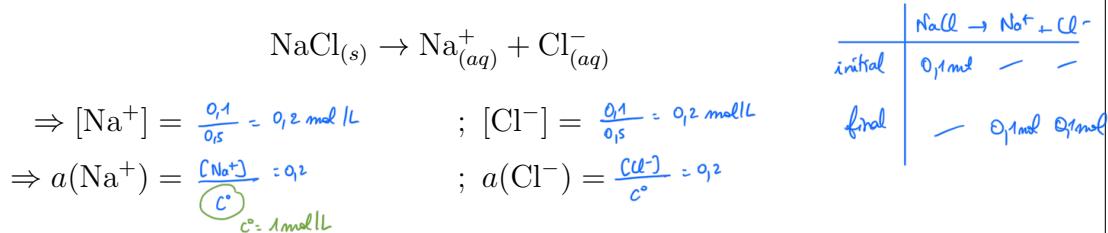


Déterminer une activité chimique

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



2 - 1 mol d'air est constitué 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 :

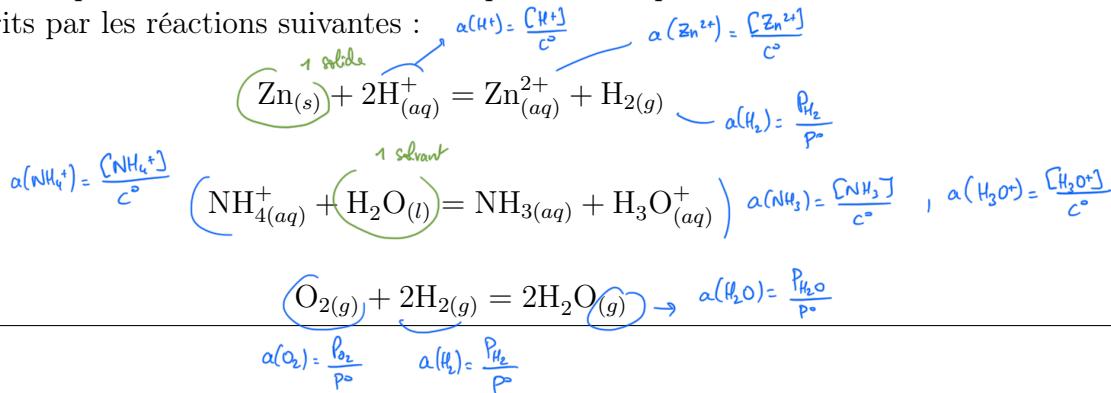
$$P_i = x_i P \text{ avec } x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} \quad P(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} P = 0,2 \text{ bar}$$

$$; \quad P(\text{N}_2) = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} P = 0,8 \text{ bar}$$

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

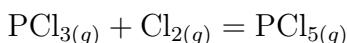
$$\text{avec } P^\circ = 1 \text{ bar} \quad ; \quad a(\text{N}_2) = 0,8$$

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_o : $K(T_o) = 2$.

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_o et à la pression $p = 3 \text{ bar} \Rightarrow$ déterminer l'état final

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

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

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

$Q < K \Rightarrow$ 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 $\rightarrow n_{\text{tot,gaz}} = (0,65-x) \text{ mol}$

$$\Rightarrow \text{à l'équilibre :}$$

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

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

$$\Rightarrow \text{On a alors :}$$

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

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

$$\text{Dans l'état final :}$$

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

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

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	$0,482 - 2x$ $\approx 0,482$	$0,933 - x$ $\approx 0,933$	$2x$

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

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

$$\begin{aligned} K &= \frac{(a(N_2O))^2}{(a(N_2))^2 \cdot a(O_2)} \\ a(N_2O) &= \frac{2x}{1,415} \frac{P}{P_0} \quad \text{avec } P = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V} \\ \Rightarrow a(N_2O) &= \frac{2x}{1,415} \frac{RT}{P_0 V} \\ \Rightarrow K &= \frac{(2x)^2 P_0 V}{(0,482)^2 \cdot 0,933 RT} \\ \Rightarrow x &= \frac{3,2 \cdot 10^{-28} \cdot (0,482)^2 \cdot 0,933}{10^5 \times 10 \cdot 10^{-3} \times 4} \\ \Rightarrow x &= 3 \cdot 10^{-31} \text{ mol} \end{aligned}$$

