

## COMPOSITION DE CHIMIE N°2

**Samedi 9 novembre 2019 – 4 h**

*Chaque problème est indépendant*

### PROBLEME N°1 : SECHAGE DE FILMS PHOTOGRAPHIQUES AU MEP.

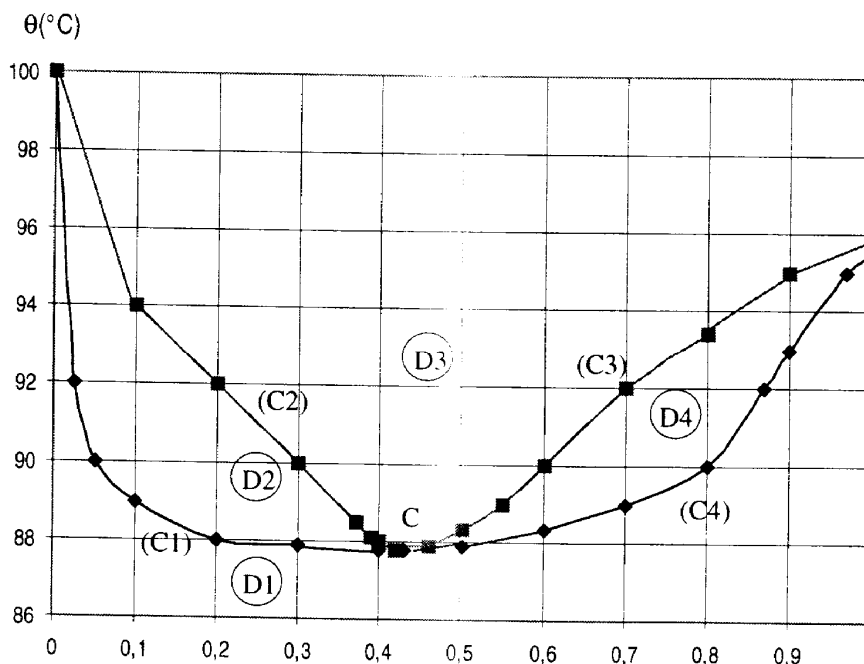
**Données :**

**Masses molaires ou atomiques en  $g.mol^{-1}$  :  $P1 = 60,0$  ;  $O = 16,0$  ;  $H = 1,0$**

Après fixage, un film photographique est lavé longuement à l'eau pour éliminer tous les sels. Pour obtenir ensuite un séchage rapide, on emploie un mélange **eau-propan-1-ol** noté **MEP**. Le propan-1-ol est désigné par **P1**.

La température de début d'ébullition du MEP initial est  $\theta_{eb} = 90^{\circ}C$ . Après séchage d'une aire de  $1 m^2$  de film, on constate que la température de début d'ébullition du MEP restant est  $\theta_{eb} = 92^{\circ}C$ .

On donne ci-dessous le diagramme d'ébullition du binaire MEP à pression constante  $P = 1,013bar$ . Il donne la température en fonction de la fraction molaire en P1,  $X_{P1}$ (fraction molaire en P1 en phase liquide) et  $Y_{P1}$ (fraction molaire en P1 en phase gazeuse).



1. Indiquer le nom des différentes courbes (C1 à C4), des différents domaines (D1 à D4) d'existence des phases liquide et vapeur.
2. Quel est le nom attribué à un mélange représenté par le point C ? Quelles sont les propriétés de ce mélange ?
3. Donner l'allure des courbes d'analyse thermique de MEP de fraction molaire en P1 0 ; 0,1 puis  $X_C$ . On indiquera dans chaque partie les phases en présence, les valeurs approximatives des températures des début et fin de changement d'état et on justifiera l'existence de paliers de température par un calcul de variance.

4. Quelle est la fraction molaire en P1 du MEP **avant** ( $X_{P1,AV}$ ) **et après** ( $X_{P1,AP}$ ) **séchage** ? On réfléchira pour répondre à cette question au but de l'opération de séchage.
5. On porte un mélange contenant 545,5 g de H<sub>2</sub>O et 454,5 g de P1 à  $\theta = 90^\circ\text{C}$ . Quelle est la masse de la vapeur et celle du liquide ?
6. Quelle est la composition des produits (distillat et résidu) obtenus par distillation fractionnée d'un MEP de composition  $X_{P1} = 0,2$  et d'un MEP de composition  $X_{P1} = 0,6$ . Dans ce deuxième cas, quelle masse minimale de P1 faut-il avoir dans le mélange pour enlever 100 g d'eau présente initialement ?

