

NOM :

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

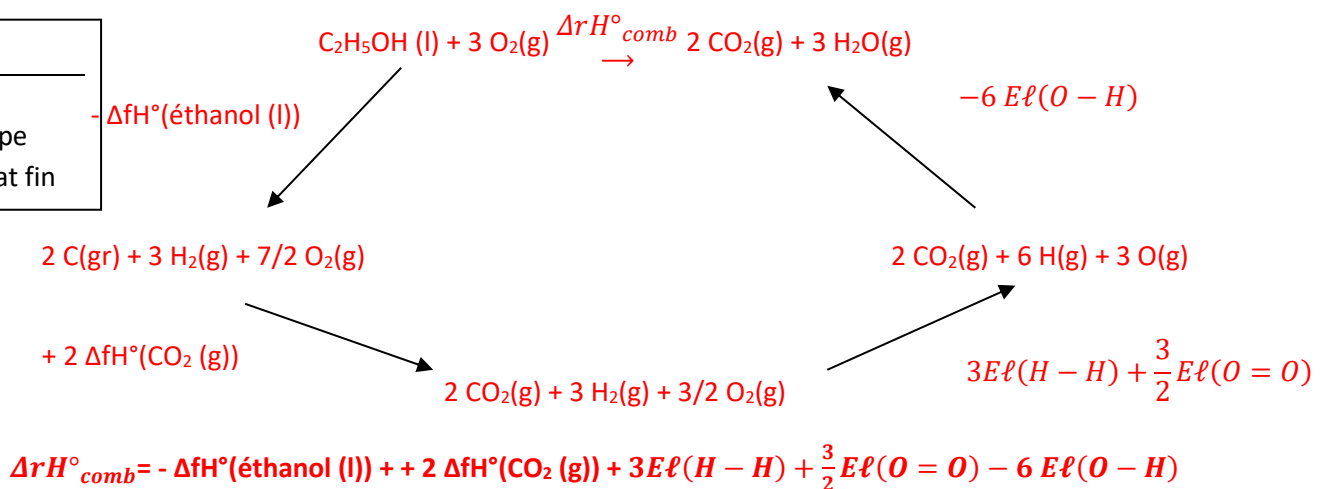
 $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r U^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  indépendant de T si : 0.5

- La gamme de T raisonnable 0.25
- Sans changement d'état d'un des réactifs ou produits 0.25

2- Donner l'équation de la réaction associée à l'énergie de liaison HBr :

 $\text{H-Br(g)} \rightarrow \text{H(g)} + \text{Br(g)}$  0.5 réaction + 0.5 phases3-  $\text{H}_2\text{C}_2(\text{g}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta_r H^\circ = -1235 \text{ kJ.mol}^{-1}$ La réaction est-elle endo ou exothermique ? exothermique 0.5Justifier :  $\Delta_r H^\circ$  est la chaleur reçue par le système, ici elle est  $< 0$ , elle est donc fournie à l'extérieur0.5Était-ce prévisible ? OUI, cette réaction est une réaction de combustion 0.5Donner le signe de  $\Delta_r S^\circ$  :  $\Delta_r S^\circ < 0$  0.5Justifier : on passe de 7/2 molécules de gaz à 3 ( $\sum_i \nu_{igaz} = -\frac{1}{2} < 0$ )  $\Rightarrow$  le désordre diminue 0.54- Déterminer le  $\Delta_r H^\circ_{\text{comb}}$  de la réaction de combustion de l'éthanol liquide, à l'aide des données suivantes :

- Les enthalpies de formation de l'éthanol (l) et  $\text{CO}_2(\text{g})$  notées  $\Delta_f H^\circ(\text{éthanol (l)})$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2 (\text{g}))$
- les énergies de liaison H-H, O=O, et O-H notées  $E\ell(\text{H-H})$ ,  $E\ell(\text{O=O})$  et  $E\ell(\text{O-H})$