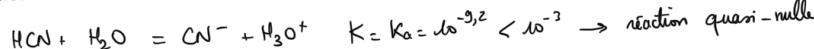
Cas d'une solution d'acide faible

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

$\text{HCN} + H_2O = CN^- + H_3O^+$			
initial	C_1	/	/
équilibre	$C_1 - x$	SOLVANT	x

$C_1 = 0,1 \text{ mol/L}$ et $x \ll C_1$ car $K \ll 10^{-3}$

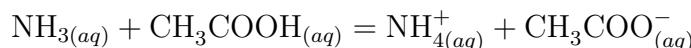
On a alors :

$$K_a = \frac{x^2}{C_1} \Rightarrow x = \sqrt{K_a C_1}$$

$$\begin{aligned} \therefore x &= (10^{-9,2} \cdot 10^{-1})^{1/2} = 10^{-5,1} \text{ mol/L} \\ &= 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \\ \rightarrow \text{on a bien } x &\ll C_1 \end{aligned}$$

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 :

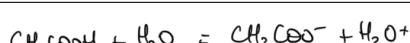
$$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

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



$$K_{a_1} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

$$\text{avec } K_{a_1} = 10^{-9,2}$$



$$K_{a_2} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$\text{avec } K_{a_2} = 10^{-4,8}$$

$$K = \frac{[NH_4^+][CH_3COO^-][H_3O^+]}{[NH_3][CH_3COO^-][CH_3COOH]} = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}}$$

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

Oxydoréduction

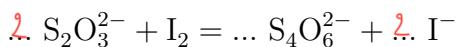
Écrire les demi équations redox puis les formules de Nernst correspondant aux couples suivants. Préciser les nombres d'oxydation.

(3)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\overset{\text{III}}{\text{Fe}^{3+}} + \text{e}^- = \overset{\text{II}}{\text{Fe}^{2+}}$	$E = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$
(4)	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\overset{\text{VII}}{\text{MnO}_4^-} + 5 \text{e}^- + 8 \text{H}^+ = \overset{\text{II}}{\text{Mn}^{2+}} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$
	HClO/Cl^-	$\overset{\text{I}}{\text{HClO}} \rightarrow \overset{\text{II}}{\text{Cl}^-} + \text{H}_2\text{O}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HClO}] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \right)$
	$\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$	$\overset{\text{IV}}{\text{O}_{2(g)}} + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+ = \overset{\text{II}}{\text{H}_2\text{O(l)}}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{P_0} \right)$
	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}$	$\overset{\text{II}}{\text{Fe}^{2+}} + 2 \text{e}^- = \overset{\text{I}}{\text{Fe}_{(s)}}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}_{(s)}]} \right)$
(1)	I_2/I^-	$\overset{\text{I}}{\text{I}_2} + 2 \text{e}^- = 2 \overset{\text{-I}}{\text{I}^-}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right)$
(2)	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\overset{\text{VI}}{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} + 2 \text{e}^- = 2 \overset{\text{IV}}{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ $\Rightarrow 2 \times \text{VI et } 2 \times \text{IV}$	$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} \right)$
		$4 \times + 6 \times (-2) = -2$	

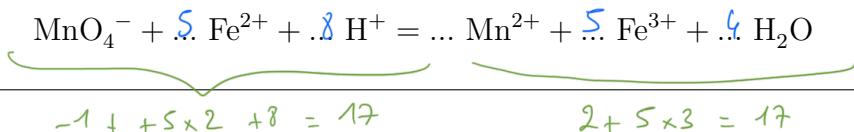
Équation bilan - Oxydoréduction

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 $E_2^\circ = 0,77\text{V}$

