

Thermochimie - Binaires

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

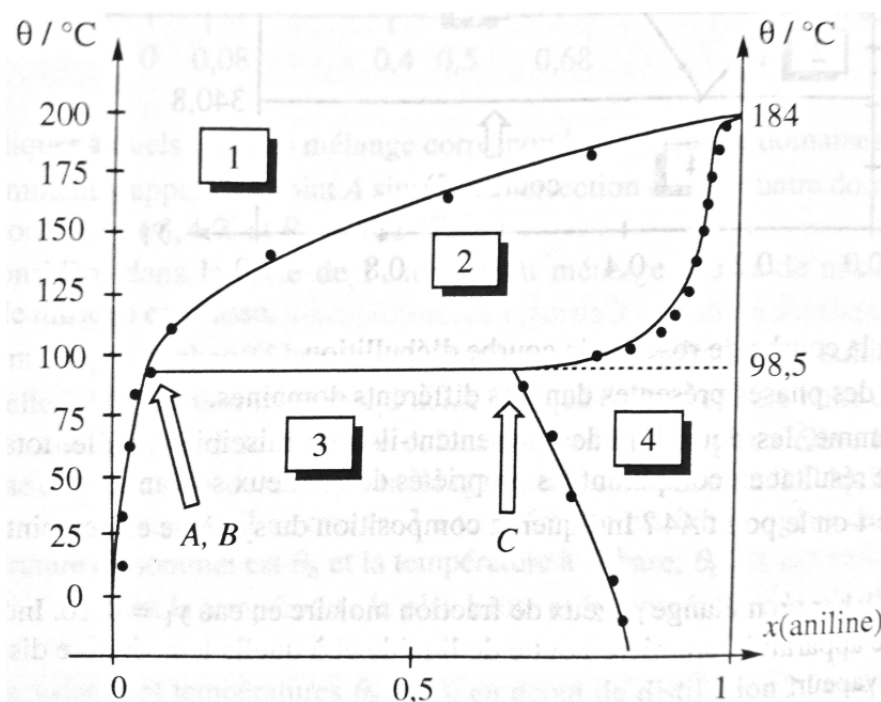
2018-10-03

Question de cours :

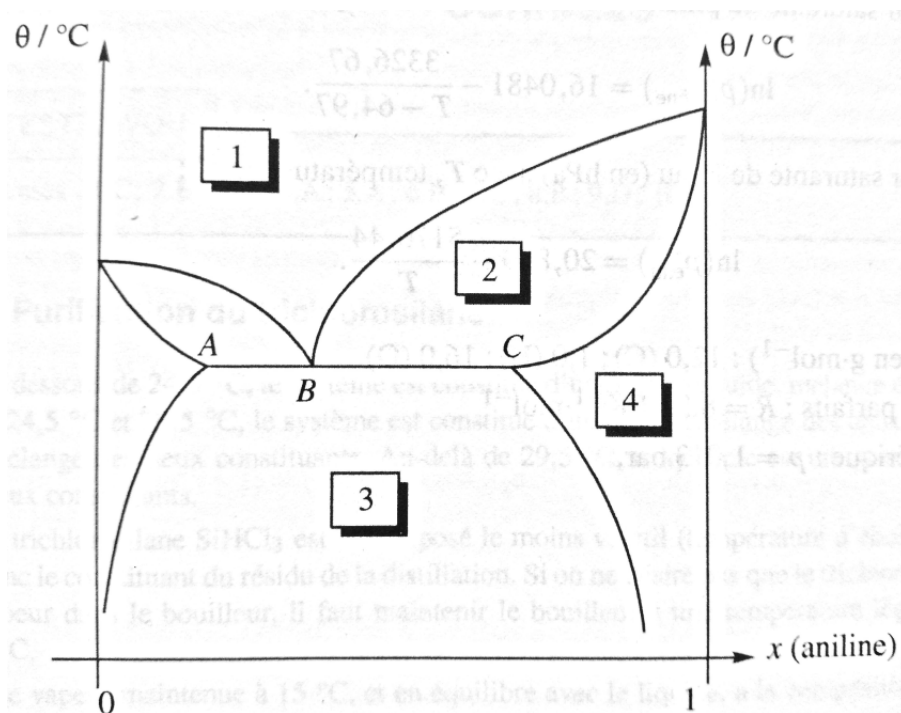
Dosage par précipitation : méthodes de suivi et exploitation

