

**Corrigé et barème final IE1 Chimie 2A 2 décembre.**

**Exercice I : Diagramme binaire eau-benzène isobare (sous P= 1 bar) (13 points)**

I.1 L'eau est un solvant polaire protique, le benzène est un solvant apolaire et aprotique. On peut donc s'attendre à ce qu'il n'y ait pas d'interaction entre ces molécules, d'où une miscibilité nulle.

Ce mélange est non-idéal car l'une des conditions (nécessaire mais non suffisante) serait que les deux composés soient miscibles.

I.2 Établissement de l'équation de Clapeyron du benzène :

$$\ln P_{\text{Benz, bar}}^* = \frac{-3900,2}{T} + 11,046$$

Condition d'ébullition d'un mélange de 2 liquides non miscibles :

$$P_{\text{eau}}^* + P_{\text{benz}}^* = P_{\text{ext}} = 1 \text{ bar}$$

Après résolution numérique ou graphique :  $T_{\text{H}} = 343 \text{ K} = 70 \text{ °C}$

$$y_{\text{H}} = \frac{P_{\text{benz}}^* \text{ à } 343 \text{ K}}{P_{\text{ext}}} = \frac{0,72}{1}$$

$$y_{\text{H}} = 0,72$$

I.3 : **Tracé**

**Titre explicite/légendes axes**

**Phases** (nature liquides doit être explicite),

**points particuliers** (valeur numérique attendues pour  $T_{\text{H}}, y_{\text{H}}, T_{\text{eb eau}}, T_{\text{eb benz}}$  , **courbes Ebrosée**

I.4 : Eau liquide + Benzène liquide + vapeur à  $y_2 = y_{\text{H}} = 0,72$

2 liquides et 1 vapeur n'est pas assez précis comme réponse

La température et la composition de la vapeur à l'ébullition ne dépendent pas de la composition initiale du mélange

I.5 La première goutte de liquide apparaît à 352 K et la dernière bulle de vapeur disparaît à 343 K

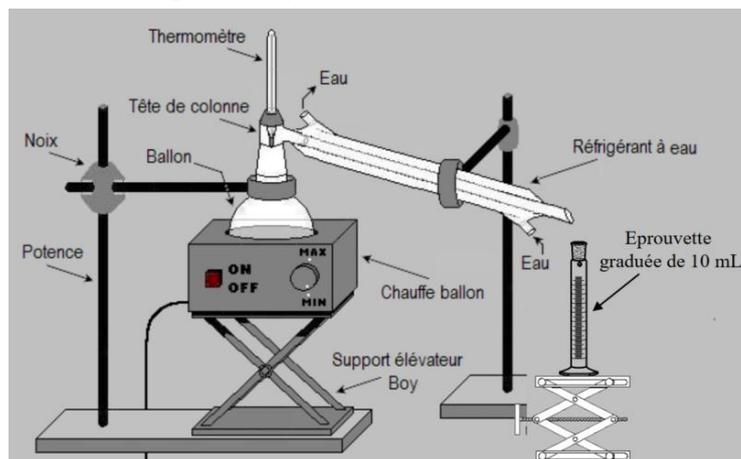
I.6 Mélange équimolaire :  $y_{\text{mélange 1}} = 0,50$

I.6.1 L'ébullition commence à la température de l'hétéroazéotrope (343 K), la fraction molaire de la vapeur est alors 0,72 en benzène.

I.6.2. La vapeur éliminée est plus riche en benzène que le mélange liquide initial; donc le benzène disparaît en premier.

La dernière goutte de benzène disparaît à la température de l'hétéroazéotrope (343 K). À la limite de disparition du benzène liquide, la phase vapeur contient 72 % molaire de benzène.

### I.6.3. Montage classique. Cf cours et TP



Le schéma doit être réalisé avec soin et légendé (ballon, chauffe ballon, thermomètre, réfrigérant alimenté en eau, verrerie pour récupérer distillat)

I.6.4. L'intérêt est d'extraire des composés non miscibles à l'eau (type arômes, huiles essentielles) et ce en ne dépassant pas la température d'ébullition de l'eau ce qui évite leur dégradation thermique. (question de cours p 45 poly)

I.7 25,2 g d'eau équivaut à 1,4 mol et 46,8 g de benzène à 0,6 mol. Donc  $y_{\text{mélange 2}} = 0,30$

I.7. a) 330 K < 343K : deux phases liquides, l'une contenant 1,4 mole d'eau (25,2 g), l'autre 0,6 mole de benzène (46,8 g).

I.7. b) 357 K < 364 K : deux phases, une phase vapeur à  $y_2 = 0,5$  et une phase liquide constituée d'eau pure

$x_M = 0,3$ ,  $y_2 = 0,5$ ,  $x_2 = 0$ . Règle des moments chimiques  $\rightarrow n_L(0,3-0) = n_V(0,5-0,3)$  avec  $n_L + n_V = 2$ . On en déduit :  $n_L = n_{\text{eau}} = 0,8$  mol (14,4 g) et  $n_V = 1,2$  mol avec 0,6 mol d'eau vapeur (10,8 g) et 0,6 mol de benzène vapeur (46,8 g) soit masse vapeur = 57,6 g.

