

**DS n°4 – CORRECTION**  
**THERMOCHIMIE – CINÉTIQUE – CHIMIE MOLÉCULAIRE**  
*Calculatrice autorisée*

**Correction Problème n°1 : Quelques propriétés de composés de l'arsenic (d'après Mines Ponts MP 1999)**

**Q1.**

Des éléments situés dans une **même colonne** ont des structures électroniques de valence identiques. Pour cette périodique, la couche de valence est **ns<sup>2</sup> np<sup>3</sup>** (azote n = 2, phosphore n = 3, arsenic n = 4). L'azote, le phosphore et l'arsenic ont une couche de valence isoélectronique.

**Q2.**

Avec une couche de valence ns<sup>2</sup> np<sup>3</sup>, le schéma de Lewis de l'atome est du type :



**N, P et As peuvent réaliser 3 liaisons covalentes.**

P et As étant sur les 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> ligne peuvent être hypervalents, le schéma de Lewis est alors :



**P et As peuvent aussi réaliser 5 liaisons covalentes.**

**Q3.**

**L'énergie de première ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à un atome à l'état gazeux pour lui arracher l'électron le plus externe.**



**Q4.**

Quand on descend dans une colonne, les électrons externes sont sur des couches de plus en plus éloignées du noyau (n augmente d'une unité).

Ceci explique que **le rayon atomique augmente quand on descend dans une colonne.**

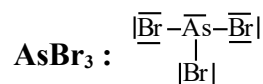
On peut identifier l'énergie de première ionisation à l'opposé de l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron qui est arraché.

L'évolution de l'énergie des orbitales atomiques est inverse par rapport à celle de l'électronégativité. Quand on descend dans une colonne, l'électronégativité diminue donc l'énergie des orbitales atomiques augmente. Il devient de plus en plus facile d'arracher l'électron externe.

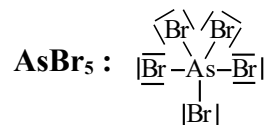
Ceci explique que **l'énergie de première ionisation diminue quand on descend dans une colonne.**

**Q5.**

nombre d'électrons de valence :  $5 + 3 \times 7 = 26$  (13 doublets)



nombre d'électrons de valence :  $5 + 5 \times 7 = 40$  (20 doublets)

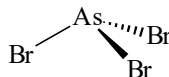


L'azote est uniquement trivalent (cf. Q2.), le phosphore comme l'arsenic est trivalent ou pentavalent.  
L'azote peut former  $\text{NBr}_3$ , le phosphore  $\text{PBr}_3$  et  $\text{PBr}_5$ .

**Q6.**

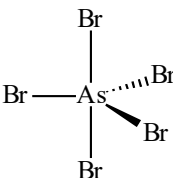
$\text{AsBr}_3$  est de la forme  $\text{AX}_3\text{E}_1$

soit une géométrie **pyramide trigonale** :



$\text{AsBr}_5$  est de la forme  $\text{AX}_5\text{E}_0$

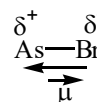
soit une géométrie **bipyramide trigonale** :



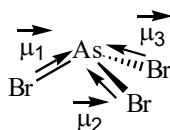
**Q7.**

- $\text{AsBr}_3$  n'est pas une structure régulière

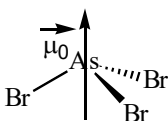
Comme le brome est plus électronégatif que l'arsenic, **les liaisons As-Br sont polarisées** :



Le moment résultant est la somme vectorielle des moments de chaque liaison.



$\text{AsBr}_3$  est une molécule **polaire** :

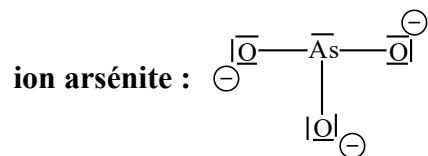


- $\text{AsBr}_5$  est une structure régulière ( $\text{AX}_5$ ) donc tous les moments dipolaires des liaisons As-Br s'annulent.

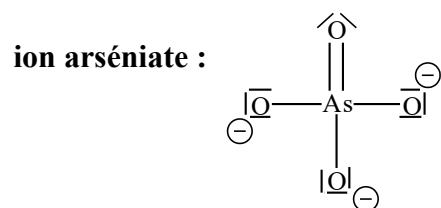
$\text{AsBr}_5$  est une molécule **apolaire**.