Exercice 1 : Miscibilité partielle (d'après CAPES 1998)

L'eau et l'aniline $PhNH_2$ sont deux liquides partiellement miscibles l'un dans l'autre, il existe donc des solutions $L1$ homogènes d'eau saturée en aniline et des solutions $L2$ homogènes d'aniline saturée en eau ; les solutions $L1$ et $L2$ ne sont pas miscibles entre elles. Le diagramme présenté sur la figure suivante illustre les équilibres de phases caractéristiques des mélanges eau-aniline à la pression atmosphérique, celui-ci est très imprécis, au voisinage de 100°C , pour les valeurs de la fraction molaire en aniline comprises entre $x_2 = 0$ et $x_2 = 0.04$.



Pour étudier ce diagramme expérimental, on pourra s'aider du diagramme schématisé présenté sur la figure suivante.

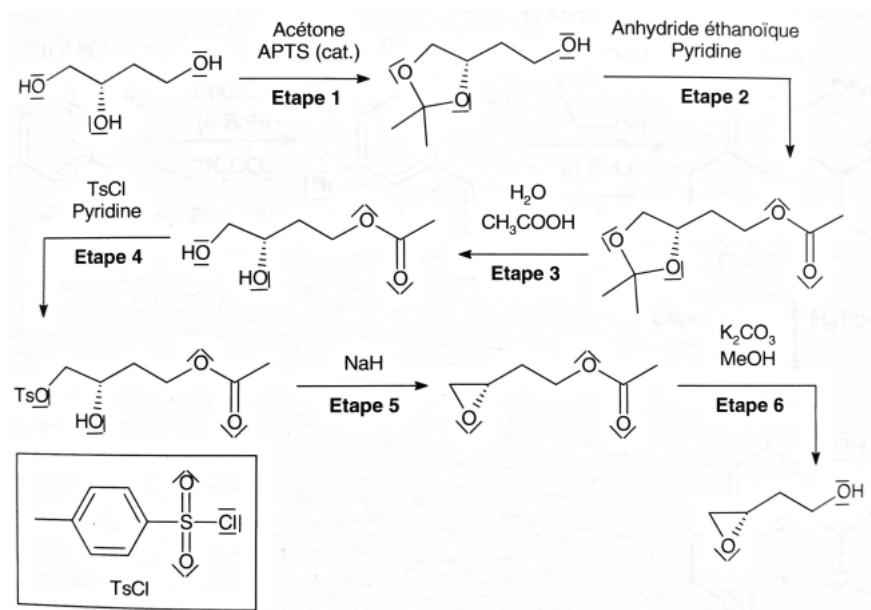


On indique les masses molaires : $M(H_2O) = 18 \text{ g mol}^{-1}$ et $M(PhNH_2) = 93 \text{ g mol}^{-1}$.

- 1 Préciser la nature des phases dans les domaines numérotés 1,2,3 et 4 en précisant la valeur du nombre de phases présentes dans chaque domaine. Quel nom donne-t-on au point B? Quelle est la particularité du plateau B?
- 2 Nommer les courbes et donner leurs caractéristiques. Donner la variance et la variance particulière des domaines et courbes.
- 3 La solubilité de l'aniline dans l'eau à 25 °C est égale à 3.6 g pour 100 g d'eau, calculer la fraction molaire x_2 de l'aniline à saturation dans l'eau à 25 °C.
- 4 Evaluer la fraction molaire x_1 de l'eau à saturation dans l'aniline à 25 °C.
- 5 À 25 °C, on introduit 50 mL d'eau dans un ballon et on ajoute suffisamment d'aniline pour obtenir une fraction molaire globale en aniline égale à $X_2 = 0.5$. Quelle masse d'aniline a-t-il fallu ajouter? Préciser alors la composition des phases en présence à l'équilibre et leurs quantités respectives (en mol).
- 6 Si l'on réalise une hydrodistillation de l'aniline présente dans un milieu organique, qu'observe-t-on dans le bécber où l'on a recueilli le distillat refroidi (25 °C)?