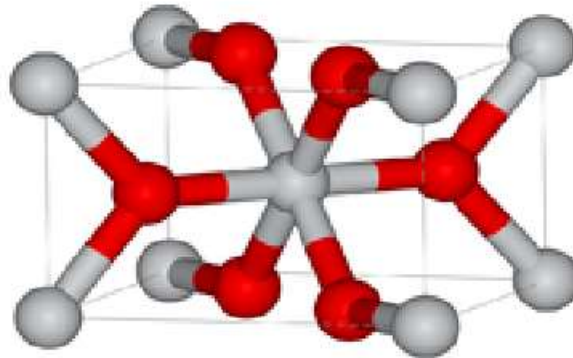
## PROBLEME N°2 : LE TUNGSTENE W OBTENU PAR REDUCTION D'UN OXYDE DE TUNGSTENE WO<sub>x</sub>.

### Données :

$$\begin{array}{l} \text{Masses atomiques en g.mol}^{-1} : \quad W = 183,8 \quad O = 16,0 \\ Z_W = 74 \quad N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{array}$$

La réduction d'un oxyde de tungstène WO<sub>x</sub> par le dihydrogène est étudiée ici dans le but d'obtenir de la poudre de tungstène métallique.

- 1- Dans quelle ligne et quelle colonne de la classification périodique se trouve le tungstène W ? A quelle famille d'éléments appartient-il ?
- 2- Le tungstène métallique cristallise dans une maille cubique centrée de volume molaire  $V_m = 9,47 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Représenter la maille de cette structure cristalline, déterminer son paramètre  $a$  et le rayon métallique du tungstène. Quelle est la densité du tungstène métallique ?
- 3- Une représentation de la maille d'un oxyde de tungstène est donnée ci-après. C'est une maille monoclinique (parallélépipédique) de type centrée pour les atomes de tungstène dans laquelle la distance la plus courte entre deux atomes de tungstène est  $b = c = 248 \text{ pm}$ . La masse volumique de cet oxyde est de  $10,74 \text{ g.cm}^{-3}$ .



- a- Déterminer la formule de cet oxyde et la valeur de  $x$ .
  - b- Déterminer les paramètres  $a$  et  $c$  de cette maille.
  - c- Quelle est la coordinence du tungstène et de l'oxygène ? (sans tenir compte des variations éventuelles de longueur de liaison W-O).
- 4- Ecrire la réaction de réduction de cet oxyde de tungstène par le dihydrogène avec un coefficient 1 pour l'oxyde de tungstène.

Dans les conditions de réaction envisagées, pour une température comprise entre 700 et 1200°C, les molécules ne contenant pas de tungstène sont à l'état gazeux. La constante  $K^\circ$  de la réaction écrite en question 4- vérifie la relation suivante :

$$\log K^\circ = -\frac{2222}{T} + 1,69$$

où T est en kelvin (K)

5- Déterminer les enthalpie et entropie standard de la réaction étudiée. Commenter les résultats obtenus.

6- Tracer dans un diagramme  $\log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  les zones de stabilité du tungstène et de l'oxyde de tungstène considéré. Justifier. Ces domaines sont-ils des domaines d'existence ou de prédominance ?

7- La réaction est-elle favorisée par une augmentation ou une diminution de la température.

8- Un excès de dihydrogène, dans les conditions industrielles, favorise-t-il cette réaction ? On attend une justification rigoureuse.

9- On considère maintenant une enceinte de volume fixe  $V = 80$  L, maintenue à 1000°C, initialement vide, dans laquelle sont introduits  $n_0 = 1,00$  mol de  $WO_x$  et  $n$  moles de  $H_2$ . Tracer précisément l'évolution du rapport  $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$  en fonction de  $n$ . On indiquera sur les portions du tracé les solides présents. On justifiera l'allure des portions par un calcul de variance.