**Q8.**

nombre d'électrons de valence :  $5 + 3 \times 6 + 3 = 26$  (13 doublets)



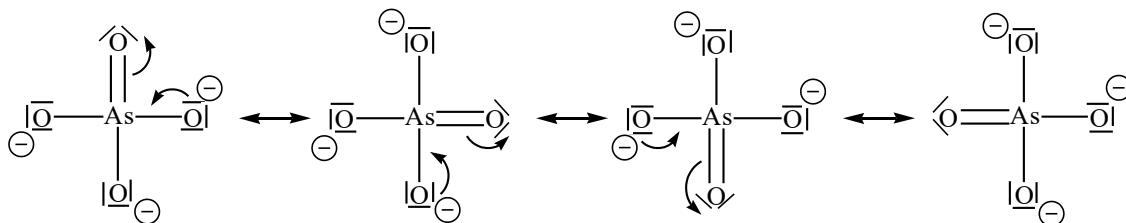
nombre d'électrons de valence :  $5 + 4 \times 6 + 3 = 32$  (16 doublets)



**Q9.**

Dans  $\text{AsO}_3^{3-}$ , les trois liaisons AsO sont identiques d'après la formule de Lewis. Ce sont des liaisons simples.

Dans  $\text{AsO}_4^{3-}$ , l'existence de quatre formes mésomères justifie que les quatre liaisons AsO sont identiques. Elles ont  $\frac{3}{4}$  de caractère simple liaison pour  $\frac{1}{4}$  de caractère double liaison.



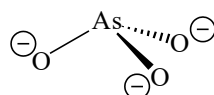
Or plus une liaison est multiple, plus elle est courte.

**Donc les quatre liaisons de  $\text{AsO}_4^{3-}$  sont plus courtes que les trois liaisons de  $\text{AsO}_3^{3-}$ .**

**Q10.**

$\text{AsO}_3^{3-}$  est de la forme  $\text{AX}_3\text{E}_1$

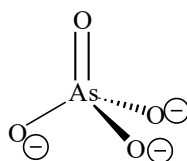
représentation spatiale de l'ion arsénite :



soit une géométrie **pyramide trigonale**.

$\text{AsO}_4^{3-}$  est de la forme  $\text{AX}_4\text{E}_0$

représentation spatiale de l'ion arséniate :



soit une géométrie **tétraédrique**.

$\text{AsO}_3^{3-}$  ( $\text{AX}_3\text{E}_1$ ) est une déformation de la structure  $\text{AX}_4\text{E}_0$ , tous les angles de liaisons sont égaux et valent moins de  $109,5^\circ$  à cause de la répulsion du doublet non liant porté par l'arsenic.

$\text{AsO}_4^{3-}$  possède une structure régulière à cause de ses quatre formes mésomères, tous les angles de liaisons sont égaux et valent  $109,5^\circ$ .

Angles de liaison de  $\text{AsO}_3^{3-}$  : **tous identiques et inférieurs à  $109,5^\circ$ .**

Angles de liaison de  $\text{AsO}_4^{3-}$  : **tous identiques et égaux à  $109,5^\circ$  ;**

**Q11.**

Na ( $Z = 11$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

il forme  $\text{Na}^+$  pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$\text{Na}_x(\text{AsO}_3)_y$  étant neutre, on obtient  $(+1).x + (-3).y = 0$  soit  $x=3$  et  $y=1$ .

Ca ( $Z = 20$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

il forme  $\text{Ca}^{2+}$  pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$\text{Ca}_x(\text{AsO}_3)_y$  étant neutre, on obtient  $(+2).x + (-3).y = 0$  soit  $x=3$  et  $y=2$ .

Al ( $Z = 13$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

il forme  $\text{Al}^{3+}$  pour adopter la configuration d'un gaz rare.

$\text{Al}_x(\text{AsO}_3)_y$  étant neutre, on obtient  $(+3).x + (-3).y = 0$  soit  $x=1$  et  $y=1$ .