Exercice 2 : Séquence réactionnelle

On considère la synthèse multi-étape suivante :



- 1 Quelle est l'utilité de la première étape ? En donner le mécanisme. A quelle autre étape est-elle associée ?
- 2 Quels autres produits auraient pu être formés à l'issue de l'étape 1 ? Pourquoi ne sont-ils pas obtenus de manière quantitative ?
- 3 Quelle est l'utilité de l'étape 4 ? En donner le mécanisme. Quelle est l'utilité de la pyridine ?
- 4 Donner le mécanisme de l'étape 5.
- 5 Comment peut-on qualifier les étapes 2 et 6 ? Quel est leur rôle dans cette synthèse ?

Données :

Thermochimie - Binaires

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

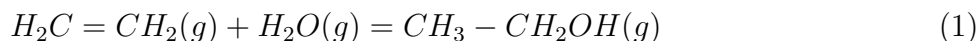
2018-10-03

Question de cours :

Utilisation expérimentale des diagrammes binaires liquide-vapeur : relation entre la forme des diagrammes et montages expérimentaux

Exercice 1 : Formation de l'éthanol (inspiré de CCP 2008)

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_{r1}^o :



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

- 1 Exprimer la constante d'équilibre K_{r1}^o en fonction de α . On se place dans l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation $\Delta_f H^o$ et les entropies molaires standard S_m^o :

Composé	$\Delta_f H^o$ (en kJ mol ⁻¹)	S_m^o (en J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Éthylène gazeux	52.3	220
Éthanol gazeux	-235.1	283
Eau gazeuse	-241.8	189

- 2 Énoncer l'approximation d'Ellingham.
- 3 Définir la réaction de formation. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu.
- 4 Calculer, à partir des données, l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^o$ de la réaction (1) à 400 K.
- 5 En déduire la valeur à 400 K de la constante d'équilibre K_{r1}^o ainsi que celle de α .

Exercice 2 : Construction du diagramme eau-éthanol (inspiré de CCP 2008)

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté à la Figure 1 sous une pression $P^o = 1$ bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol, $x_{ethanol}$, et en ordonnée la température, θ , exprimée en degré Celsius :

