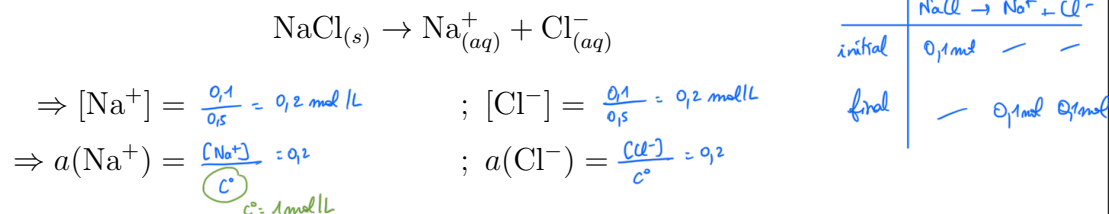


Déterminer une activité chimique

1 - On considère la dissolution totale de 0,1 mol de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans 500mL d'eau :



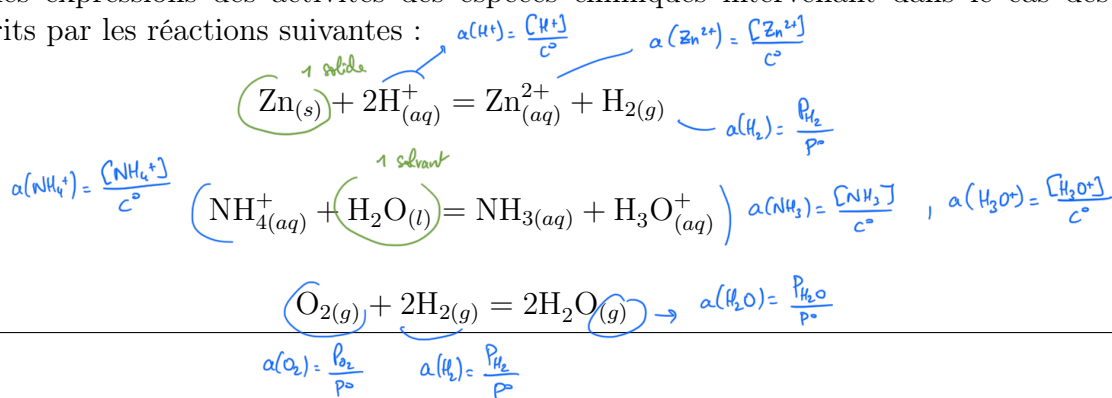
2 - 1 mol d'air est constituée de 0,2 mol de O_2 et de 0,8 mol de N_2 . Si la pression totale est $P = 1 \text{ bar}$, les pressions partielles sont :

$$P_i = x_i P \text{ avec } x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot, gaz}}} \quad P(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} P = 0,2 \text{ bar} \quad ; \quad P(\text{N}_2) = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} P = 0,8 \text{ bar}$$

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad \Rightarrow a(\text{O}_2) = 0,2 \quad ; \quad a(\text{N}_2) = 0,8$$

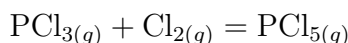
avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$

3 - Donner les expressions des activités des espèces chimiques intervenant dans le cas des systèmes décrits par les réactions suivantes :



Réaction en phase gaz

On considère la réaction de formation du pentachlorure de phosphore :



La constante d'équilibre de cette réaction à la température T_0 : $K(T_0) = 2$.

On mélange 0,4 mol de PCl_3 , 0,1 mol de Cl_2 et 0,15 mol de PCl_5 dans une enceinte à la température T_0 et à la pression $p = 3 \text{ bar} \Rightarrow$ déterminer l'état final

On calcule Q pour prévoir le sens d'évolution du système :

$$a(\text{PCl}_3) = \frac{0,4}{0,65} \times \frac{3}{1} \quad a(\text{Cl}_2) = \frac{0,1}{0,65} \times \frac{3}{1} \quad a(\text{PCl}_5) = \frac{0,15}{0,65} \times \frac{3}{1}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{a(\text{PCl}_5)}{a(\text{PCl}_3) \cdot a(\text{Cl}_2)} \quad \text{A.N. : } Q = \frac{0,15 \times 0,65}{0,4 \times 0,1 \times 3} = 0,81$$

$Q < K \Rightarrow$ évolution dans le sens 1 \Rightarrow on peut remplir le tableau d'avancement (en mol)

	$\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$		
initial	0,4	0,1	0,15 $\rightarrow n_{\text{tot, gaz}} = 0,65 \text{ mol}$
équilibre	0,4 - x	0,1 - x	0,15 + x $\rightarrow n_{\text{tot, gaz}} = (0,65 - x) \text{ mol}$

\Rightarrow À l'équilibre :

$$a(\text{PCl}_3) = \frac{0,4 - x}{0,65 - x} \times \frac{3}{1} \quad a(\text{Cl}_2) = \frac{0,1 - x}{0,65 - x} \times \frac{3}{1} \quad a(\text{PCl}_5) = \frac{0,15 + x}{0,65 - x} \times \frac{3}{1}$$

$$\text{et } K = \frac{a(\text{PCl}_5)}{a(\text{PCl}_3) \cdot a(\text{Cl}_2)} \Rightarrow 2 = \frac{(0,15 + x)(0,65 - x)}{(0,4 - x)(0,1 - x) \times 3}$$