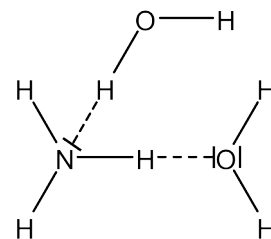
On obtient donc  **$\text{Na}_3(\text{AsO}_3)$  ;  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$  ;  $\text{Al}(\text{AsO}_3)$ .**

**Q12.**

N est suffisamment électronégatif pour :

- d'une part réaliser une liaisons H entre N et H–O de l'eau ;
- d'autre part réaliser une liaisons H entre N–H et O de l'eau.

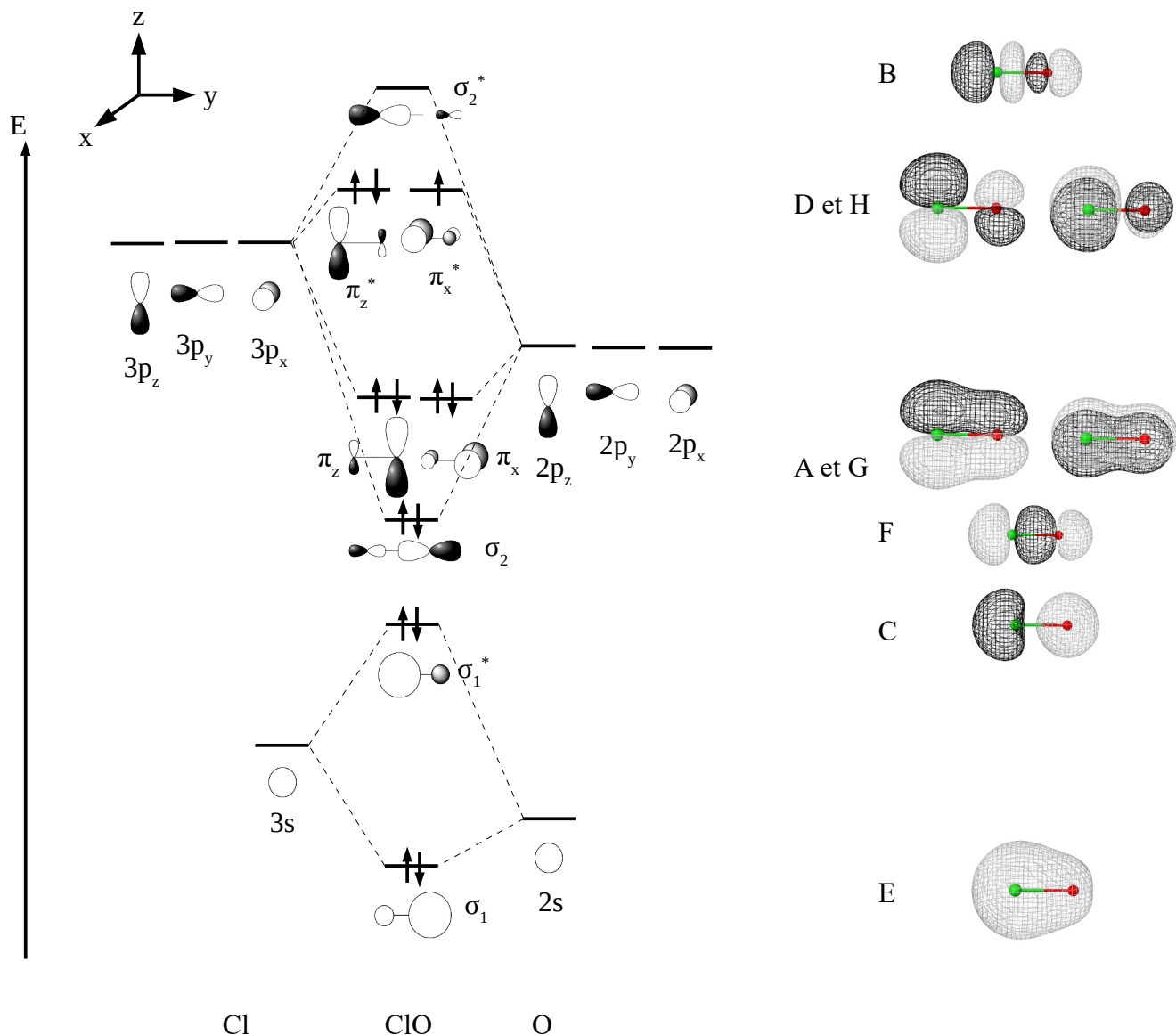
AsH<sub>3</sub> ne peut réaliser de liaisons H avec l'eau, As n'étant pas suffisamment électronégatif.



