

**DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE**  
**1<sup>er</sup> SEMESTRE**  
**DUREE 2H**

**PROBLEME : Liaisons chimiques et solvants**

**I –**

1°) L'association d'atomes de brome et de fluor peut conduire aux trois molécules suivantes :

BrF, BrF<sub>3</sub> et BrF<sub>5</sub>

En appliquant le modèle V.S.E.P.R., déterminer pour chaque molécule :

- Le groupe Gillespie
- La géométrie correspondante.

2°) Expliquer, en termes de structures électroniques, pourquoi le composé ClBr<sub>3</sub> (tribromure de chlore) existe alors que la structure FBr<sub>3</sub> n'existe pas réellement.

3°) On considère les chlorures de phosphore suivants : PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>, PCl<sub>5</sub> et PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>

a – Déterminer pour chaque chlorure à l'aide du modèle V.S.E.P.R. :

- Le groupe Gillespie
- La géométrie moléculaire
- Les valeurs des angles Cl P Cl

b – Préciser le caractère polaire correspondant.

**II –**

1°) On considère les trois halogénoformes suivants : CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub> et CHI<sub>3</sub>

a – Déterminer la géométrie du chloroforme CHCl<sub>3</sub>. Dédurre celles de CHBr<sub>3</sub> et CHI<sub>3</sub>.

b – Sachant que  $\mu_{\text{CHCl}_3}$  est de 1,11 Debye, classer ces trois halogénoformes par ordre croissant de moment dipolaire. Justifier votre réponse. (On supposera que la longueur des liaisons C – Cl, C – Br et C – I est la même et on négligera le moment dipolaire de la liaison C – H).

2°) a - On considère à présent les trois tetrahalogénures de carbone suivants :



Sachant que  $\mu_{\text{CCl}_4} = 0$ , quelles sont les forces intermoléculaires de Van der Waals liant les molécules de chacun de ces composés. Justifier votre réponse.

b - Parmi ces trois composés, deux sont à l'état solide et un à l'état liquide (à  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ ). Attribuer à chaque composé son état physique en justifiant votre réponse.

3°) Un composé polaire est-il plus facilement dissout dans  $\text{CHCl}_3$  ou dans  $\text{CCl}_4$  ? Justifier votre réponse.

4°) Expliquer pourquoi le méthanol ( $\text{H}_3\text{C-OH}$ ) est totalement miscible dans l'eau, alors que  $\text{CHCl}_3$  ne l'est que partiellement. Justifier votre réponse en expliquant les interactions mises en jeu.

**Données :**

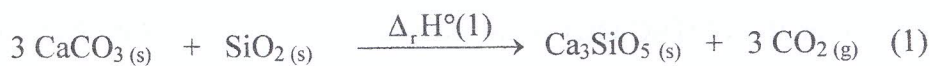
Elément	Cl	Br	I
Electronégativité	3,16	2,96	2,66

Elément	H	C	O	F	P	Cl	Br	I
Z	1	6	8	9	15	17	35	53

## **PROBLEME : Thermodynamique**

Le ciment Portland est fabriqué essentiellement à partir d'un mélange de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et d'argile (constitué de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) chauffé à haute température.

Le constituant principal de ce ciment est le silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (s). Sa synthèse se fait à 1700 K selon la réaction totale suivante (1) :



1°) a – Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ(1)$  de la réaction (1) à  $T = 298 \text{ K}$

b – Déduire l'énergie interne standard  $\Delta_r U^\circ(1)$

2°) a – Enoncer la loi de Kirchhoff pour la réaction (1) (on demande l'équation correspondante).

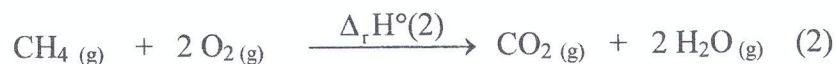
b – Quelle relation doivent vérifier les capacités calorifiques molaires à pression constante ( $C_p$ ) des réactifs et des produits de la réaction (1) pour que  $\Delta_r H^\circ(1)$  soit indépendante de la température ?

3°) A  $T = 1700 \text{ K}$ , on transforme totalement 1 tonne de  $\text{CaCO}_3$  (s).

a – Déterminer l'avancement  $\xi$  de la réaction (1)

b – Déduire la chaleur  $Q_p$  nécessaire pour cette transformation.

4°) Cette énergie a pu être apportée par la combustion totale du méthane  $\text{CH}_4$  (g) selon la réaction suivante (2) :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut :  $\Delta_r H^\circ(2) = -830 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $298 \text{ K}$

a – Déterminer l'enthalpie de la liaison ( $\text{O} = \text{O}$ )

b – On réalise, dans une enceinte adiabatique à  $298 \text{ K}$  et sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , la combustion d'une mole de méthane dans l'air dans les proportions stœchiométriques.

Sachant que la température finale atteinte en fin de réaction (température de flamme) est de 2760 K

i – Quels sont les constituants présents en fin de la réaction (2) ?

ii – Déduire la quantité (en moles) de chaque constituant.

iii – Déduire la composition molaire de l'air (% O<sub>2</sub> et % N<sub>2</sub>).

**Données :**

Corps	CaCO <sub>3(s)</sub>	SiO <sub>2(g)</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5 (s)</sub>	CO <sub>2 (g)</sub>
$\Delta_f H^\circ (\text{Kj.mol}^{-1})$	-1206	-910	-2930	-393

Corps	CH <sub>4 (g)</sub>	O <sub>2(g)</sub>	N <sub>2(g)</sub>	CO <sub>2(g)</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>
$C_P (\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

- Constante des gaz parfaits  $R = 8,32 \text{ j.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Ca = 40
- L'air est supposé composé uniquement d'oxygène (O<sub>2</sub>) et d'azote (N<sub>2</sub>)
- Energies de liaisons  $\Delta_l H^\circ (\text{Kj.mol}^{-1})$



- 1 tonne = 1000 kg