

Corrigé ENSAIT 1999

Epreuve de chimie 1

Envoyez vos suggestions, corrections et remarques à lemasquerier.jm@planet.tn

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

1)

1a) Les concentrations en propanone et en H^+ varient peu au cours de l'étude (méthode de dégénérescence de l'ordre), de

sorte que l'on peut écrire :

$$v = k[P]_0^\alpha [H^+]_0^\beta [I_2]^\gamma$$

Par identification, on obtient :

$$k_{app} = k[P]_0^\alpha [H^+]_0^\beta$$

1b) Par définition, la vitesse volumique de la réaction est :

$$v = -\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt}$$

Si la réaction est d'ordre 0 par rapport au diiode, on obtient : $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{app}$. Or, $[I_2] = \frac{A}{\epsilon l}$, d'où : $-\frac{dA}{dt} = k_{app}\epsilon l$, puis : $A = A_0 - k_{app}\epsilon l t$

On identifie donc : $Y = k_{app}\epsilon l$

2)

2a) La courbe ci contre confirme l'hypothèse d'un ordre 0 par rapport au diiode. Une régression linéaire à la machine donne alors :

$$A_{01} = 1,33$$
$$Y_1 = 6,29 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

2b) A l'aide des expériences 1 et 2 :

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{6,29}{3,2} = \frac{k_{app1}}{k_{app2}} = \left(\frac{[H^+]_{01}}{[H^+]_{02}} \right)^\beta = 2^\beta$$

Donc $\beta = 1$

A l'aide des expériences 1 et 3 :

$$\frac{Y_1}{Y_3} = \frac{6,29}{3,1} = \frac{k_{app1}}{k_{app3}} = \left(\frac{[P]_{01}}{[P]_{03}} \right)^\alpha = 2^\alpha$$

Donc $\alpha = 1$

2c) Détermination de la constante de vitesse :

On a vu que : $Y = k_{app}\epsilon l$ et on sait d'autre part que $A_0 = \epsilon l [I_2]_0$.

Donc, pour chacune des trois expériences, on peut écrire :

$$Y = k_{app}\epsilon l = k_{app} \frac{A_0}{[I_2]_0} = k[P]_0 [H^+]_0 \frac{A_0}{[I_2]_0}, \text{ soit :}$$

$$k = \frac{Y[I_2]_0}{[P]_0 [H^+]_0 A_0}$$

On trouve :

Expérience n° 1 : $k = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Expérience n° 2 : $k = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Expérience n° 3 : $k = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

D'où en moyenne :

$$k = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

3) Etude du mécanisme :

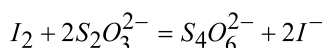
C'est l'étape lente qui détermine la vitesse de la réaction : $v = k_2 [P^+]$. Or, puisque la première réaction est un équilibre thermodynamique rapidement établi, on peut écrire : $[P^+] = K_1^0 [H^+] [P]$.

Donc, $v = k_2 [P^+] = k_2 K_1^0 [H^+] [P]$, ce qui est en accord avec la loi expérimentale observée.

4) Dosage volumétrique de I_2

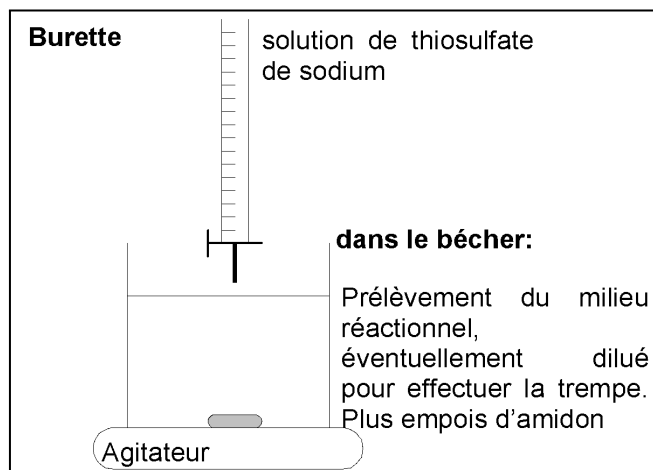
4a) I_2 est un oxydant que l'on peut réduire à l'aide d'un réducteur. Le réducteur usuellement utilisé en iodométrie est l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ intervenant dans le couple rédox : $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$ (l'ion $S_4O_6^{2-}$ est l'ion tétra thionate)

4b) L'équation bilan de la réaction du dosage est :



4c) L'équivalence est détectée à l'aide d'empois d'amidon qui prend une couleur bleue en présence de diiode. A la fin du dosage, il n'y a plus de diiode, et il n'y a plus de couleur bleue.