**Les liaisons intermoléculaire NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O sont fortes, NH<sub>3</sub> est soluble dans l'eau. AsH<sub>3</sub> l'est beaucoup moins car les interactions AsH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O de type Van der Waals sont faibles.**



**Q6.**



**Q7.**

Voir le diagramme précédent.

On peut remarquer que la forme de certaines orbitales moléculaires ne sont pas celle prédite, par exemple  $\sigma_1/E$ ,  $\pi_z/A$  ou  $\pi_x/G$ .

**On peut expliquer cela par le fait qu'on combine des orbitales atomiques qui ne sont pas sur la même couche. Les orbitales atomiques de Cl ( $n = 3$ ) sont plus grosses que celles de O ( $n = 2$ ). Donc pour la  $\sigma_1$  par exemple, la contribution de la 2s(O) est plus importante que celle de la 3s(Cl) mais la 2s(O) est plus petite que la 3s(Cl).**

**Q8.**

énergies :  $-39,8$  ;  $-35,4$  ;  $-18,0$  ;  $-14,4$  ;  $-14,4$  ;  $-12,0$  ;  $-12,0$  ;  $-0,91$

Il y a bien 3 niveaux séparés puis 2 couples de niveaux dégénérés et enfin un niveau seul comme sur le diagramme.

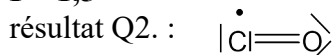
**L'OM  $\sigma_2$  est plus stable que les OM  $\pi_x$  et  $\pi_z$ , ce qui confirme l'hypothèse de « non corrélation ».**

**Q9.**

On réalise le remplissage des niveaux d'énergies avec 13 électrons.

$$I = (n-n^*)/2 = (8-5)/2$$

$$I = 1,5$$

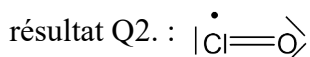


**La forme mésomère de plus fort poids présente une liaison double. Les deux modèles ne sont pas en accord.**

Cela serait en accord avec un **poids équivalent des deux formes mésomères**. La liaison ClO serait intermédiaire entre une liaison double et une liaison simple.

**Q10.**

L'électron célibataire est sur une OM  $\pi^*$ . Cette OM est **plus développée sur l'atome de chlore**.

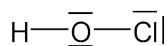


La forme mésomère de plus fort poids présente l'électron célibataire sur le chlore.

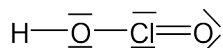
**Les deux modèles sont en accord.**

**Q11.**

nombre d'électrons de valence :  $1 + 6 + 7 = 14$



nombre d'électrons de valence :  $1 + 2 \times 6 + 7 = 20$



**Q12.**

Une liaison simple est plus courte qu'une liaison double.

HOCl présente une liaison simple (169 pm) ; HClO<sub>2</sub> présente une liaison simple (169 pm) et une liaison double plus courte (147 pm).

**La longueur de liaison dans ClO (160 pm) est intermédiaire entre la simple et la double ce qui est cohérent avec l'indice de liaison  $I = 1,5$  calculé.**

### Correction Problème n°3 : Suivi cinétique d'une réaction par lévitation magnétique (G2E 2017)

#### Q1.

**Principe de stabilité :** Les électrons occupent les niveaux d'énergie par énergie croissante. L'ordre des niveaux peut être donné par la **règle de Klechkowsky** : l'énergie est une fonction croissante de  $n+l$  et à  $n+l$  identiques fonction croissante de  $n$ .

**Principe de Pauli :** deux électrons ne peuvent pas avoir les quatre mêmes nombres quantiques ( $n, \ell, m_\ell, m_s$ ) dans une entité (atome ou ion).

**Règle de Hund :** les électrons occupent des niveaux d'énergie dégénérés de manière à avoir un spin total maximal.

#### Q2.

$Gd^{3+}$  a pour configuration électronique  $[Xe] 6s^0 4f^7$ .

Donc l'atome Gd a pour configuration  $[Xe] 6s^2 4f^8$ .

Le gadolinium est donc sur la 6<sup>e</sup> ligne et **dans le bloc f** (8<sup>e</sup> colonne).

#### Q3.

D'après la règle de Hund, le remplissage  $4f^7$  s'effectue ainsi :



$Gd^{3+}$  possède donc **7 électrons célibataires**.