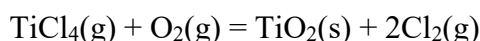
### **PROBLEME N°3 : PREPARATION DU DIOXYDE DE TITANE PUR.** *D'après X PC 2011.*

La photocatalyse permet de réaliser la décomposition de polluants organiques par oxydation de la matière sous l'action de rayonnements lumineux appartenant principalement aux UV. Elle requiert l'utilisation de matériau semi-conducteur. Ainsi, le dioxyde de titane  $TiO_2$  est utilisé pour favoriser la minéralisation des molécules organiques (transformation de ces composés en  $CO_2$ ,  $H_2O$ , et éventuellement  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$ ...). Cette technique trouve de nombreuses applications dans la vie quotidienne comme, par exemple, les vitres autonettoyantes, la purification de l'eau ou de l'air... La photocatalyse est principalement une catalyse hétérogène, il est donc essentiel de connaître l'état de surface du matériau utilisé. Nous nous proposons d'étudier ici la préparation du dioxyde de titane.

#### **Données :**

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le  $TiO_2$  pur est obtenu par oxydation de  $TiCl_4$  selon la réaction suivante :



TiCl<sub>4</sub> est lui-même préparé à partir de TiO<sub>2</sub>, extrait du milieu naturel, dont la principale impureté est la silice (SiO<sub>2</sub>), laquelle peut nuire aux propriétés photocatalytiques du matériau. Une fois les oxydes transformés en dérivés chlorés (TiCl<sub>4</sub> et SiCl<sub>4</sub>), il est possible d'obtenir TiCl<sub>4</sub> pur par distillation fractionnée, étudiée ici en supposant que le mélange TiCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> se comporte comme un mélange idéal aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur (Les gaz seront assimilés à des gaz parfaits). Les fractions molaires respectives des composés TiCl<sub>4</sub> et SiCl<sub>4</sub> en phase liquide seront notées  $x_{Ti}$  et  $x_{Si}$  et les fractions molaires en phase gazeuse  $y_{Ti}$  et  $y_{Si}$ . Les enthalpies standard de vaporisation de TiCl<sub>4</sub> et SiCl<sub>4</sub> seront notées  $\Delta_{vap}H^\circ_{TiCl_4}$  et  $\Delta_{vap}H^\circ_{SiCl_4}$ . Elles seront supposées indépendantes de la température.

Le tableau 1 présente les coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire TiCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> sous une pression  $P^\circ$  pression standard,  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ .

$\theta / ^\circ\text{C}$	57	65	75	89	100	108	115	125	132	136,5
$x_{Si}$	1	0,76	0,54	0,33	0,22	0,15	0,10	0,05	0,02	0
$y_{Si}$	1	0,98	0,94	0,86	0,76	0,65	0,54	0,33	0,15	0

Tableau 1 : Coordonnées de différents points du diagramme d'équilibre liquide-vapeur pour le mélange binaire TiCl<sub>4</sub>/SiCl<sub>4</sub> sous la pression  $P^\circ$ .

1. Tracer sur votre copie le diagramme d'équilibre liquide-vapeur de ce mélange binaire idéal.
2. Quel est le composé le plus volatil ? Quelle est sa température d'ébullition ?
3. Pour les deux composés du mélange sous une pression totale  $P$ , exprimer les constantes des équilibres physiques en fonction de l'activité des constituants présents, puis en fonction de la pression totale et des fractions molaires du composé considéré.
4. Exprimer les lois de variation de ces deux constantes en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation et des températures d'ébullition des corps purs.
5. En déduire les expressions de  $\ln\left(\frac{y_{Ti}}{x_{Ti}}\right)$  et  $\ln\left(\frac{y_{Si}}{x_{Si}}\right)$ .
6. Donner alors les expressions de  $x_{Ti}$  et  $y_{Ti}$  en fonction de la température, des enthalpies standard de vaporisation, des températures d'ébullition des corps purs et des pressions  $P$  et  $P^\circ$ .
7. Déterminer à partir du tableau de valeur l'enthalpie standard de vaporisation de TiCl<sub>4</sub>.

Soit un mélange constitué initialement de 15,0 mol de SiCl<sub>4</sub> et 85,0 moles de TiCl<sub>4</sub> à  $\theta = 20^\circ\text{C}$  dans une enceinte fermée maintenue à la pression  $P^\circ$ .

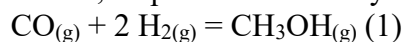
8. Déterminer en utilisant les données du diagramme :
  - 8.1. l'état physique initial du mélange ;
  - 8.2. la température de début d'ébullition du mélange, et la composition de la première bulle de vapeur.
  - 8.3. la composition et les quantités de matière de chacune des deux phases si le mélange est porté à 115 °C.
  - 8.4. la température à laquelle s'achève la vaporisation.
  - 8.5. En supposant que l'on réalise une distillation fractionnée idéale quelles sont les fractions de distillation obtenues successivement.

