

Thermochimie

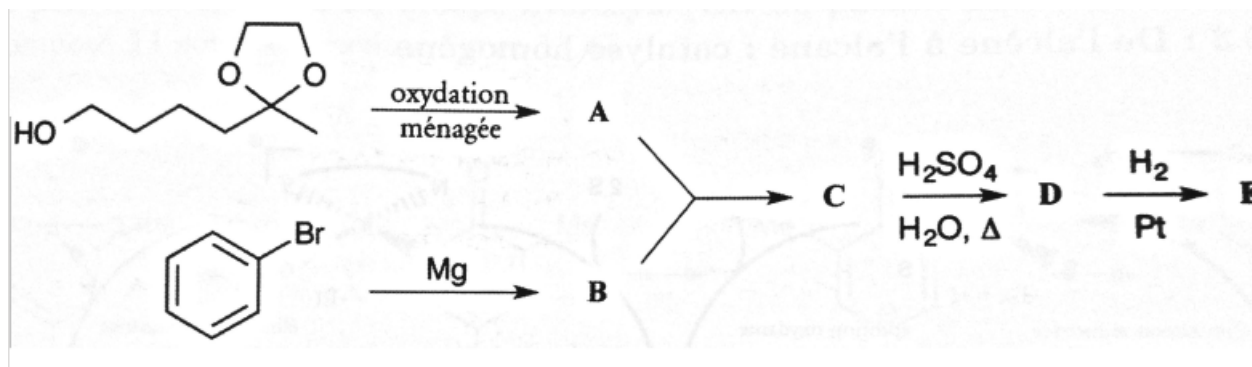
Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-09-26

Question de cours :

Principe d'une cellule conductimétrique et suivi conductimétrique

Exercice 1 :

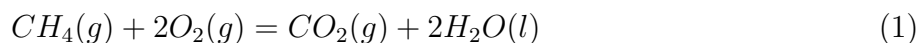


Considérons la séquence réactionnelle représentée sur la figure ci-dessus.

- 1 A quelles classes fonctionnelles appartient la molécule conduisant A.
- 2 La synthèse de B peut-elle être effectuée dans l'éthanol ?
- 3 Représenter les composés A, B, C, D et E. Le produit E donne un signal vers 1720 cm^{-1} caractéristique d'une liaison carbone-oxygène.

Exercice 2 : Etude de la combustion du méthane (inspiré de E3A PSI 2011)

Considérons la réaction de combustion stoechiométrique du gaz naturel (assimilé à du méthane) dans le dioxygène :



- 1 Préciser la nature de cette réaction, ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène. Dans cette combustion, quel est le combustible et que est le comburant ?
- 2 A l'aide des données thermodynamiques fournies, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction à 298K.
- 3 Calculer le pouvoir calorifique du méthane, représentant l'énergie libérée par la combustion complète d'un volume d'un mètre-cube de méthane, initialement à 298 K, sous la pression $P^\circ = 1\text{ bar}$ (à exprimer en MJ et en kWh).

L'air sec renferme 20.95 % de dioxygène, 78.09 % et 0.96 % d'argon (pourcentages molaires) et autres gazs rares. Afin de simplifier l'ensemble des calculs qui suivront, les proportions suivantes seront retenues : 20 pour le dioxygène et 80 pour le diazote.

- 4 Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre-cube de méthane (à $T = 298\text{K}$ et $P^\circ = 1\text{bar}$) ?
- 5 Calculer la masse de méthane dont la combustion (à $T = 298\text{K}$ et $P^\circ = 1\text{bar}$) peut libérer une énergie équivalente à une tep (tonne équivalent pétrole), soit l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole (1 tep = $42 \cdot 10^9\text{J}$).
- 6 Ecrire cette réaction, puis calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^\circ$ qui lui est associé. Analyser le résultat obtenu en termes de rendement énergétique et de fiabilité par rapport à la réaction de combustion précédente.

Données :

- $M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$, $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$
- $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- Enthalpies standard de formation à 298K en kJ mol^{-1}

Composé	$O_2(g)$	$CH_4(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H^\circ$ (en kJ mol^{-1})	0.0	-74.4	-110.5	-393.5	-285.8

Thermochimie

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

2018-09-26

Question de cours :

Hydratation des alcènes : Mécanisme limite et profil énergétique sur l'exemple du buta-1,3-diène et de l'acide bromohydrique.

Exercice 1 : Etude du mélange sodium/ammoniac (inspiré de Centrale-Supélec 2006)

Propriétés de l'ammoniac liquide : On pose par convention que $\mu_{sol}^o(T) = 0$ kJ à toute température T . La phase condensée sera considérée comme incompressible et indilatable.

- 1 On définit l'enthalpie standard libre de fusion (de vaporisation) par la relation $\Delta_{fus}G^o(T) = \mu_{liq}^o(T) - \mu_{sol}^o(T)$ ($\Delta_{vap}G^o(T) = \mu_{vap}^o(T) - \mu_{liq}^o(T)$). On montre que :

$$\left(\frac{\partial \Delta_{fus}G^o}{\partial T} \right)_P = -\Delta_{fus}S^o \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_{vap}G^o}{\partial T} \right)_P = -\Delta_{vap}S^o \quad (3)$$

Montrer d'après une approximation que vous préciserez, que μ_{liq}^o (et μ_{vap}^o) ont une relation affine de la température T . Donner les expressions numériques en fonction de la température des potentiels chimiques.