#### Q4.

La technique de lévitation magnétique présentée au document 1 nécessite des espèces les plus sensibles possible au champ magnétique, ayant donc **le plus grand nombre possible d'électrons célibataires**.

À l'aide de la règle de Hund, on voit qu'un élément du bloc s ne présente au plus qu'un électron célibataire ( $s^1$ ), 3 pour le bloc p ( $p^3$ ), 5 pour le bloc d ( $d^5$ ). **Pour maximiser le nombre d'électrons célibataires, on a donc intérêt à utiliser  $Gd^{3+}$  qui en présente le nombre maximal possible.**

#### Q5.

- Le document 2 montre que la **hauteur de lévitation diminue avec le temps**. Cela est bien cohérent avec l'évolution de la réaction R1, qui « rallonge » la chaîne carbonée greffée sur le polymère. **Les billes étant de plus en plus lourdes et donc denses, elles montent moins haut.**
- On observe même que la **hauteur tend vers une limite**, correspondant à un **état d'équilibre chimique pour la réaction R1**, atteint à 60 min.

#### Q6.

d'après l'énoncé, on a  $v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$

on introduit 0,216 mmol de A et 1,75 mmol de B, soit 8 fois plus.

**B est en excès devant A, donc on réalise une dégénérescence de l'ordre sur B.**

**On considère que  $[B](t) \approx cte = [B]_0$ .**

$$v = k \cdot [B]_0^\beta \cdot [A]^\alpha$$

$$\text{soit } v = k_{app} \cdot [A]^\alpha \text{ avec } k_{app} = k \cdot [B]_0^\beta$$

**Q7.**

Avec la suivi de  $\ln[A]$  en fonction du temps, il est possible d'**obtenir l'ordre partiel  $\alpha$** .

Supposons un ordre 1.

$$v = k_{app} \cdot [A]$$

$$v = -d[A]/dt$$

$$-d[A]/dt = k_{app} \cdot [A]$$

$$d[A]/[A] = -k_{app} \cdot dt$$

Par intégration entre  $(t=0, [A]_0)$  et  $(t, [A])$ , on obtient :

$$\ln([A]/[A]_0) = -k_{app} \cdot t$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_{app} \cdot t$$

**On remarque qu'à température fixée, le tracé de  $\ln[A]$  en fonction de  $t$  donne bien des droites. L'ordre supposé est donc validé,  $\alpha = 1$ .**

Le coefficient directeur des droites vaut  $-k_{app}$ .

On estime graphiquement, le plus soigneusement possible la pente en prenant les coordonnées de deux points extrêmes du segment.

point 1 : (5 min ; -0,4) ; point 2 (40 min ; -4,0)

$$-k_{app} = ((-4) - (-0,4))/(40 - 5) = -0,10$$

**à 280 K,  $k_{app} = 0,10 \text{ min}^{-1}$**

**Q8.**

On procède de la même manière à chaque température :

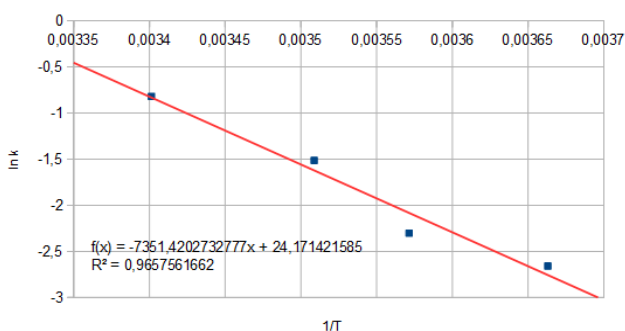
T (K)	273	280	285	294
Point 1	(10 min ; -0,5)	(5 min ; -0,4)	(2 min ; -0,3)	(1min ; -0,4)
Point 2	(40 min ; -2,6)	(40 min ; -4,0)	(15 min ; -3,2)	(8 min ; -3,5)
$k_{app} (\text{min}^{-1})$	0,070	0,10	0,22	0,44

Loi d'Arrhénius :  $k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

On trace  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ .

La pente de la droite vaut  $-E_a/R$ .



