

## I. ETUDE DE QUELQUES EQUILIBRES NON IONIQUES

### I.1. Etude qualitative de l'équilibre : $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$

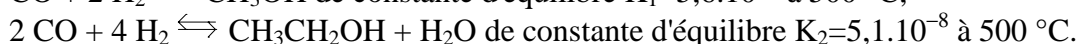
La réaction étudiée est exothermique vers la droite. Le domaine de l'équilibre est compris entre 800 °C et 1200 °C. Un filament de carbone homogène mais de section circulaire variable est chauffé en atmosphère de dihydrogène par le passage d'un courant électrique. L'intensité de ce courant est telle que les parties les plus chaudes du filament sont portées au voisinage de 1200 °C, les plus froides étant au moins à 800 °C.

I.1.1. Quelles sont les parties du filament les plus chaudes, les plus froides ? Justifiez votre réponse.

I.1.2. Quelle forme prendra le filament au bout d'un temps suffisamment long ?

### I.2. Etude d'un système d'équilibres

Le monoxyde de carbone peut réagir avec le dihydrogène en présence d'un catalyseur suivant les deux réactions :



Le système étudié est gazeux.

I.2.1. Quels sont les noms des composés  $CH_3OH$ ,  $CH_3CH_2OH$  ? Quelles sont leurs fonctions chimiques ?

I.2.2. Quelle est la variance de l'ensemble des systèmes étudiés ?

I.2.3. On considère dans cet ensemble, l'équilibre obtenu à partir d'un mélange initial de quantité de matière de une mole de monoxyde de carbone CO et de deux moles de dihydrogène  $H_2$ .

Quelle est la variance du système ? Quelle est sa signification ?

La température est fixée à 500 °C, la pression est de 300 bar. Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont données plus haut. L'équilibre est-il entièrement déterminé par les données précédentes ?

Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

## II. CHIMIE ORGANIQUE

II.1. Quel nom donnez-vous au composé  $C_2H_2Cl_2$  ?

II.2. Quels sont ses isomères ? Les nommer. Y a-t-il stéréoisomérisie ?

II.3. Donner en représentation de Newman, la conformation la plus stable puis la moins stable du 1-chloro-1-phényléthane. Présente-t-il des énantiomères ? Si oui, donner leurs configurations absolues.

II.4. Les réactions de craquage sont radicalaires. Définissez les deux mots soulignés.

II.5. La monochloration du 2-méthylpropane est radicalaire. Quels composés peut-on obtenir ? En quelles proportions peuvent-ils être obtenus ? En réalité, les proportions prévues ne sont pas celles obtenues ; pouvez-vous expliquer pourquoi ?

II.6. On étudie l'addition du bromure d'hydrogène sur le 2-méthylpropène. Quels types de réactions peut-on obtenir ? En donner le (les) mécanisme(s). A quels composés conduisent-elles ?

II.7. L'équation de craquage du (Z) 3-méthylpent-2-ène  $C_6H_{12}$  peut être ainsi schématisée :



Soit  $v_{oi}$  la vitesse initiale de formation du composé  $i$  ( $i=1$  pour  $CH_4$  et  $i=2$  pour  $C_5H_8$ ). Pour une concentration initiale constante  $c_0$  en  $C_6H_{12}$ , on suppose que la vitesse est de la forme  $A \exp(-E_{oi}/RT)$ .

II.7.1. Pouvez-vous justifier la forme supposée pour  $v_{oi}$  ?

II.7.2. Pour  $c_0=0,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , on mesure  $v_{o2}$  en  $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont les suivants :

t (°C)	449,6	464,7	472,7	480,0	501,0	513,8
$10^6 v_o$	3,32	8,25	13,7	18,4	51,3	100

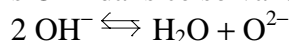
Calculer  $E_{o2}$ . Que représente cette grandeur ?

On donne  $R=8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### III. ETUDE DE QUELQUES EQUILIBRES IONIQUES

III.1. On se propose d'étudier les réactions acide-base ou de précipitation dans un solvant autre que l'eau. Le solvant sera l'eutectique (NaOH,KOH) fondu à 500 K. Le solvant sera totalement ionisé en ions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $OH^-$ . Les activités de ces trois ions valent 1.

On admettra que la dissociation des ions  $OH^-$  dans ce solvant est :



de constante d'équilibre  $K=10^{-11,6}$  à 500 K.

III.1.1. Le solvant est noté ESP, pourquoi ?

III.1.2. Par analogie avec la définition d'un acide et d'une base de Brønsted que l'on rappellera, écrire les réactions d'ionisation d'un acide HA, puis d'une base B dans ce solvant.

III.1.3. Comment peut-on définir la constante d'acidité d'un acide (notée  $K_a$ ) dans ce solvant ?

En supposant que l'ordre de force d'acidité entre  $H_2O$  et  $NH_4^+$  est le même en milieu ESP que dans l'eau, quel sera le comportement de  $NH_4^+$  dans l'ESP ? Quelle sera sa base conjuguée dans ce solvant ?

III.1.4. Pour mesurer l'acidité en milieu aqueux, on utilise le pH. Quelle grandeur analogue notée P' permettra de mesurer l'acidité d'un composé en milieu ESP ? Comment définiriez-vous une solution neutre dans ce solvant ? Quelle sera la valeur de P' pour une telle solution ?

III.2. On note :

$E^\circ_1$  le potentiel normal rédox du couple :  $2 H_2O_{(d)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(d)} + 2 OH^-$ ,

$E^\circ_2$  celui du couple :  $2 M^{2+} + 2 OH^- + 2 e^- \rightleftharpoons H_{2(d)} + 2 MO_{(s)}$ .

Les indices (d) et (s) signifient respectivement dissous dans l'ESP et solide.

III.2.1. Quels sont l'oxydant et le réducteur ? Ecrire la formule de Nernst pour ces deux demi-équations. Calculer le coefficient placé devant le logarithme décimal pour le solvant ESP à 500 K.

III.2.2. Dans le cas où  $M^{2+}$  est l'ion  $Ca^{2+}$ ,  $E_1^\circ - E_2^\circ = 0,31$  V. Déterminer le  $pK_s$  de l'oxyde de calcium CaO. On rappelle que l'oxyde de calcium est solide même dans le solvant considéré.