4d) Le suivi spectrophotométrique permet d'éviter de faire des prélèvements dans le milieu réactionnel (suivis d'une *trempe*). Cette méthode physique permet de ne pas perturber le milieu et de mesurer instantanément la concentration en diiode.



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

1)
1a) Domaine (1) : 1 phase vapeur constituée de sulfure de carbone et de propanone

Domaine (2) : 1 phase liquide constituée de sulfure de carbone et de propanone et 1 phase vapeur constituée aussi de sulfure de carbone et de propanone

Domaine (3) : 1 phase liquide constituée de sulfure de carbone et de propanone et 1 phase vapeur constituée aussi de sulfure de carbone et de propanone

Domaine (4) : 1 phase liquide constituée de sulfure de carbone et de propanone

1b) La courbe (a) est la **courbe d'ébullition**

La courbe (b) est la **courbe de rosée**

Le nom donné au mélange liquide de composition égale à celle du maximum Z est **mélange azéotrope**.

Un mélange azéotrope bout à une **température constante**, bien qu'il ne soit pas un corps pur.

2)

2a) On lit sur le diagramme : $x_2 = 0,06$ et la composition de la première bulle de vapeur : $y_2 = 0,25$

2b) La dernière goutte de liquide qui disparaît a pour composition : $x_2 = 0,01$

3)

3a) Pour le mélange décrit, la fraction molaire **globale** en CS_2 est $X_2 = \frac{4}{6+4} = 0,4$. En appliquant le théorème des moments chimiques à la pression $P=580 \text{ mmHg}$, on obtient :

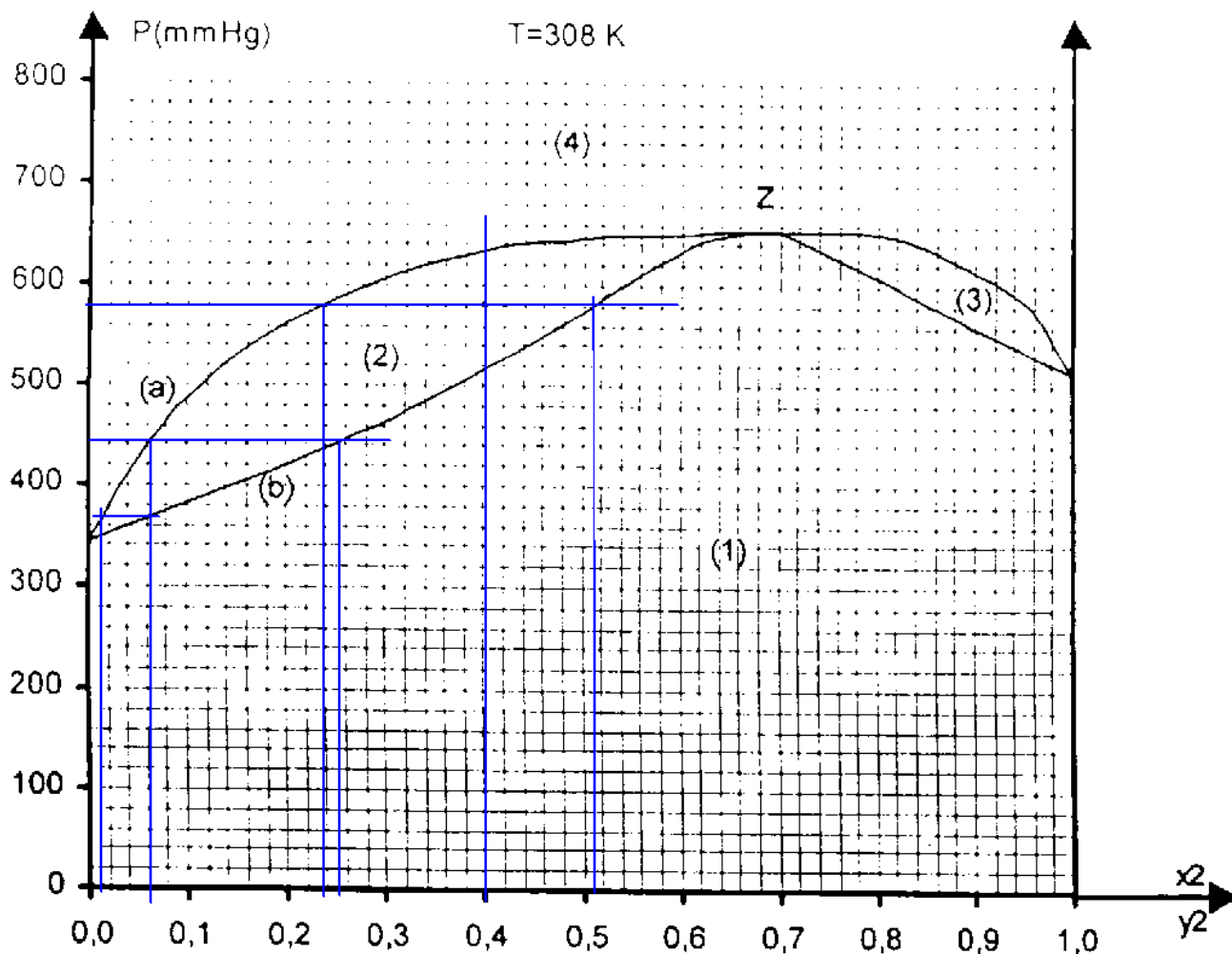
$$\frac{n^L}{n^V} = \frac{0,51 - 0,4}{0,4 - 0,24} = 0,6875$$