- Les points sont globalement alignés, le modèle est validé même si le coefficient de corrélation n'est pas très bon. Ceci est la conséquence de la détermination graphique des pentes à chaque température qui n'est pas très précise.
- On remarque que les linéarisations affectées à chaque températures sont elles-mêmes entachées d'incertitudes.

$$-E_a/R = -7351$$

**soit  $E_a = 61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$**

### Correction Problème n°4 : Décomposition de l'ozone atmosphérique (ENSTIM 2003)

#### Q1.

Un intermédiaire est une espèce qui **n'apparaît pas dans le bilan macroscopique** (ce n'est ni un réactif, ni un produit). Il est **créé puis consommé au cours du mécanisme**. C'est une espèce **isolable** (stable) mais **très réactive**.

Dans le mécanisme proposé, **O est un intermédiaire réactionnel**.

#### Q2.

$$v = -1/2 \frac{d[O_3]}{dt}$$

$$\text{D'après le mécanisme, } -\frac{d[O_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 \quad (1)$$

$$\text{AEQS à O : } \frac{d[O]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \quad (2)$$

$$(1)-(2) \text{ donne } -\frac{d[O_3]}{dt} = 2 \cdot v_2$$

$$\text{on a alors } v = v_2 = k_2 \cdot [O_3] \cdot [O]$$

$$(2) \text{ donne } k_1 \cdot [O_3] - k_{-1} \cdot [O_2] \cdot [O] - k_2 \cdot [O_3] \cdot [O] = 0$$

$$\text{soit } [O] = \frac{k_1 \cdot [O_3]}{(k_{-1} \cdot [O_2] + k_2 \cdot [O_3])}$$

$$\text{On obtient } v = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]}$$

#### Q3.

La vitesse ne s'écrit pas comme une fonction de concentrations élevées à des puissances.

**La réaction n'admet pas d'ordre.**

En revanche, initialement  $[O_2]_0 = 0$ , la vitesse initiale s'exprime alors, après simplifications, selon :

$$v_0 = k_1 [O_3]_0$$

**La réaction admet un ordre initial : ordre 1 pour  $O_3$ .**

#### Q4.

**Plus il se forme du dioxygène et plus la vitesse diminue** car  $[O_2]$  intervient au dénominateur.

$O_2$  est donc un inhibiteur de sa propre formation.

#### Q5.

**phase d'initiation : (1)**

**phase de propagation : (2) et (3)**

**phase de rupture : (4)**

**Le produit majeur est  $O_2$  (formé lors de la phase de propagation).**

**Le produit mineur est ClO (formé lors de la phase d'initiation).**

**Les porteurs de chaînes sont ClO<sub>2</sub> et ClO<sub>3</sub>.**

**Le bilan principal (donné par la phase de propagation) est  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$**

**Q6.**

$$v = -d[O_3]/dt = v_1 + v_2 + v_3 \quad (1)$$

$$\text{AEQS à } ClO_2 : d[ClO_2]/dt = 0 = v_1 - v_2 + v_3 \quad (2)$$

$$\text{AEQS à } ClO_3 : d[ClO_3]/dt = 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 \quad (3)$$

$$(2) + (3) \text{ donne } v_1 = 2v_4$$

$$v_1 = 2v_4 \text{ donne } k_1[Cl_2][O_3] = 2k_4[ClO_3]^2$$

$$[ClO_3] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [O_3]^{\frac{1}{2}}$$

$$(1) - (2) \text{ donne } v = 2v_2$$

$$\text{avec (2), } v = 2(v_1 + v_3)$$

$$v = 2k_1[Cl_2][O_3] + 2k_3[ClO_3][O_3]$$

en réinjectant l'expression de  $[ClO_3]$ , on obtient la relation :

$$v = 2 \cdot k_1 \cdot [Cl_2] \cdot [O_3] + k_3 \cdot \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} \cdot [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [O_3]^{\frac{3}{2}}$$

Elle correspond à la forme demandée avec :

$$a = 1, b = 1, c = 1/2 \text{ et } d = 3/2$$

$$A = 2 \cdot k_1 \text{ et } B = k_3 \cdot (2k_1/k_4)^{1/2}$$

**Q7.**

Le dichlore  $Cl_2$  joue le rôle de catalyseur car :

- il est **consommé** (étape 1) puis **régénéré** (étape 4) ;
- il intervient dans la loi de vitesse, la vitesse **augmente quand la concentration du catalyseur augmente**.

