solution

ϵ : coefficient d'absorption molaire du diiode à $\lambda = 350\text{ nm}$.

l : longueur de la cuve

L'étude de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

la réaction est totale

la température est constante $t = 25^\circ\text{C}$ le volume du milieu réactionnel est constant

on note $[\text{P}]_0$, $[\text{H}^+]_0$, $[\text{I}_2]_0$ les concentrations initiales en propanone, en ions H^+ et en diiode

on travaille en présence d'un large excès de propanone et d'ions H^+ par rapport à I_2 : $[\text{P}]_0 \gg [\text{I}_2]_0$ et $[\text{H}^+]_0 \gg [\text{I}_2]_0$

Donner l'expression littérale de la constante de vitesse apparente notée k_{app}

Etablir que si la réaction est d'ordre zéro par rapport au diiode, on a alors $A = A_0 - Yt$ avec A absorbance de la solution à l'instant t , A_0 absorbance de la solution à l'instant initial $t=0$ et Y étant une constante dont on donnera l'expression littérale.

On réalise successivement plusieurs expériences avec des conditions initiales différentes. On note A_{0i} et Y_i les valeurs de A_0 et de Y correspondant à l'expérience i .

Expérience n°1 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,8\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,02\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

Temps (secondes) 2550 1001 5020 0 Absorbance $A_1, 171, 020, 70, 390, 07$

Expérience n°2 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,8\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,01\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

On obtient alors les résultats suivants :

$A = A_{02} - Y_2 t$ avec $A_{02} = 1,37$ et $Y_2 = 3,2 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$

Expérience n°3 :

Conditions : $[\text{P}]_0 = 0,4\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+]_0 = 0,02\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$

On obtient alors les résultats suivants :

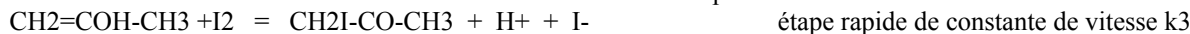
$A = A_{03} - Y_3 t$ avec $A_{03} = 1,35$ et $Y_3 = 3,1 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$

Montrer graphiquement que les résultats de l'expérience n°1 sont en accord avec une cinétique d'ordre 0 par rapport au diiode. En déduire les valeurs numériques de Y_1 et de A_{01} .

Déterminer les ordres partiels ν et ν_{H^+}

Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction à 25°C .

Le mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant :



Etablir la loi de vitesse découlant de ce mécanisme. Est-elle en accord avec la loi expérimentale ?

On aurait aussi pu suivre l'évolution de la réaction (1) grâce à un dosage volumétrique de I_2 .

Citer un réactif couramment utilisé au laboratoire pour doser I_2 .

Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage correspondante.

Préciser comment se fait la détection de l'équivalence.

Quels sont les avantages d'un suivi spectrophotométrique de la réaction (1).

Partie II : Etude du diagramme binaire sulfure de carbone-propanone

Le diagramme binaire isotherme liquide-vapeur de la propanone (notée 1) et du sulfure de carbone (noté 2) est donné ci-après. La composition est exprimée en fraction molaire en CS_2 , on note x_2 la fraction molaire en CS_2 dans la phase liquide et y_2 la fraction molaire en CS_2 dans la phase vapeur.

Indiquer le nombre et la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (1), (2), (3) et (4) sur la figure.

Nommer les courbes (a) et (b).

Quel est le nom donné au mélange liquide de composition égale à celle du maximum Z ?

Quelles sont les propriétés de ce mélange ?

A $T = 308 \text{ K}$, un mélange liquide de propanone et de sulfure de carbone commence à bouillir sous la pression $P = 440 \text{ mmHg}$. En déduire :

la composition du mélange liquide et celle de la première bulle de vapeur qui apparaît.

la composition de la dernière goutte de liquide qui disparaît.

A $T = 308 \text{ K}$, on considère un mélange obtenu en mélangeant 4,0 mol de CS_2 et 6,0 mol de CH_3COCH_3 :

Calculer les quantités de matière n_L et n_V de liquide et de vapeur en équilibre sous la pression $P = 580 \text{ mmHg}$.

Calculer la quantité de matière n_{1L} de propanone liquide présente dans ce système.

Indiquer lequel des 2 constituants possède la température d'ébullition la plus élevée. Justifier brièvement la réponse.

Représenter l'allure du diagramme binaire isobare ($P = P_Z = 658 \text{ mmHg}$) liquide-vapeur du système binaire propanone-sulfure de carbone.

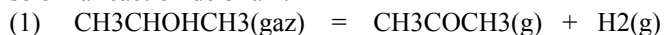
On réalise, sous la pression $P = P_Z = 658 \text{ mmHg}$, la distillation fractionnée d'un mélange contenant de la propanone et du sulfure de carbone. Indiquer la nature du distillat et la nature du résidu de distillation dans les 2 cas suivants :

Cas n°1 : la fraction molaire en CS_2 du mélange liquide initial est égale à $x_2 = 0.3$.

Cas n°2 : la fraction molaire en CS_2 du mélange liquide initial est égale à $x_2 = 0.8$.

Partie III: Synthèse de la propanone

L'une des méthodes de synthèse industrielle de la propanone consiste à réaliser la déshydrogénation en phase gazeuse du propan-2_ol selon la réaction de bilan :



Dans le cas général, calculer la variance du système à l'équilibre.

Que devient-elle si l'on part de propan-2-ol seul ? Justifier et commenter la réponse.

Calculer à 298 K, les grandeurs standard de réaction $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ associées à la réaction (1).

Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_0 à 298 K.

Industriellement, la réaction est réalisée en présence d'un catalyseur solide à base d'oxyde de zinc, à la température T_1 et sous une

pression totale $P_1 = 2$ bars.

Sachant qu'à la température T_1 l'équilibre (1) possède une constante d'équilibre $K_0(T_1) = 3,5$ en déduire la valeur de la température T_1 à laquelle la synthèse industrielle est réalisée. On supposera que $\Delta_r H^0$ est indépendante de la température.

Calculer les pressions partielles à l'équilibre des différents gaz sachant que l'on part de propan-2-ol pur.

Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur le rendement de la synthèse de la propanone ? Justifier la réponse.

Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur le rendement de la synthèse de la propanone ? Justifier la réponse.

Données

Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits en mélange idéal. ; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à 298 K

$\Delta_f H^0$ enthalpie standard de formation

S^0 entropie molaire standard

$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3(\text{gaz})$ $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{g})$ $\text{H}_2(\text{g})$ $\Delta_f H^0$ (kJ.mol⁻¹) -272,2 -217,6 S^0 (J.K⁻¹.mol⁻¹) 333,7 294,9 130,7