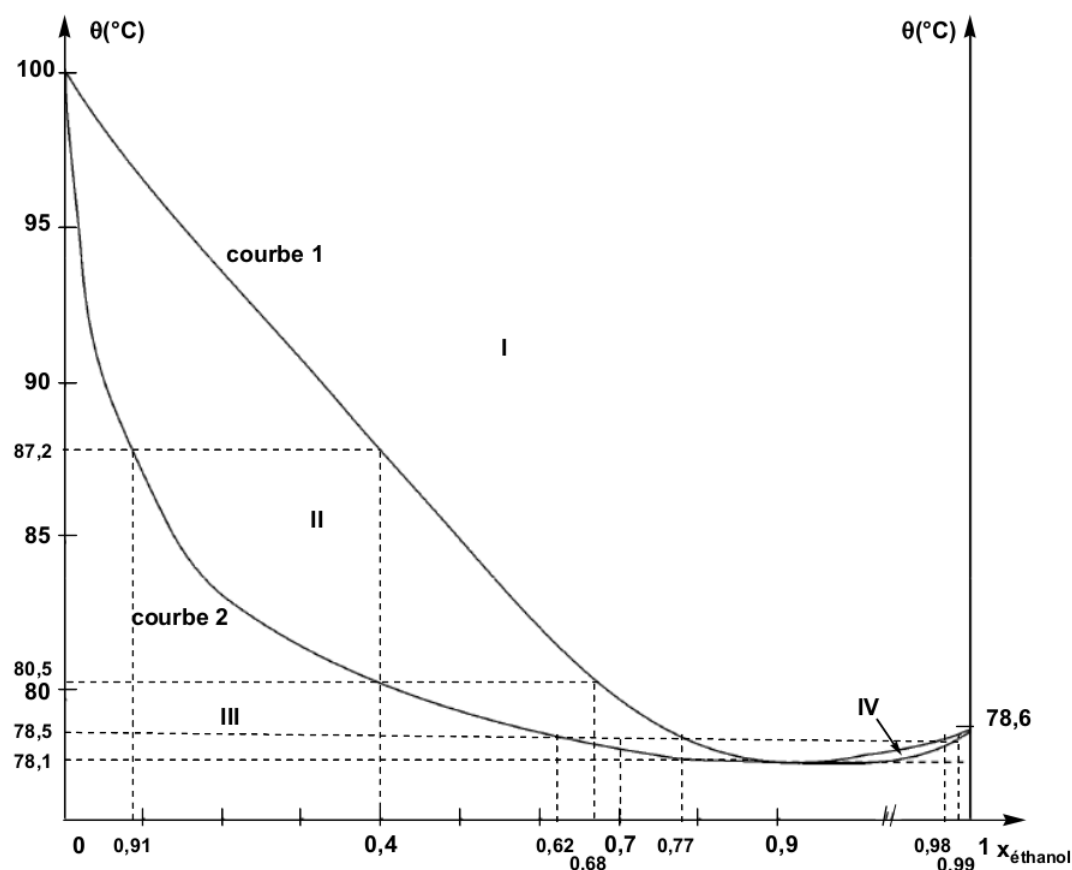


FIGURE 1 – Diagramme eau-éthanol

- 1 D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.
- 2 Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme idéal ? Justifier.
- 3 Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.
- 4 Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines I à IV . Préciser sur le diagramme la variance et la variance particulière des domaines et des courbes.
- 5 Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol, $x_{\text{éthanol}} = 0.9$. Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?
- 6 Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0.4 ; 0.9 ? Réutiliser les calculs de variance précédent.

Données

Thermochimie - Binaires

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

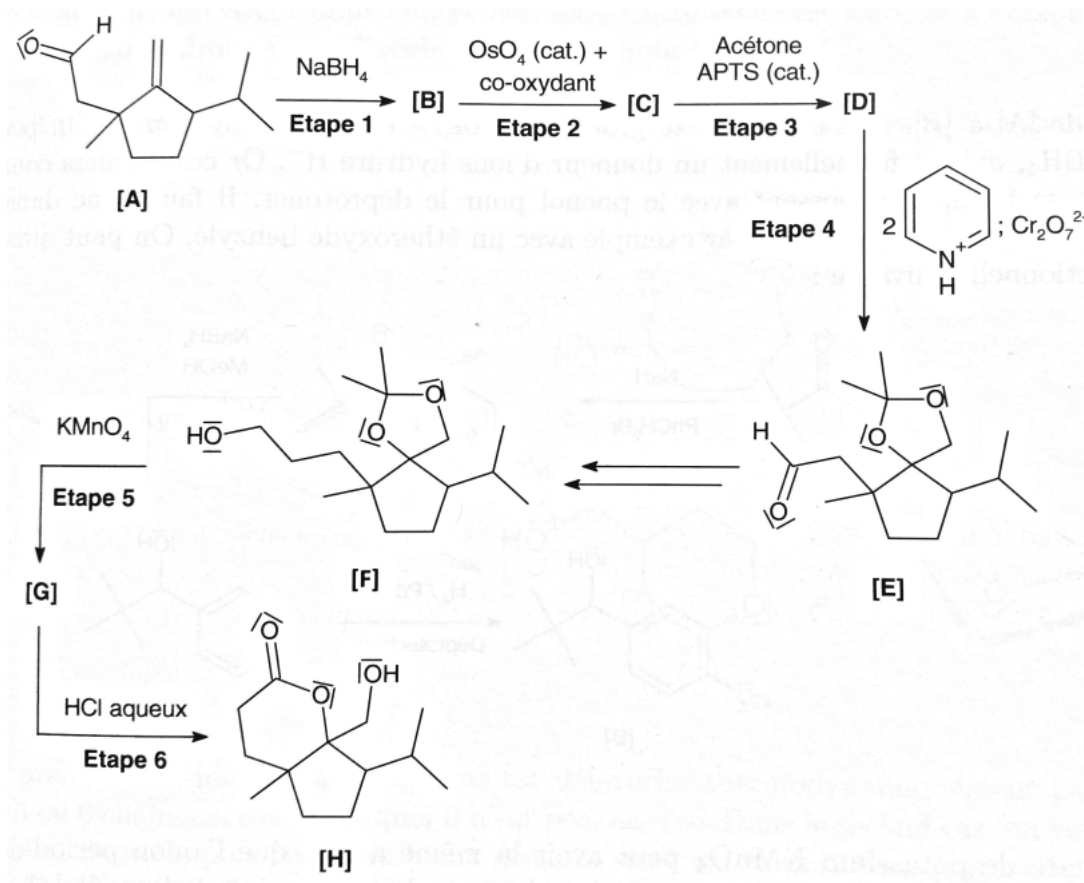
2018-10-03

Question de cours :

Description des phénomènes de solubilisation/précipitation dans le cadre de la chimie des solutions.

