

La réaction est-elle endo ou exothermique ? *exothermique*

Justifier :  $\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$  chaleur reçue  $< 0 \Rightarrow$  chaleur dégagée

Était-ce prévisible ? *oui car c'est 1 combustion*

Donner le signe de  $\Delta_r S^\circ$  :  $< 0$

Justifier : *01 ppm de 3,5 à 3 molécules gazeuses  $\Rightarrow$  désordre  $\downarrow$*

2- Donner l'identité thermodynamique associée à G

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

3- Donner l'expression du potentiel chimique d'un mélange en phase condensé. Définir chaque terme et préciser l'ES.

$$\mu_{i, \text{cd}}(T, P, x_i) = \underbrace{\mu_{i, \text{cd}}^\circ(T)}_{\text{potentiel } \mu \text{ standard}} + \int_{p^\circ}^P \underbrace{V_{m,i}^\infty}_{\text{volume molaire de } i \text{ pur}} dp + RT \ln x_i$$

*prod molaire de i*

ES :  $P = p^\circ$ ,  $T$  considérée, de l'état physique considérée, pur

4- Donner 4 expressions de  $\Delta_r G$ .

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta_r G = RT \ln Q/K$$

$$\Delta_r G = -T \frac{dS_{\text{cree}}}{d\xi}$$

5- Définition de la constante d'équilibre  $K^\circ$ .

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

NOM :

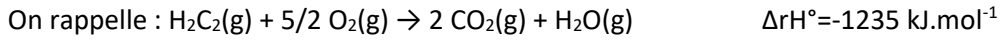
0.5

6- Application : de quel(s) paramètre(s) dépend  $K^\circ$ ?

que de T

12

7- Comment choisir la température pour optimiser l'équilibre de la question 1 ? justifier.



$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0 \Rightarrow K \downarrow \text{ qd } T \uparrow$$

$$\Rightarrow \text{si } T \uparrow \quad K_F < K_I = Q_I = Q_F$$

$$\Rightarrow \Delta_r G_F = RT \ln \frac{Q_F}{K_F} > 0 \Rightarrow dG < 0 \Rightarrow \text{evolué de le}$$

pas in dia d

$\Rightarrow$  il faut  $\downarrow T$

8- Comment choisir la pression pour optimiser l'équilibre de la question 1 ? justifier.

$$Q = \frac{m(\text{CO}_2)^2 m(\text{H}_2\text{O}) m_{\text{TOT}}^{6/2} p^{0/2}}{m(\text{H}_2\text{C}_2) m(\text{O}_2)^{5/2} p^{1/2}}$$

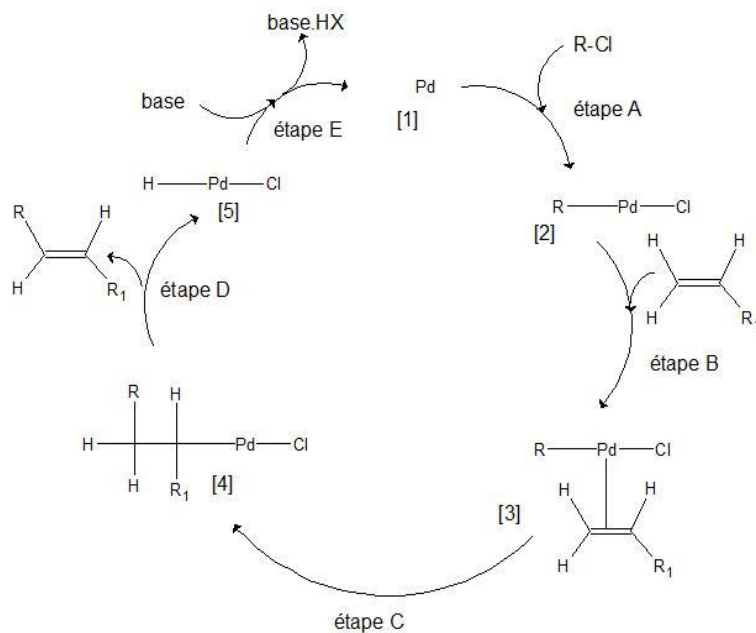
12

$$\text{donc si } P \uparrow \quad Q \downarrow \Rightarrow Q_F < Q_I = K_I = K_F$$

$$\Delta_r G_F = RT \ln \frac{Q_F}{K_F} < 0 \Rightarrow dG > 0 \Rightarrow \text{evolué de le pas} \rightarrow$$