\Rightarrow On a alors :

$$(0,15 + x)(0,65 - x) - 6(0,4 - x)(0,1 - x) = 0$$

$$\rightarrow x = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \quad \text{ou } x = 4,55 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

impossible

Dans l'état final :

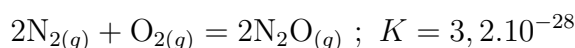
$$n(\text{PCl}_3) = 0,355 \text{ mol} \quad n(\text{Cl}_2) = 0,055 \text{ mol} \quad n(\text{PCl}_5) = 0,195 \text{ mol}$$

$$\text{Vérification : } Q = \frac{n(\text{PCl}_5) \times n_{\text{tot}} \cdot P^\circ}{n(\text{PCl}_3) \cdot n(\text{Cl}_2) \times P} = 2 \Rightarrow \text{OK}$$

Exemple d'une réaction quasi-nulle

L'oxyde de diazote N_2O , appelé familièrement "gaz hilarant" peut être utilisé comme anesthésique dans certaines situations.

On considère ici la synthèse de N_2O à partir de N_2 et O_2 à 800K :



L'enceinte de volume $V = 10L$ contient initialement 0,482 mol de N_2 et 0,933 mol de O_2 . On souhaite déterminer les pressions partielles des gaz à l'équilibre.

Tableau d'avancement (en mol)

	$2N_2 + O_2 = 2N_2O$		
initial	0,482	0,933	—
équilibre	$0,482 - 2x$ $\approx 0,482$	$0,933 - x$ $\approx 0,933$	$2x$

La constante K est très faible \Rightarrow on fait l'hypothèse :
 $2x \ll 0,482$ et $x \ll 0,933$

$n_{tot} \approx 1,415 + 2x \approx 1,415 \text{ mol}$

$$K = \frac{(a(N_2O))^2}{(a(N_2))^2 \cdot a(O_2)} \quad a(N_2O) = \frac{2x}{1,415} \cdot \frac{P}{P^\circ} \quad \text{avec } P = \frac{n_{tot} RT}{V}$$

$$\Rightarrow a(N_2O) = \frac{2x}{1,415} \cdot \frac{RT}{P^\circ V}$$

$$\Rightarrow K = \frac{(2x)^2 \cdot \frac{P^\circ V}{(0,482)^2 \cdot 0,933 RT}}{\left(\frac{2x}{1,415} \cdot \frac{RT}{P^\circ V}\right)^2 \cdot \frac{0,933}{10^{-3} \times 10^{-3} \times 4}}$$

$$\Rightarrow x = \frac{3,2 \cdot 10^{-28} \cdot (0,482)^2 \cdot 0,933}{10^{-5} \times 10^{-3} \times 4}$$

$$\Rightarrow x = 3 \cdot 10^{-31} \text{ mol}$$

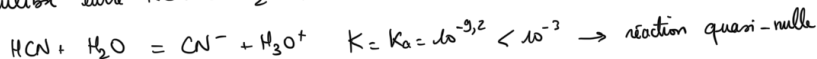
Cas d'une solution d'acide faible

Dans une solution d'acide cyanhydrique à 0,1 mol/L la concentration en HCN est quasiment égale à 0,1 mol/L, la concentration en ions cyanure est de l'ordre de 10^{-5} mol/L.

Retrouver ce résultat. On donne :

$$pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$$

On écrit l'équilibre entre HCN et H_2O :



On dress le tableau d'avancement (en mol/L) :

	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
initial	c_1	—	—
équilibre	$c_1 - x$	x	x

$c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$ et $x \ll c_1$ car $K \ll 10^{-3}$

On a alors :

$$K_a = \frac{x^2}{c_1} \Rightarrow x = \sqrt{K_a c_1}$$

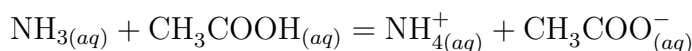
$$\text{Avec } x = (10^{-9,2} \cdot 10^{-1})^{1/2} = 10^{-5,1} \text{ mol/L}$$

$$= 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

\Rightarrow on a bien $x \ll c_1$

Exemple de réaction acide-base

On considère la réaction entre l'ammoniac NH_3 et l'acide éthanoïque CH_3COOH :



Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K associée à cette réaction. Commenter.