- 2 Rappeler en quoi consiste le modèle du gaz parfait et donner l'expression du potentiel chimique d'un tel gaz en fonction de sa température T et de sa pression P
- 3 Tracer l'allure des potentiels chimiques μ_{vap}^o , μ_{liq}^o , $\mu_{vap}(T, P)$ sur un diagramme isobare (P sera fixé à 1 bar).
- 4 Rappeler pour un corps pur la définition d'un point triple. Déterminer les coordonnées (T, P) du point triple de l'ammoniac.

Propriétés des mélanges sodium-ammoniac : On va étudier la stabilité des mélanges sodium-ammoniac dans le cadre des mélanges idéaux.

- 5 Définir la fraction molaire en sodium du mélange que vous noterez x_{sod} . Exprimer le potentiel chimique de l'ammoniac du mélange en fonction de (T, x_{sod}).
- 6 Calculer la température d'ébullition et de cristallisation d'un mélange 1 : 9 en sodium/ammoniac sous une pression de 1 bar.
- 7 Rappeler la définition du liquidus et donner l'expression de x_{sod} en fonction de la température T et de potentiels chimiques standards du sodium. On obtient après application numérique :

$$\log(x_{sod}) = 0.84 - \frac{312.9}{T} \quad (4)$$

- 8 Calculer la fraction massique du sodium dans le mélange liquide sodium-ammoniac, en équilibre avec le sodium solide à $T=298\text{K}$
- 9 Déterminer, en utilisant l'expression obtenue précédemment, l'expression du potentiel chimique de l'ammoniac dans le mélange liquide sodium-ammoniac saturé en sodium noté μ'_{liq} .
- 10 Tracer, sur le même graphique qu'à la question Q.3, l'allure de μ'_{liq} . Cette courbe est appelée courbe de saturation du sodium dans le mélange liquide sodium-ammoniac.
- 11 Que représente le point d'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses ($\mu = 0$) ? Indiquer où se situe sur le diagramme (μ, T) , le domaine de stabilité du mélange liquide homogène sodium-ammoniac.

Exercice 2 :

Proposer une synthèse en une ou plusieurs étapes pour former le propan-1-ol à partir de l'iodure de méthyle.

Données

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Données de l'ammoniac :

$$M(N) = 17 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T_{fus}^* = 196 \text{ K}, T_{eb}^* = 240 \text{ K à } P^o = 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_{fus}S^o = 31.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}S^o = 97.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Données relatives au sodium

$$M(Na) = 23 \text{ g mol}^{-1}$$

$$T_{fus}^* = 370 \text{ K}$$

Thermochimie

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

2018-09-26

Question de cours :

Comparaison de la réactivité des réactifs de Grignard respectivement sur carbonyle, acide carboxylique et esters.

Exercice 1 : Etude de la solubilité du diiode (inspiré de CCP 2013)

L'objectif est d'étudier la solubilité du diiode dans l'eau pure en présence ou absence de l'espèce I^- . **Propriétés de solubilité de I_2 seul**

- 1 Rappeler la définition de la solubilité et du produit de solubilité.
- 2 Ecrire l'équation de la réaction de mise en solution du diiode solide dans l'eau pure et exprimer sa solubilité s_{I_2} . On notera K_s , le produit de solubilité.
- 3 Rappeler ce qu'est l'état de référence infiniment dilué.

Exprimer le potentiel chimique d'un constituant A , soluté supposé infiniment dilué, à la température T et sous la pression standard P^o , en fonction de $\mu_{A,sol,c}^{o,\infty}$ dans le cadre de l'échelle des concentrations. On note c^o la concentration à l'état standard et c_A , la concentration molaire du soluté A .

- 4 En déduire la relation entre s_{I_2} et la température T sous une pression fixée à 1bar.

Evolution des propriétés de solubilité avec l'ajout de I^- En présence d'ions iodure, le diiode est transformé en ion triiodure I_3^- selon la réaction d'équation suivante :



On note K_c , le produit de solubilité de cette réaction et s'_{I_2} la solubilité du diiode dans une solution aqueuse contenant des ions iodure I^- .

- 5 Proposer un schéma de Lewis de l'ion triiodure I_3^- , la charge étant portée par l'atome diiode central. En déduire la géométrie autour de l'atome central.
- 6 Exprimer s'_{I_2} en fonction des concentrations molaires des espèces chimiques présentes à l'équilibre.
- 7 En déduire l'expression de s'_{I_2} en fonction de la concentration à l'équilibre en ions iodure I^- et des constantes d'équilibre nécessaires.

Exercice 2 :

Proposer une synthèse en une ou plusieurs étapes pour former le 2-méthylpropan-1-ol à partir de la propanone.

Données :