

1- Rappeler l'approximation d'Ellingham : énoncé et conditions d'utilisation

 $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r U^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ indépendant de T si :

0,5

1

- La gamme de T raisonnable
- Sans changement d'état d'un des réactifs ou produits

) 0,5

2- Donner l'état standard d'un composé gazeux à 350 K.

- Gaz parfait
- Pur ($y=1$)
- Sous P°
- A T considérée

0,25 / case

1

3- Donner l'équation de la réaction associée à l'énergie de dissociation de la liaison C=O.

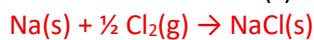


0,5

0.5

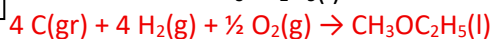
4- Donner l'équation de la réaction associée à la réaction de formation de :

a. NaCl (s)

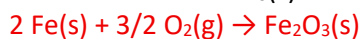


0,5

1.5

b. $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5(\text{l})$ 

0,5

c. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 

0,5

5- Donner la loi de Hess permettant de calculer un $\Delta_r H^\circ$ à partir des $\Delta_f H^\circ_i$. L'appliquer pour la réaction suivante : $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

0,5

$$\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - 2 \times \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)$$

0,5

6- Quel est le signe de $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de la question précédente, justifier.

$$\Delta_r S^\circ > 0 \text{ car le désordre } \nearrow (\sum_i \nu_{i\text{gaz}} = 1 > 0)$$

0,5

0,5

1

7- Que vaut $\Delta_f H^\circ(O_2)$ et pourquoi ?

1

$\Delta_f H^\circ(O_2) = 0$ car O_2 est dans son état standard de référence

8- Donner l'expression de la température de flamme pour une transformation monobare adiabatique. La démonstration est indispensable pour avoir les points.

2.5

La transformation étant monobare adiabatique, on a $\Delta H_{tot} = Q_p = 0 = \Delta H_{chim} + \Delta H_{phys}$

1^{ère} étape : réaction à P et $T = T_I$: $\Delta H_{chim} = \Delta_r H^\circ(T_I) \cdot (\xi_f - \xi_I)$

2^{nde} étape : échauffement des produits formés et des réactifs restants : $\Delta H_{phys} =$

$$\int_{T_I}^{T_F} \sum_{i \text{ restant}} n_{i \text{ restant}} C_{p_{i \text{ restant}}} dT = \sum_{i \text{ restant}} n_{i \text{ restant}} C_{p_{i \text{ restant}}} (T_F - T_I)$$

$$\Rightarrow T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ \cdot (\xi_f - \xi_I)}{\sum_{i \text{ restant}} n_{i \text{ restant}} C_{p_{i \text{ restant}}}}$$

9- On titre les ions chlorure contenus dans une solution de chlorure de sodium ($Na^+ + Cl^-$) par une solution titrante de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) et de concentration C. La réaction est celle de précipitation de AgCl. prévoir l'allure de la courbe de titrage en considérant que le volume de titrant est négligeable devant celui de la solution.

Données :

ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-
λ (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)	5	8	6	7

Pour vous aider :

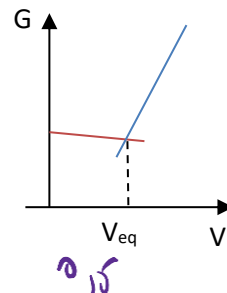
Donner l'équation de la réaction : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

Quels sont les ions spectateurs : Na^+ et NO_3^-

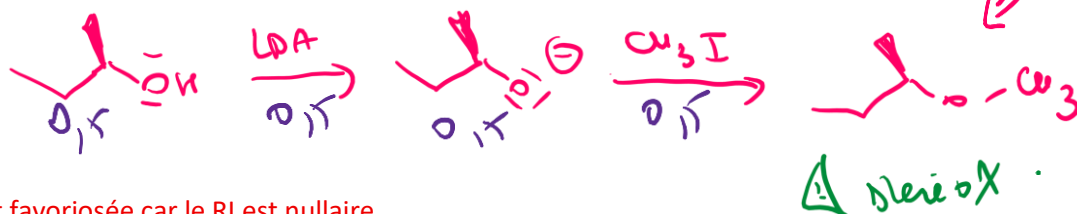
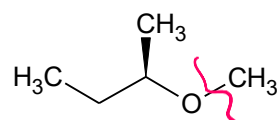
2

ion	Na^+	Cl^-	Ag^+	NO_3^-	Pente de la courbe $G=f(V) \propto$
Evolution avant équivalence ($\nearrow, \searrow, \rightarrow$)	\rightarrow	\searrow	\rightarrow	\nearrow	$\lambda(NO_3^-) - \lambda(Cl^-) = -1$
Evolution après équivalence ($\nearrow, \searrow, \rightarrow$)	\rightarrow	\rightarrow	\nearrow	\nearrow	$\lambda(NO_3^-) - \lambda(Ag^+) = 13$