$\Rightarrow$  il faut  $\uparrow P$

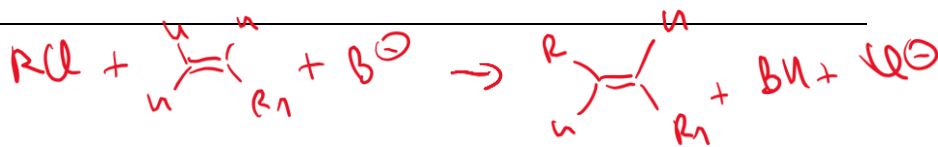
On étudie le cycle suivant



NOM :

/0.5

9- Donner le bilan



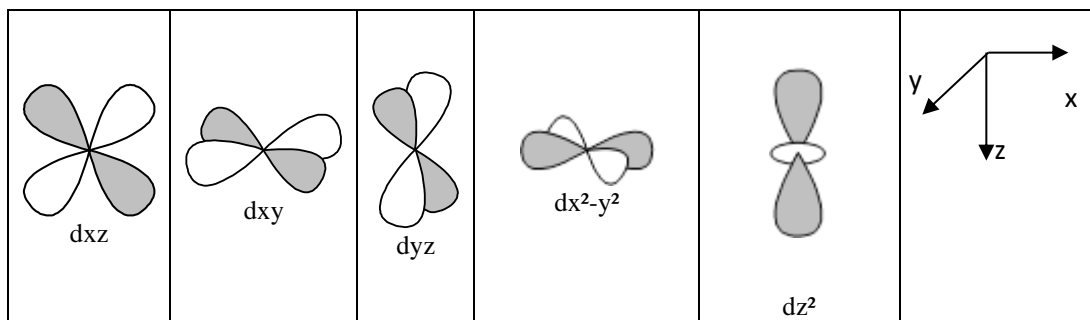
10- Indiquer la nature de chaque étape :

/2.5

- [1] → [2] AO
- [2] → [3] CWR
- [3] → [4] joints 1, 2
- [4] → [5] ENR
- [5] → [1] ER + A/B

On considère l'interaction Pd/ alcène (représenté par l'éthène) selon l'axe z.

On donne l'allure des OA d du métal :



On rappelle que le ligand éthène est  $\sigma$ -donneur,  $\pi$ -accepteur.

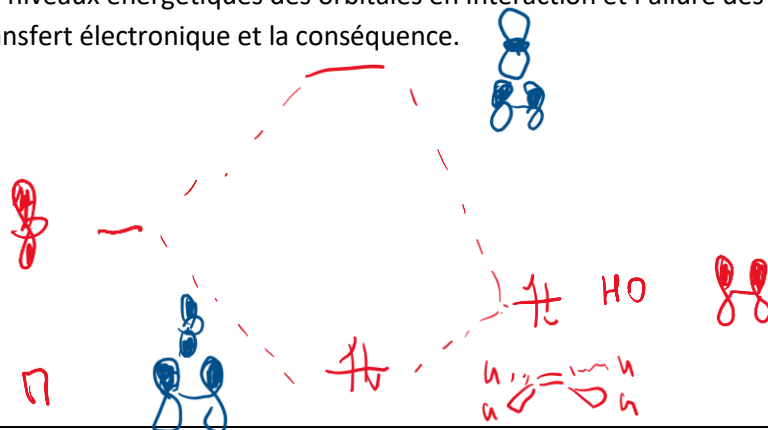
11- Rappelez la signification des termes :

/1

- ligand  $\sigma$ -donneur : peut fournir 1 doublet pour former 1 liaison  $\sigma$  avec le métal
- ligand  $\pi$ -accepteur : peut accepter des  $e^-$  par formation 1 liaison  $\pi$  avec le métal

12- Dessiner l'interaction orbitale métal ligand responsable du caractère  $\sigma$ -donneur : on attend les niveaux énergétiques des orbitales en interaction et l'allure des OM obtenues. Donner le transfert électronique et la conséquence.

/3

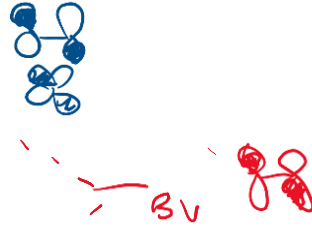


NOM :

transfert  $\pi$ -accepteur :  $\pi \rightarrow d_{z^2}$

Coques : au départ la  $\pi \rightarrow \sigma$   $\Rightarrow$  la donat fragilise la liaison  $\pi \rightarrow \sigma$

13- Mêmes questions pour le caractère  $\pi$ -donneur :



13



transfert  $\pi$ -donneur :  $d_{xz} \rightarrow \pi^* \rightarrow \sigma$

Coques : au départ la  $\pi^* \rightarrow \sigma$   $\Rightarrow$  la rehydrogène fragilise la  $\pi \rightarrow \sigma$ .