## PROBLEME N°4 : SYNTHÈSE INDUSTRIELLE DU METHANOL.

### Données :

$$T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273 \quad R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Le méthanol, est préparé industriellement, en présence de catalyseur spécifique, par la réaction :



On admettra que tous les gaz suivent les lois des gaz parfaits. On prendra  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

### *Notations*

On désignera dans toute la suite  $\text{CO}_{(g)}$  par **A**,  $\text{H}_{2(g)}$  par **B**,  $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$  par **C** ; la réaction (1) est donc symbolisée par :  $\mathbf{A} + 2 \mathbf{B} = \mathbf{C}$

On note : a la quantité de matière initiale (en moles) de **A**, b celle de **B**, c celle de **C** et d de gaz inerte.

On note :  $\xi$  l'avancement de la réaction ; à l'équilibre  $\xi$  prend la valeur  $\xi_e$ .

### **PARTIE A**

Lors d'une expérience à  $349^{\circ}\text{C}$ , à la pression constante de 172,2 bar, la composition du mélange à l'équilibre est en fraction molaire : **A** : 0,135 ; **B** : 0,609 ; **C** : 0,213 ; **gaz inertes** : 0,043.

- Calculer la constante d'équilibre  $K^{\circ}$  à  $349^{\circ}\text{C}$ .
- Le mélange à l'équilibre précédent, a été obtenu à partir des quantités de matière  $a = 1 \text{ mol}$ ,  $c = 0$ , b non précisé et d non précisé  
Calculer l'avancement de la réaction à l'équilibre  $\xi_e$ , b et la quantité de matière d de gaz inertes (en moles).
- Prévoir, par un calcul d'affinité chimique, le sens de déplacement de l'équilibre :
  - si on augmente la pression, à T et composition constantes
  - si on ajoute un gaz inerte à P et T constantes
  - si on ajoute 0,1 mole de monoxyde de carbone **A** à P et T constantes
- On part d'un mélange initial formé de  $a = 1 \text{ mol}$  de **A** et b mol de **B** ( $c = 0$  et il n'y a pas de gaz inerte) ; la pression et la température sont maintenues constantes et égales aux valeurs de l'expérience décrite au début de la partie A. Calculer la valeur de b pour que la fraction molaire en méthanol **C** à l'équilibre soit maximale. Pour répondre à cette question, on fera un calcul différentiel.

### **PARTIE B**

On trouve dans les tables de grandeurs standard, les enthalpies standard de formation  $\Delta_f H^{\circ}$ , les entropies standard absolues  $S^{\circ}$  à 298 K et les capacités calorifiques à pression constante  $c_p^{\circ}$ . Pour les 3 constituants du mélange réactionnel, les valeurs suivantes ont été relevées (seule la capacité calorifique de **C** est supposée varier de façon appréciable avec la température). On travaillera en supposant l'approximation d'Ellingham vérifiée.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
$\Delta_f H^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	-110,5	?	-201,2
$S^{\circ}$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	197,9	130,7	238,0
$c_p^{\circ}$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	28,6	27,8	8,4 + 0,125T

- 1) Préciser à quoi correspond l'approximation d'Ellingham, puis déterminer la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (1).
- 2) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1)  $\Delta_r G^\circ$  à 298 K et la constante  $K^\circ$  à 298 K.
- 3) Etablir numériquement la loi de variation de  $\ln K^\circ$  en fonction de la température. Déterminer  $K^\circ$  à 523 K.

### Partie C

On considère le mélange initial de composition :  $a = 1 \text{ mol}$  ;  $b = 2 \text{ mol}$  ;  $c = 0$  ;  $d$  (gaz inerte) = 0. Soit  $G(0)$  l'enthalpie libre de ce mélange  $\{\xi = 0\}$ , et  $G(\xi)$  l'enthalpie libre du mélange correspondant à un avancement  $\xi$  quelconque de la réaction isotherme et isobare. On note  $P_{iA}$  et  $P_A$  la pression partielle de A correspondant à  $t = 0$  et à  $t$  quelconque.