Par ailleurs :

$$n^L + n^V = 10$$

D'où en résolvant le système : $n^V = 5,9 \text{ mol.}$ et $n^L = 4,1 \text{ mol.}$

3b) Dans ce système, $x_2 = 0,24$, d'où $x_1 = 0,76$. On en tire : $n_1^L = x_1 n^L = 3,1 \text{ mol.}$



4)

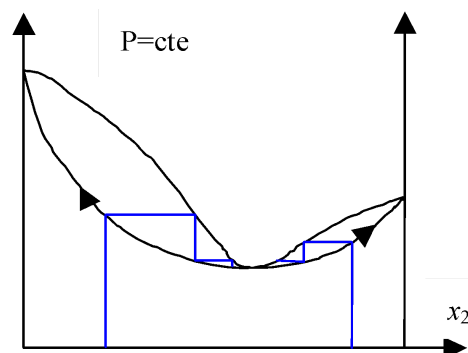
4a) Le constituant le plus volatil est celui qui a sa pression de vapeur saturante la plus élevée, c'est donc le CS_2 . Corrélativement, sa température d'ébullition pour une pression donnée est la plus faible.

Le constituant de température d'ébullition la plus forte est la propanone

4b) Allure du diagramme isobare :

4c) Cas n°1 : la composition du distillat est celle de l'azéotrope. Le résidu est de la propanone pure.

Cas n°2 : la composition du distillat est celle de l'azéotrope. Le résidu est du sulfure de carbone.



Partie III: Synthèse de la propanone

1)

1a) On applique la règle des phases : $\nu = n + 2 - \phi = (3 - 1) + 2 - 1$ d'où : $\nu = 3$

1b) Si on part du propan-2-ol seul, on ajoute une relation supplémentaire entre les paramètres intensifs :

$$x_{\text{propanone}} = x_{\text{dihydrogène}}$$

En conséquence, la variance diminue d'une unité : $\nu' = 2$

Cela signifie qu'il faut connaître deux paramètres intensifs pour pouvoir trouver les autres. Notons d'ailleurs que la question 3a. permet de trouver ces deux paramètres, pour finalement établir la composition du système à l'équilibre dans la question 3b.

2)

2a) On calcule : $\Delta_r H^0 = +54,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = +91,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ puis $\Delta_r G^0 = +27,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2b) On en déduit : $K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$, soit numériquement : $K^0 = 1,697.10^{-5}$

3)

3a) On résout en T_1 l'équation : $K^0(T_1) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T_1)}{RT_1}\right)$ soit : $\ln(K^0(T_1)) = \left(-\frac{\Delta_r H^0(T_1) - T_1 \Delta_r S^0(T_1)}{RT_1}\right)$

On trouve : $T_1 = 670 \text{ K}$

3b) En notant P_1 , P_2 et P_3 les trois pressions partielles respectivement de propan-2-ol, de propanone et de dihydrogène, on a les relations :

- $P_2 = P_3$ car on part de propan-2-ol pur
- $P_1 + P_2 + P_3 = P$

$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_2}{P^0}\right)\left(\frac{P_3}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_1}{P^0}\right)}$$

•

$$K^0 = \frac{P_2^2}{P - 2P_2}$$

Soit l'équation en P_2 : où les pressions sont exprimées en bar.

$$P_2 = P_3 = 0,89 \text{ bar.}$$

On trouve ainsi :

$$P_1 = 0,22 \text{ bar.}$$

4)

4a) La réaction est endothermique. Une augmentation de température à pression constante déplace donc l'équilibre dans le sens direct.

4b) La réaction se fait avec augmentation de la quantité de matière gazeuse. Une augmentation de pression à température constante déplace donc l'équilibre dans le sens inverse.