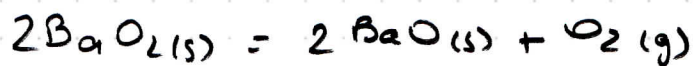


Exercice 3.1



1) À l'équilibre $K = Q = \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}$

$\uparrow$ $\uparrow$
 GrW $\uparrow$ $\uparrow$
 déq de Q

d'enceinte étant initialement vide, $P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2} = P_{\text{fourni}}$.

Avec $P^\circ = 1 \text{ Bar} \Rightarrow K = P \text{ (en Bar)}$.

Analyse du tableau : $T \nearrow \Rightarrow P \nearrow \Leftrightarrow K \nearrow$ ie K fonction croissante de T

$$\text{Or } \frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

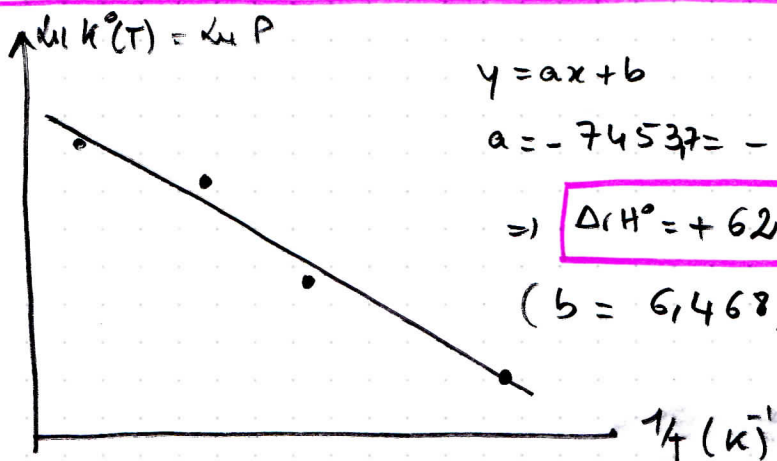
$\Rightarrow \Delta_r H^\circ > 0$ puisque $K(T)$ est une fonction croissante.

La réaction est donc ENDOTHERMIQUE.

2) $\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \ln K(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + c$

$\Rightarrow$ le tracé de $\ln K(T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite de pente $= -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$.

Réalisation du tracé :



$$y = ax + b$$

$$a = -74537 = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = +62,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$(b = 6,468)$$

3) $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

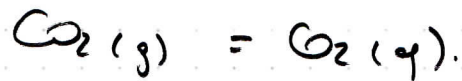
$$\Rightarrow \ln(K^\circ(T)) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \left[\frac{\Delta_r S^\circ}{R} \right]$$

$\Rightarrow$ l'ordonnée à l'origine

$$= \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_r S^\circ}{R} = 6,468 \Rightarrow \Delta_r S^\circ = 53,8 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$$

Exercice 3-2



"pompe à CO_2 " $\Rightarrow$ l'océan aspire $\text{CO}_2(\text{g})$ pour le faire "disparaître", ie le solubiliser.

$\Rightarrow$ "Traduction" de la question : l'équilibre de dissolution est-il + avancé aux pôles (froids) ou à l'équateur (chaud) ?

$\Rightarrow$ étude de l'influence de la température sur cet équilibre :

outil : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$$\text{or } \Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{aq})} - \Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -413,8 - (-393,5)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = -20,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

< 0
exothermique

$\Rightarrow K^\circ(T)$ est une fonction DECROISSANTE de la température

$\Rightarrow$ Si $T \searrow$, $K^\circ(T) \nearrow$.

$\Rightarrow$ les pôles, FROIDS, dissolvent mieux CO_2 que l'équateur.
les pôles sont les zones de "pompe à CO_2 ".

Exercice 3.3

Cet équilibre est réalisé à 2 températures différentes.

$$\boxed{K^{\circ}(T) = Q = \frac{[\varphi\text{COOH}]_{\text{aq}}}{1} = \frac{[\varphi\text{COOH}]_{\text{aq}}}{C_0}}$$

$\uparrow$ GerW $\uparrow$ déf. du Q

de 2 dosages permettent de déterminer la concentration en φCOOH dissous à l'équilibre, et donc $K^{\circ}(T)$, aux 2 températures.