- 1) Déterminer le degré de liberté du système étudié si la température est imposée
- 2) Exprimer  $\Delta G = G(\xi) - G(0)$  en fonction de  $\xi$ ,  $T$ ,  $P_A$ ,  $P_{iA}$  et  $\Delta_r G(\xi)$ .
- 3) La température est fixée à 523 K et on désire un avancement de la réaction à l'équilibre  $\xi_e = 0,80 \text{ mol}$ . On donne la « vraie » valeur de  $K^\circ$  à cette température :  $K^\circ(523 \text{ K}) = 2,0 \cdot 10^{-3}$ . Commenter cette « vraie » valeur.
  - a) A quelle pression totale  $P$  faudra-t-il travailler ?
  - b) Quelle est dans ces conditions la valeur de  $\Delta G = G(\xi_e) - G(0)$  ? Commenter le signe obtenu.

### PARTIE D

A l'échelle industrielle, il est difficile, malgré un refroidissement du catalyseur, de maintenir la température constante dans le milieu réactionnel. Si aucune précaution n'était prise, la réaction (1) serait plus proche des conditions adiabatiques que des conditions isothermes. Dans cette partie du problème, on suppose que la réaction s'effectue de façon adiabatique. Le mélange initial de même composition que dans la partie C est à la température de 523 K et à la pression de 156,5 bar maintenue constante lors de l'échauffement adiabatique des gaz. On note  $T_f$  la température finale et  $\xi_e'$  l'avancement dans l'état final.

- 1) En effectuant un bilan thermique, trouver une relation entre  $\xi_e'$ ,  $T_f$ ,  $\Delta_r H^\circ(523\text{K})$ ,  $c_p^\circ(A)$ ,  $c_p^\circ(B)$  et  $c_p^\circ(C)$ . On n'effectuera pas les calculs.
- 2) Quelle autre relation existe entre  $\xi_e'$  et  $T_f$  ? La résolution numérique du système d'équations donne  $\xi_e' = 0,13 \text{ mol}$  et  $T = 671 \text{ K}$ . Commenter.

### PARTIE E

Un récipient indilatable maintenu à température constante est partagé en 2 compartiments égaux. Le compartiment de gauche contient un mélange à l'équilibre de **A**, **B** et **C**. Le compartiment de droite ne contient que du diazote.

- 1) Prévoir le sens de déplacement de l'équilibre si on enlève la séparation entre les 2 compartiments.
- 2) Si le diazote est remplacé par **B** dont la pression initiale est égale à la pression de **B** dans le compartiment de gauche, que devient ce résultat ?

## PARTIE F

En présence d'un autre catalyseur, le méthanol et le dihydrogène peuvent réagir selon 2 réactions simultanées : la réaction (1) qui produit du méthanol et la réaction (2) qui produit de l'éthanol :



On opère à 500°C, sous pression constante et on considère un mélange initial contenant 1 mole de CO et 2 moles de H<sub>2</sub>.

On donne à cette température :  $K^\circ(1) = 2,0 \cdot 10^{-6}$  et  $K^\circ(2) = 5,0 \cdot 10^{-8}$

On appelle  $\xi_{1e}$  et  $\xi_{2e}$  les avancements respectifs des réactions (1) et (2) à l'équilibre.

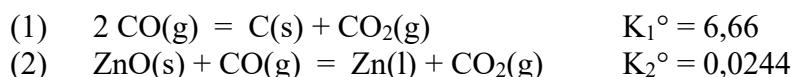
Montrer qu'un avancement est négligeable par rapport à l'autre et calculer le rapport  $\xi_{1e}/\xi_{2e}$

## PROBLEME N°5 : REDUCTION DE L'OXYDE DE ZINC.

### Données :

$$T(K) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273 \quad R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On place dans un volume  $V_0 = 10,0 \text{ L}$ , 10,0 mole de monoxyde de carbone CO(g) et 3,00 moles d'oxyde de zinc ZnO(s) à 900 K. A cette température deux réactions sont envisagées :



- 1- Déterminer le nombre de moles de chaque espèce à l'équilibre.
- 2- On imagine maintenant que l'on peut faire varier le volume V de l'enceinte. Déterminer, s'ils existent, les volumes limites de rupture des équilibres (1) et (2) vers la gauche et vers la droite :  $V_{1g}$ ,  $V_{1d}$ ,  $V_{2g}$ , et  $V_{2d}$ . On représentera, dans les différentes zones sur un axe V les équilibres réalisés et les équilibres rompus en indiquant si c'est vers la gauche ou la droite.

*Une rupture d'équilibre vers la gauche signifie que la réaction est totale dans le sens inverse du sens écrit ou sens 2.*

*Une rupture d'équilibre vers la droite signifie que la réaction est totale dans le sens écrit ou sens 1.*