On donne :

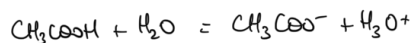
$$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

$$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$$



$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\text{avec } K_a = 10^{-9,2}$$



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\text{avec } K_a = 10^{-4,8}$$

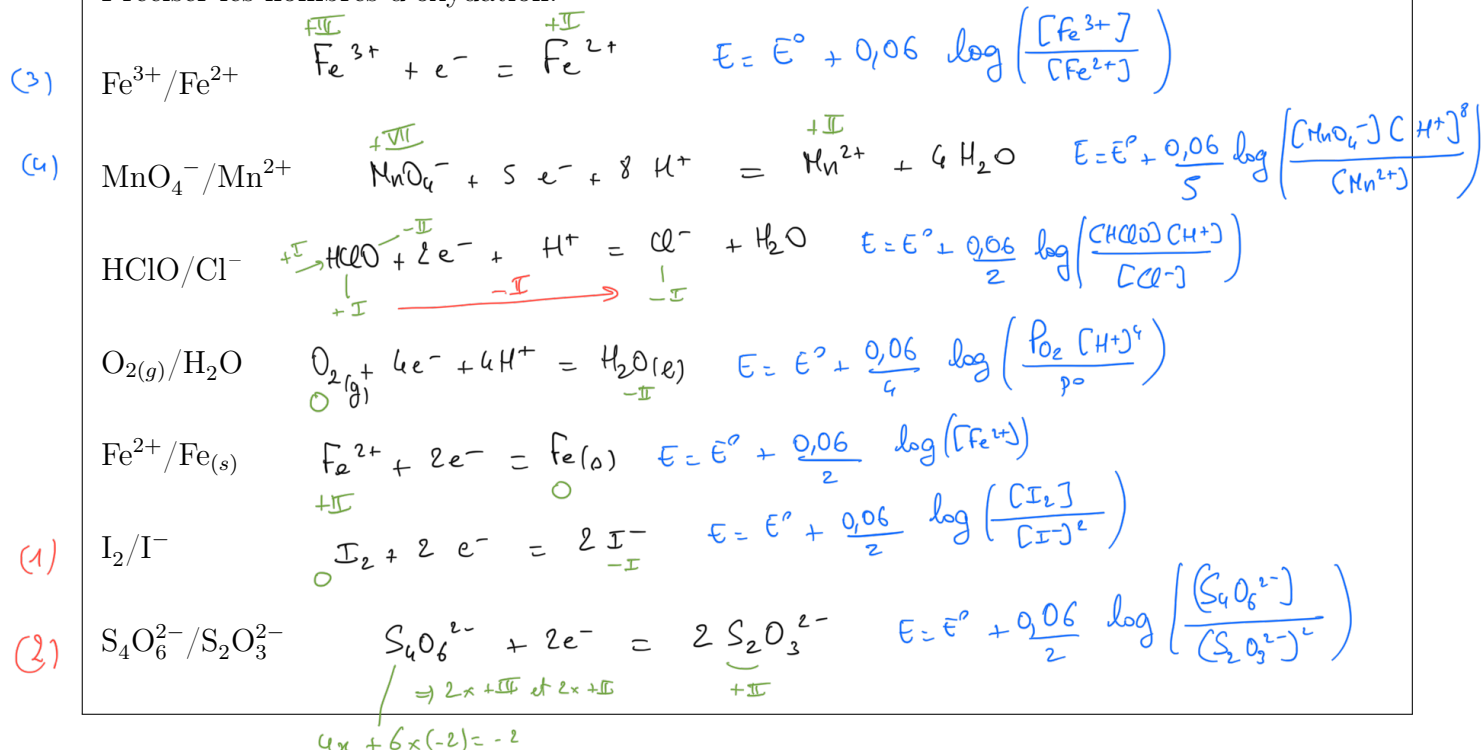
$$K = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-][H_3O^+]}{[NH_3][CH_3COOH][H_3O^+]}$$

$$= \frac{K_a}{K_a}$$

$$\Rightarrow K = \frac{10^{-4,8}}{10^{-9,2}} = 10^{4,4} > 10^3 \text{ réaction quasi totale}$$

Oxydoréduction

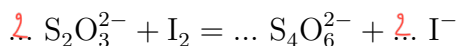
Écrire les demi équations redox puis les formules de Nernst correspondant aux couples suivants. Préciser les nombres d'oxydation.



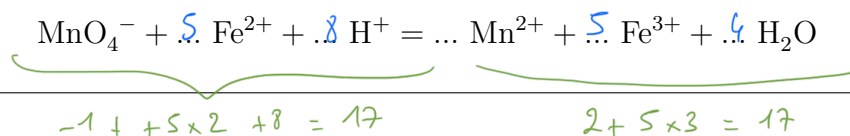
Équation bilan - Oxydoréduction

Exemples :

Réaction 1 : Avec (1) et (2)



Réaction 2 : Avec (3) et (4)



Constantes d'équilibre - Réactions d'oxydoréduction

Prévoir la réaction thermodynamiquement favorisée et calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

1 - Cu^{2+}/Cu potentiel standard $E_1^\circ = 0,34\text{V}$ et Zn^{2+}/Zn potentiel standard $E_2^\circ = -0,76\text{V}$

2 - $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ potentiel standard $E_1^\circ = 1,51\text{V}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ potentiel standard $E_2^\circ = 0,77\text{V}$