**Q8.**

Le porteur de chaîne qui apparaît dans la phase d'initiation est  $ClO_2$ .

$$L = v_2/v_1$$

$$\text{or } v_2 = v/2$$

$$L = \frac{k_1[Cl_2] \cdot [O_3] + k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \cdot [Cl_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [O_3]^{\frac{3}{2}}}{k_1[Cl_2] \cdot [O_3]}$$

$$L = 1 + k_3 \cdot \sqrt{\frac{1}{2k_1k_4}} \frac{[O_3]^{1/2}}{[Cl_2]^{1/2}}$$

Plus  $Cl_2$  est présent et plus la longueur de chaîne est faible.

**Donc plus  $Cl_2$  est présent et moins la décomposition de l'ozone selon le bilan principal est importante.**

Ce mécanisme est donc valable pour de faibles concentrations en  $Cl_2$ .

**Q9.**

Si L est grande alors  $1 \ll k_3 \cdot \sqrt{\frac{1}{2 k_1 k_4} [\text{O}_3]^{1/2}}$ ,

il en découle  $k_1 [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \ll k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{2 k_4}} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2}$ .

La vitesse peut alors s'écrire :  $v = k_3 \cdot \sqrt{\frac{2 k_1}{k_4}} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2}$

**Q10.**

On a  $v = k \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2}$  avec  $k = k_3 \cdot \sqrt{\frac{2 k_1}{k_4}}$ .

Chaque acte élémentaire suit la loi d'Arrhénius :  $k_i = A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT)$ .

On obtient donc  $k = A_3 \cdot \sqrt{\frac{2 A_1}{A_4}} \exp\left(-\frac{0,5 E_{a1} + E_{a3} - 0,5 E_{a4}}{RT}\right)$ .

**k peut alors s'écrire sous la forme  $A \cdot \exp(-E_a/RT)$  donc la réaction globale obéit à la loi d'Arrhénius**

avec  $A = A_3 \cdot \sqrt{\frac{2 A_1}{A_4}}$  et  $E_a = 0,5 \cdot E_{a1} + E_{a3} - 0,5 \cdot E_{a4}$

**Correction Problème n°5 : Extraction de l'eugénole des clous de girofle (CAPES externe de Sciences physiques et chimiques 2017)**

**Q1.**

On note l'eugénole E.

$T_{\text{éb}}(\text{E}) > T_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O})$  donc **B est l'eugénole et A l'eau.**

**I : 2 phases liquides, une phase  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  pure et une phase  $\text{E}_{(\text{l})}$  pur.**

**II : 1 phase liquide  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  pure et 1 phase gazeuse  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{E}_{(\text{g})}$**

**III : 1 phase liquide  $\text{E}_{(\text{l})}$  pure et 1 phase gazeuse  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{E}_{(\text{g})}$**

**IV : 1 phase gazeuse  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{E}_{(\text{g})}$**

**Q2.**

H : **hétéroazéotrope**

AHB est la **courbe de rosée.**

**Q3.**

On a  $x_{\text{eugénole}} < x_{\text{H}}$ .

**En a : apparition de la première bulle de vapeur de composition  $x_{\text{H}}$  en eugénole.**

**En b : fin de la vaporisation de l'eugénole**

**En c : fin de la vaporisation de l'eau**

Entre (a) et (b) :

Nombre de paramètres intensifs :  $X = 6$  ( $T, P, x(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}), x(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}), x(\text{E}_{(\text{l})}), x(\text{E}_{(\text{g})})$ )

Nombre de relations entre ces paramètres intensifs :  $Y = 5$

3 phases :  $x(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1$  ;  $x(\text{E}_{(\text{l})}) = 1$  ;  $x(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + x(\text{E}_{(\text{g})}) = 1$

2 équilibres qui donnent 2 lois d'action des masses  $Q = K^\circ$

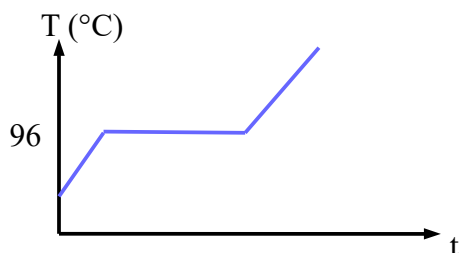
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  et  $\text{E}_{(\text{l})} = \text{E}_{(\text{g})}$