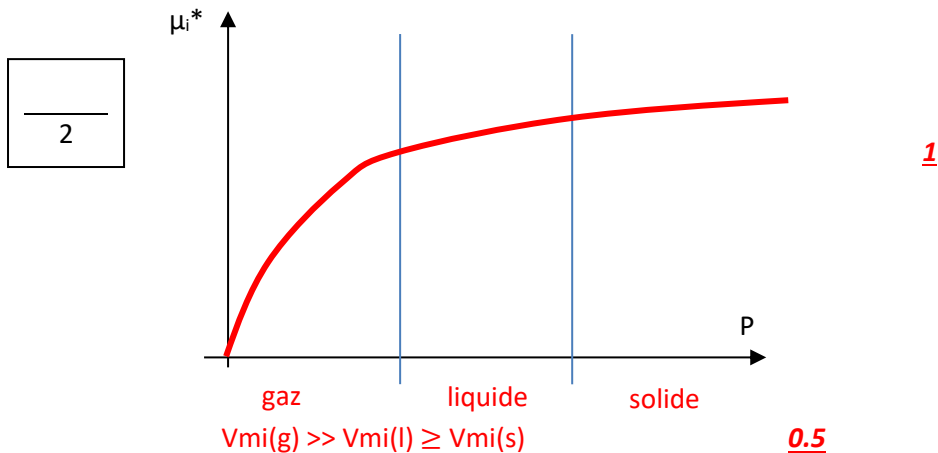


5- Donner l'identité thermodynamique associée à G

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

6-  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V_{mi}$  0.5

Tracer  $\mu_i^* = f(P)$  pour un corps pur :



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

$\mu_i^{\text{ref}}(T, P, x_i, \text{cd}) = \mu_i^{\text{ref}^\circ}(T, \text{cd}) + \int_{P^\circ}^P V_{m,i}^{\text{ref}} dP + RT \times \ln(x_i)$  1

ES : Pur  $x_i=1$ , Dans le même état physique (L ou S), à T, sous  $P = P^\circ$  1

2

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

$\mu_i(T, P, y_i, g) = \mu_i^\circ(T, g) + RT \times \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$  1

ES : Pur  $y_i=1$ , gaz parfait, à T, sous  $P = P^\circ$  1

2

- 9- L'étain (Sn) existe sous deux formes allotropiques, l'étain blanc et l'étain gris. Quelle est la forme la plus stable à 25°C et sous  $P^\circ$ ?

Données à 25°C :  $\mu^\circ(\text{Sn}_{\text{blanc}}) = -7.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\mu^\circ(\text{Sn}_{\text{gris}}) = -5.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'espèce la plus stable est celle de plus petit potentiel chimique. 0.5

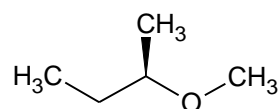
1.5

Or ici chaque constituant est pur dans sa phase condensée, sous  $P^\circ$ , donc  $\mu_i(T, P^\circ, x_i=1) = \mu_i^\circ(T)$  0.5

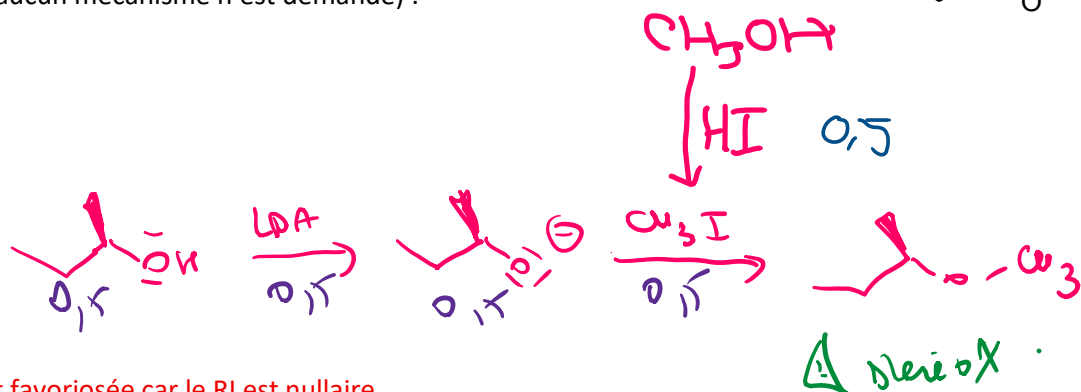
Et  $\mu^\circ(\text{Sn}_{\text{blanc}}) < (\text{Sn}_{\text{gris}}) \Rightarrow \text{Sn}_{\text{blanc}} \text{ est plus stable}$  0.5

NOM :

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) :

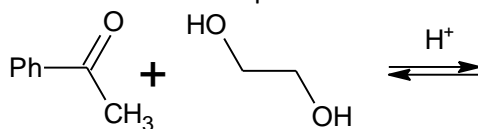


2.5



La  $\text{S}_{\text{N}}2$  est favorisée car le RI est nul.

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



2.5