Exercice 1 : Séquence réactionnelle

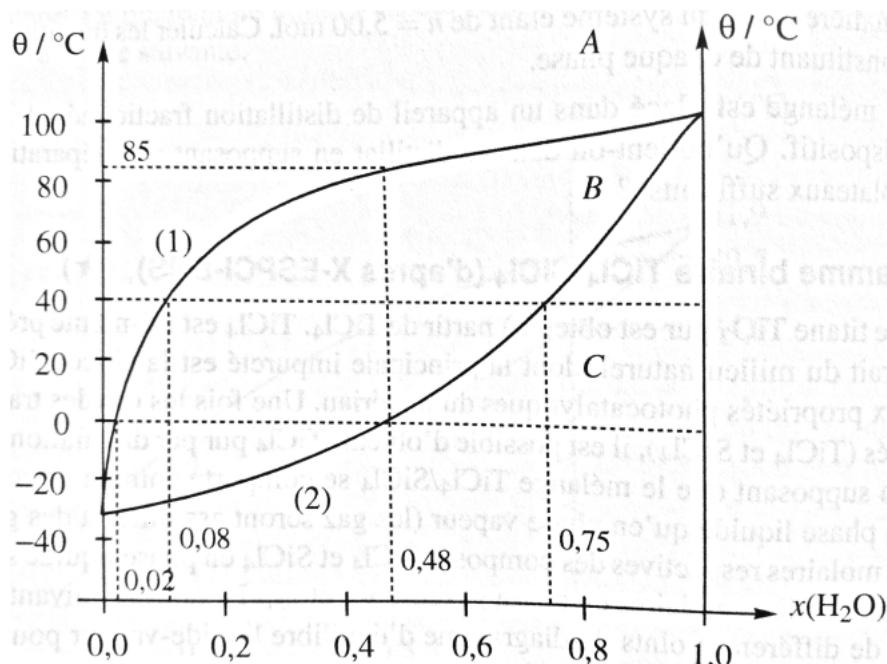
On considère la synthèse multi-étape suivante :



- 1 Donner les structures des composés [B], [C], [D] et [G]
- 2 Comment peut-on qualifier l'étape 3? Quel est le nom de la fonction formée? Quel montage peut-on utiliser pour effectuer cette réaction? En donner le mécanisme.
- 3 Justifier la chimiosélectivité de la réaction de l'étape 3. Vous définirez la chimiosélectivité.
- 4 Proposer le mécanisme pour l'étape 6.
- 5 Proposer un solvant pour l'étape 1. Justifier le par le biais d'une équation de réaction.
- 6 Comment peut-on qualifier les étapes 1 et 4 vis-à-vis du groupe carbonyle? Justifier la nécessité de ces étapes.

Exercice 2 : Diagramme binaire eau-ammoniac

On donne (figure suivante) le diagramme binaire liquide-vapeur relatif au mélange binaire $H_2O - NH_3$ tracé sous $P = 1$ bar.



La fraction molaire en eau figure en abscisses.

- 1 Positionner les différents domaine d'existence/coexistence et le nom des courbes séparant ces domaines. Préciser la variance et la variance particulière aux différents domaines et sur les courbes. Quelle sont les températures d'ébullition de l'ammoniac pur et de l'eau pur ?
- 2 Définir les courbes que vous avez nommé précédemment.
- 3 On étudie un système fermé sous $P = 1$ bar contenant un mélange eau-ammoniac de composition molaire globale $X(H_2O) = 0,48$. La masse totale du mélange est égale à $m = 2,0$ kg. Ce mélange est porté à 0°C . Déterminer la composition du liquide et de la vapeur en équilibre dans ces conditions (composition exprimée en fraction molaires).
- 4 On porte le système de la question précédent à 40°C . Déterminer les masses de liquide et de vapeur obtenues.
- 5 En augmentant la température, à partir de quelle température verrait-on la phase liquide se vaporiser totalement ?

Données :

$$M(H_2O) = 18 \text{ g mol}^{-1}, M(NH_3) = 17 \text{ g mol}^{-1}$$