Exploitation des dosages

Relation à l'équivalence : $\frac{m_{\varphi\text{COOH}}}{1} = \frac{m_{\text{OH}^-} \epsilon_g}{1}$

$$\Rightarrow [\varphi\text{COOH}]_{\text{eq}} \times V_{\text{éch}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \cdot V_{\text{ég.}}$$

$$\Rightarrow \boxed{[\varphi\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{0,1 \times V_{\text{ég.}}}{V_{\text{éch}}}}$$

à 2°C : $[\varphi\text{COOH}] = \frac{0,1 \times 5,3}{10} = 0,053 \text{ mol.l}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{K^{\circ}(2^{\circ}\text{C}) = 0,053}$$

à 26°C : $[\varphi\text{COOH}] = \frac{0,1 \times 12,5}{10} = 0,125 \text{ mol.l}^{-1}$

$$\Rightarrow \boxed{K^{\circ}(26^{\circ}\text{C}) = 0,125}$$

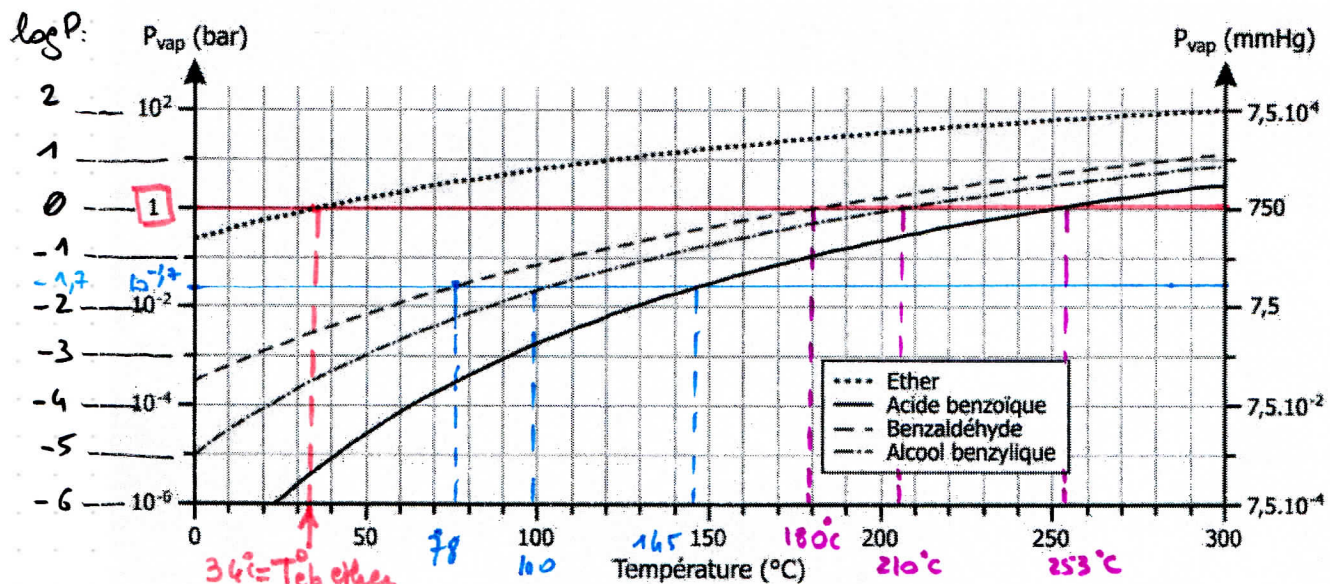
$$\text{On } \frac{d \ln K^{\circ}(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{K^{\circ}(T_1)}{K^{\circ}(T_2)} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = \frac{R \ln K^{\circ}(T_1)/K^{\circ}(T_2)}{(1/T_2 - 1/T_1)}$$

$$\text{AN : } \Delta_r H^{\circ} = \frac{8,314 \cdot \ln(0,125/0,053)}{(\frac{1}{275} - \frac{1}{299})}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta_r H^{\circ} = 24,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

Exercice 3-4



Pression de vapeur saturante de différents composés en fonction de la température

1) le milieu contient de l'éther qui bout sous 1 bar à 34°C
 environ d'après le graphique (intersection de la courbe ... avec $P = 1 \text{ bar}$)
 $\Rightarrow$ On distille d'abord sous 1 Bar pour éliminer l'éther.