En déduire l'allure de la courbe de titrage

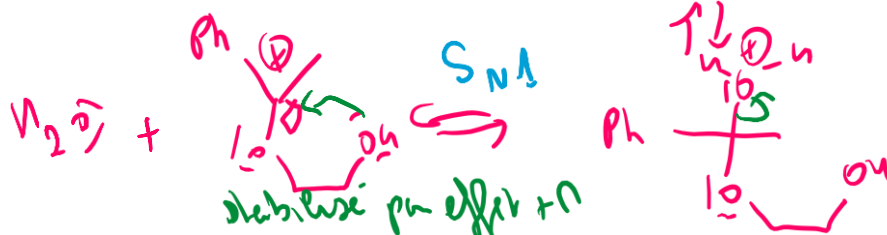
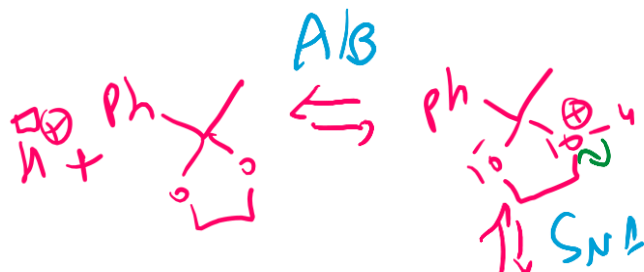
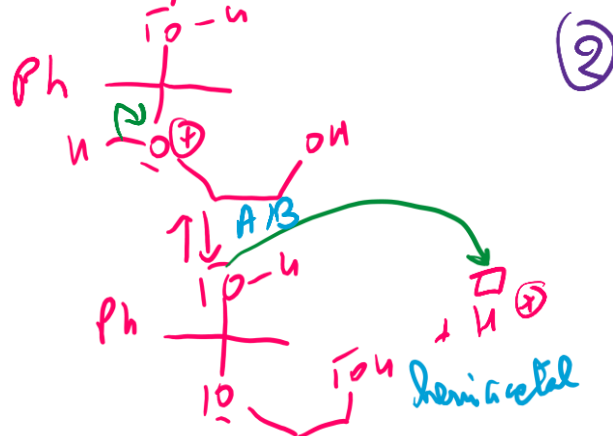
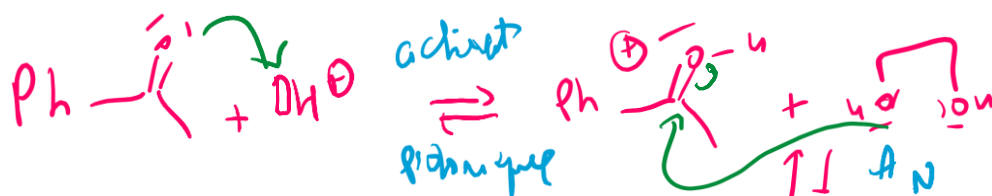
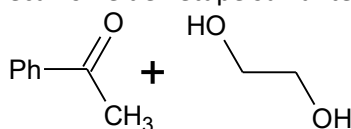


10- Proposer la voie de synthèse la plus efficace du produit suivant, à partir de 2 alcools. Vous devrez proposer des COP pour chaque étape (aucun mécanisme n'est demandé) :



La S_N2 est favorisée car le RI est nul.

11- Donner le produit et le mécanisme de l'étape suivante :



12- Donner 2 méthodes efficaces et économique pour maximiser le rendement de l'étape précédente.

- Placer le diol en excès
- Utiliser un appareil Dean-Stark avec le cyclohexane comme solvant pour faire une distillation hétéroazéotrope pour écarter l'eau du milieu réactionnel.

Ceci permet de rendre $Q < K$ et déplace l'équilibre dans le sens direct.