

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

ΔrH°, ΔrU°, ΔrS° indépendant de T si : ✓

1

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

✓

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

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

✓

1

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

C=O(g) → C(g) + O(g) ✓

0.5

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

a. NaCl (s)

Na(s) + ½ Cl₂(g) → NaCl(s) ✓

1.5

b. CH₃OC₂H₅(l)4 C(gr) + 4 H₂(g) + ½ O₂(g) → CH₃OC₂H₅(l) ✓

1

5- Donner la loi de Hess permettant de calculer un ΔrH° à partir des ΔfH°_i. L'appliquer pour la réaction suivante : 2 H₂O₂(g) = 2 H₂O(g) + O₂(g).

$$\Delta rH^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ_i$$
✓

ΔrH° = 2 × ΔfH°(H₂O) + ΔfH°(O₂) - 2 × ΔfH°(H₂O₂)✓

1

6- Quel est le signe de ΔrS° de la réaction de la question précédente, justifier.

ΔrS° > 0 car le désordre ↗ ($\sum_i v_i g_{i,gaz} = 1 > 0$)✓

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

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

0,5

0,5

1

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

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

0,5 0,5

1^{ère} étape : réaction à P et $T = T_I$: $\Delta H_{\text{chim}} = \Delta_r H^\circ(T_I) \cdot (\xi_F - \xi_I)$. 0,5

2^{nde} étape : échauffement des produits formés et des réactifs restants : $\Delta H_{\text{phys}} = \int_{T_I}^{T_F} \sum_{\text{restants}} n_{\text{restants}} C_p \text{d}T = \sum_{\text{restants}} n_{\text{restants}} C_p (T_F - T_I)$ 0,5

$\Rightarrow T_F = T_I - \frac{\Delta_r H^\circ \cdot (\xi_F - \xi_I)}{\sum_{\text{restants}} n_{\text{restants}} C_p}$ 0,5

- 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^-

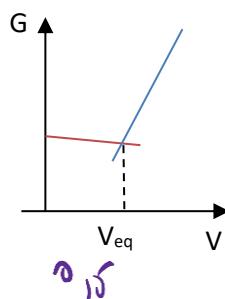
0,5

2

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

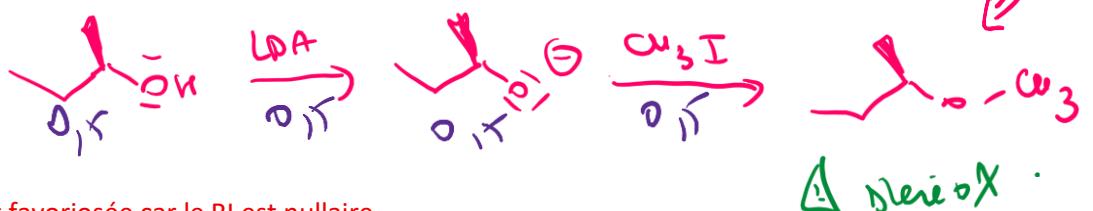
En déduire l'allure de la courbe de titrage

1



- 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) :

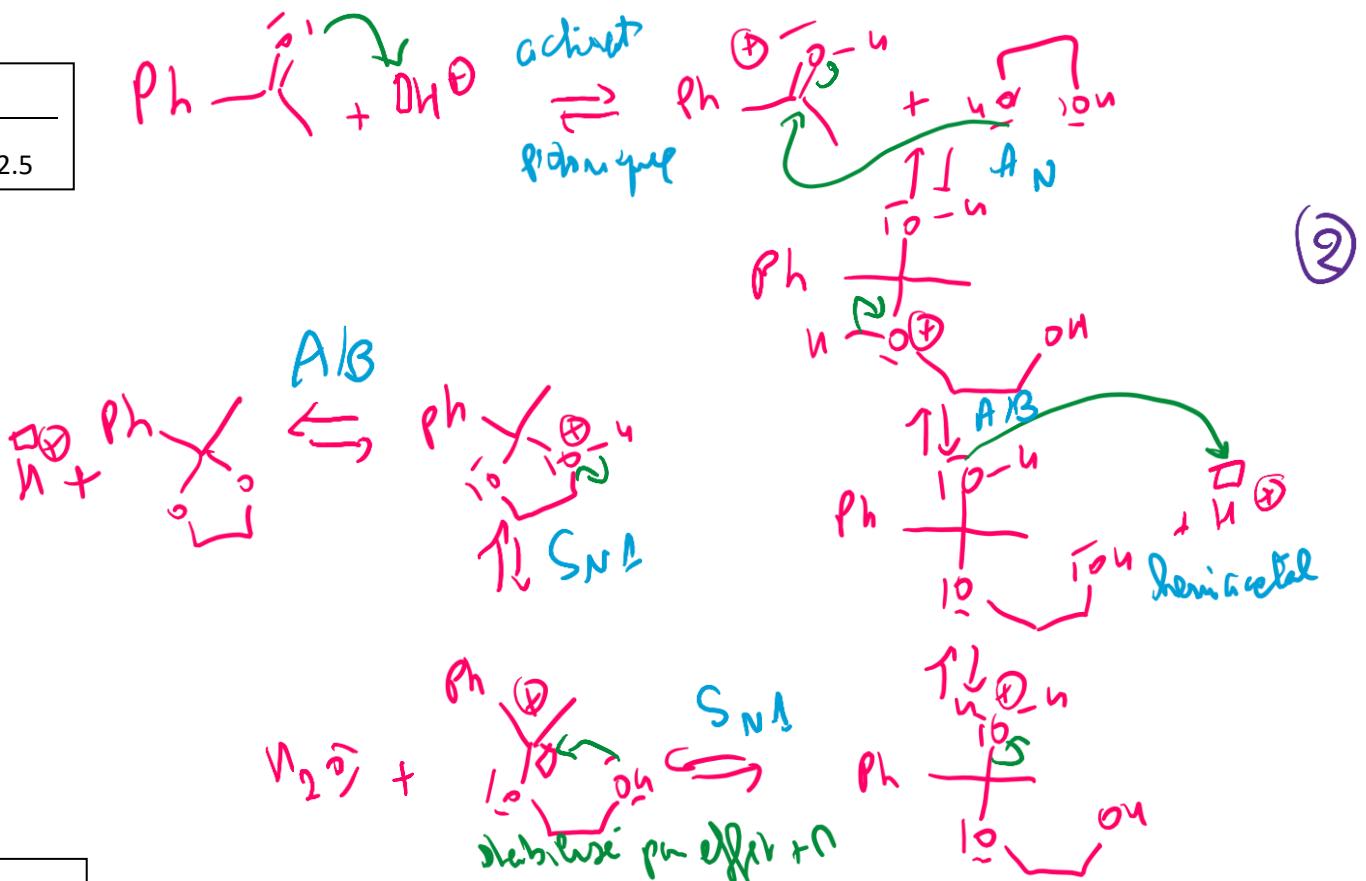
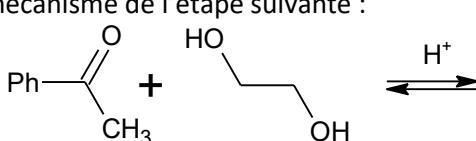
2



La S_N2 est favorisée car le RI est nul.

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

2.5



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

1

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

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