2) On relève les intersections de l'horizontale $P = 1 \text{ Bar}$ avec les courbes, ---, -.-.- et / $\Rightarrow$ $T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{COOH} \approx 253^\circ\text{C}$
 $T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{CH}_2\text{OH} \approx 210^\circ\text{C}$
 $T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{CHO} \approx 180^\circ\text{C}$

Ces températures devraient être observées TOUT en HAUT de la colonne de distillation, ce qui est impossible compte tenu de la distance entre la source de chauffage (chauffe ballon, sous le ballon) et la tête de colonne ($\approx 70 \text{ cm}$).

En $\searrow P$, ou $\searrow T_{\text{eb}} \Rightarrow$ intérêt de distiller sous vide.

3) $P = 20 \text{ mbar} = 10^{-1.7} \text{ Bar}$

d'échelle de pression à gauche est une échelle logarithmique.

On lit alors

$T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{CHO} \approx 78^\circ\text{C}$	} Températures acceptables en tête de colonne
$T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{CH}_2\text{OH} \approx 100^\circ\text{C}$	
$T_{\text{eb}} \text{ } \varphi\text{COOH} \approx 145^\circ\text{C}$	

$$4) \quad \varphi_{\text{CH}_2\text{OH liq}} = \varphi_{\text{CH}_2\text{OH g}} \quad \Delta_v H^\circ$$

$$\text{À l'équilibre} \quad K^\circ(T) = \frac{P_{\text{CH}_2\text{OH}} / P^\circ}{1} = P(\text{Bar}).$$

$$\text{loi de Van't Hoff} : \quad \frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_v H^\circ}{RT^2}$$

Intégration entre 2 températures (205° et 93°).

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \downarrow \\ K = P = 1 \text{ Bar} & & P = \frac{12}{760} \text{ Bar} = K \end{array}$$

$$\ln \frac{K^\circ(205)}{K^\circ(93)} = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{93+273} - \frac{1}{205+273} \right).$$

$$\Rightarrow \Delta_v H^\circ = \frac{8,314 \cdot \ln \frac{1}{12/760}}{\left((93+273)^{-1} - (205+273)^{-1} \right)} = 56,242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On intègre alors entre 2 températures (205° et T)

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & & \uparrow \\ K = P = 1 \text{ Bar} & & K = P \end{array}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(205)} = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{205+273} - \frac{1}{T+273} \right).$$

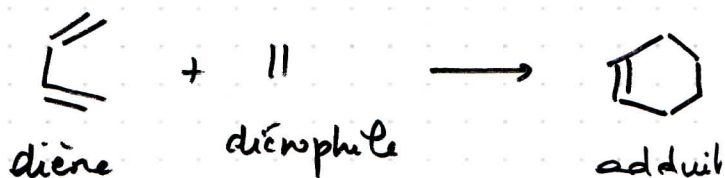
$$\Rightarrow \ln \frac{P}{1} = \frac{\Delta_v H^\circ}{R} \left(\frac{1}{478} - \frac{1}{T+273} \right).$$

$$\Rightarrow P = \exp \left(\frac{56,242 \cdot 10^3}{8,314} \left(478^{-1} - (T+273)^{-1} \right) \right) \text{ en Bar}$$

x 760 en mm Hg.

Exercice 3-5

1)



2)

on rompt 3 liaisons π
on forme 2 liaisons σ et 1 liaison π

Bilan : on rompt 2 liaisons π , on forme 2 liaisons σ

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx 2 E_{C-C, \pi} - 2 E_{C-C, \sigma} \approx 500 - 700$$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ \approx -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{exothermique}).$$

On la relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$

$\Rightarrow K^\circ(T)$ est une fonction
DÉCROISSANTE de la température.

$\Rightarrow$ Chauffer $\searrow K^\circ(T) \Rightarrow$ la réaction sera moins avancée.

3)

$$\Delta_r S^\circ \approx S_{\text{adduit}}^\circ - S_{\text{diérophile}}^\circ - S_{\text{diène}}^\circ = -S_{\text{diène}}^\circ < 0.$$

$\approx -500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ici.

4)

La température d'inversion est T_i / $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

$$\Delta_r H^\circ - T_i \Delta_r S^\circ = 0 \quad \Leftrightarrow \quad -200 \cdot 10^3 - T_i \cdot -500 = 0$$

$$\Leftrightarrow T_i \approx \frac{-200 \cdot 10^3}{-500}$$

$$\Leftrightarrow T_i \approx 400 \text{ K} \approx 130^\circ \text{C}$$

Dans un chauffe ballon, en chauffant $\approx 200^\circ \text{C}$, il est tout à fait possible de réaliser une rétro-Diels Alder.