*Autre méthode* : tout le benzène (0,6 mol, 46,8 g) est dans la vapeur à  $y_2 = 0,5$ . Donc il y a aussi 0,6 mol d'eau (10,8 g) dans la vapeur. On retrouve donc 0,8 mol (14,4 g) d'eau qui constitue la phase liquide.

I.7. c) 370 K  $T > 364$  K une phase vapeur contenant 0,6 mole de benzène (46,8 g) et 1,4 moles d'eau (25,2 g)

Tableau récapitulatif : il a été demandé explicitement.

Temp (K)	Phases	Mole	Masse	Rappel pt
330	Eau liquide	1,4 mole	25,2 g	(0,25)
	Benzène liquide	0,6 mole	46,8 g	
357	Eau liquide	0,8 mole	14,4 g	(1,5)
	Vapeur $y_{\text{vap}} = 0,5$	1,2 mole (0,6 eau et 0,6 benz)	10,8 g eau + 46,8 g benz = 57,6 g	
370	Vapeur $y_{\text{vap}} = 0,3$	2 moles	25,2 + 46,8 = 72 g	(0,25)

## Exercice II : Synthèse du dihydrogène à partir de la dissociation de l'eau (7 points)

II.1  $\Delta_{\text{réaction}}H^0 = 2 \times 250,9 = 501,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$  si on élève T, on favorise le sens 1

Si  $P_{\text{tot}}$  augmente, on favorise le sens 2 pour avoir  $\Delta n_{\text{gaz}} < 0$

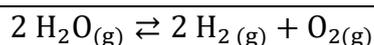
II.2

$$\alpha = \frac{n_{\text{réactif consommé}}}{n_{\text{réactif initial}}}$$

$$r = \frac{n_{\text{produit obtenu à l'équilibre}}}{n_{\text{produit max si réaction totale}}}$$

(calculé par rapport au réactif déficitaire si non stœchiométrie en réactifs)

II.3



	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2(g)$	$\text{O}_{2(g)}$	Tot gaz
État ini	2	0	0	2
État équilibre	$2 - 2x$	$2x$	$x$	$2 + x$
	$r = \frac{n_{\text{H}_2 \text{ obtenu}}}{n_{\text{H}_2 \text{ max si réaction totale}}} = \frac{2x}{2} \Leftrightarrow x = r$			
	$2 - 2r$	$2r$	$r$	$2 + r$
Expression PP à l'équilibre	$\frac{(2 - 2r)P_{\text{tot}}}{(2 + r)}$	$\frac{(2r)P_{\text{tot}}}{(2 + r)}$	$\frac{(r)P_{\text{tot}}}{(2 + r)}$	

$$K_{(T)}^0 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{r^3 P_{\text{tot}}}{(1-r)^2 (2+r) P^\circ}$$

II.4  $\Delta_{\text{réaction}}H^\circ = 2 \times 250,9 = 501,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{réaction}}S^\circ = 2 \times 130,6 + 204,8 - 2 \times 198,3 = 69,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{réaction}}G^\circ = \Delta_{\text{réaction}}H^\circ - T\Delta_{\text{réaction}}S^\circ = 501\,800 - 1000 \times 69,4 = 432\,400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{(1000)}^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{(1000)}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{432\,400}{8,314 \times 1000}\right) = 2,6 \cdot 10^{-23}$$

II.5 Supposons  $r \ll 1$ ;  $K_{(T)}^0 = \frac{r^3 P_{\text{tot}}}{(1-r)^2 (2+r) P^\circ} \simeq \frac{r^3 P_{\text{tot}}}{2}$

$$\text{Et } r = \sqrt[3]{\frac{2K_{(1000)}^0}{P_{\text{tot}}}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 2,6 \cdot 10^{-23}}{1}} = 3,7 \cdot 10^{-8}$$

(pour le calcul de r, avec l'hypothèse simplificatrice ou bien via une résolution numérique)

On vérifie bien que :  $r \ll 1$

II.6 Si  $\alpha = r = 0,3$

On a alors :

$$K_{(T)}^0 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{r^3 P_{\text{tot}}}{(1-r)^2 (2+r) P^\circ} = \frac{0,30^3 \times 1}{(1-0,30)^2 (2+0,30) \times 1} = 0,024$$

$$\text{Et } T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0 - R \ln(K_{(T)}^0)} = \frac{501,8 \times 1000}{69,4 - 8,314 \times \ln(0,024)} = 4\,997 \text{ K}$$

61% de  $\text{H}_2\text{O}$ , 26% de  $\text{H}_2$  et 13% de  $\text{O}_2$  en molaire

$$7/ \text{ Si } \alpha=r=0,30 \text{ et } K_{(1000 \text{ K})}^0 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{r^3 P'_{\text{tot}}}{(1-r)^2 (2+r) P^\circ} = 2,6 \cdot 10^{-23}$$
$$P'_{\text{tot}} = 1,1 \times 10^{-21} \text{ bar}$$

8/ à P constante, r sera augmenté car la somme des pressions partielles va diminuer

À V constant, aucun effet sur l'équilibre car les pressions partielles ne varieront pas.

9/ Nécessité d'une énergie énorme et aucun métal d'enceinte ne résisterait à de telles température ( $T_{\text{fus}} \text{ acier} \cong 1500^\circ\text{C}$ ). A une telle température, on peut aussi s'attendre à des réactions secondaires. On ne peut pas non plus atteindre des pressions aussi basses.

Electrolyse de l'eau, extraction du dihydrogène naturel...