$\nu = 6 - 5 = 1$

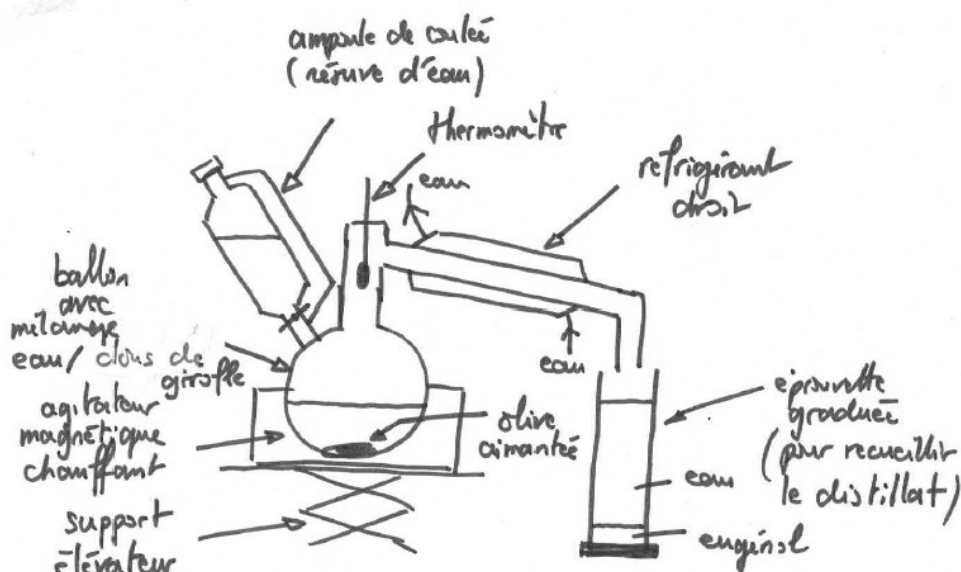
**La variance vaut 1, P étant fixée alors T est imposée d'où le palier.**

**Q4.**

Pour  $x_{\text{eugénole}} = x_{\text{H}}$  : le changement d'état au lieu à température constante



**Q5.**  
Schéma légendé



**Q6.**  
Le distillat contient de l'eau et de l'eugénol, liquides non miscibles.  
L'eugénol est plus dense que l'eau, c'est donc la phase inférieure.

**Les densités étant très proches, on observe une émulsion (gouttelettes d'eugénol dans l'eau liquide) ce qui est responsable de l'aspect laiteux.**

**Q7.**  
On considère :

- que l'huile essentielle est constituée exclusivement d'eugénol ;
- que la miscibilité eau/eugénol est nulle ;
- que la vapeur s'échappant du ballon puis condensée dans l'éprouvette a la composition de l'hétéroazéotrope tout au long de la distillation.
- que comme la composition de l'hétéroazéotrope est très faible en eugénol, le volume d'eugénol récupéré est négligeable devant celui de l'eau.

$$V_{\text{distillat}} = V_{\text{eau}} + V_{\text{eugénol}} \approx V_{\text{eau}}$$

$$n_{\text{eau}} = \rho_{\text{eau}} V_{\text{eau}} / M_{\text{eau}}$$

$$n_{\text{eau}} = 1 \text{ (g} \cdot \text{mL}^{-1}) \times 50 \text{ (mL)} / 18 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$n_{\text{eau}} = 2,78 \text{ mol}$$

$$X_H = n_{\text{eugénol}} / (n_{\text{eugénol}} + n_{\text{eau}}) \approx n_{\text{eugénol}} / n_{\text{eau}}$$

$$n_{\text{eugénol}} = X_H \times n_{\text{eau}}$$

$$n_{\text{eugénol}} = 0,002 \times 2,78 = 5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$V_{\text{eugénol}} = n_{\text{eugénol}} M_{\text{eugénol}} / \rho_{\text{eugénol}} = 5,56 \cdot 10^{-3} \times 164 / 1,07$$

$$V_{\text{eugénol}} = \mathbf{0,85 \text{ mL}}$$

On vérifie bien  $V_{\text{eugénol}} (0,85 \text{ mL}) \ll V_{\text{eau}} (50 \text{ mL})$  et  $n_{\text{eugénol}} (5,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol}) \ll n_{\text{eau}} (2,78 \text{ mol})$ .