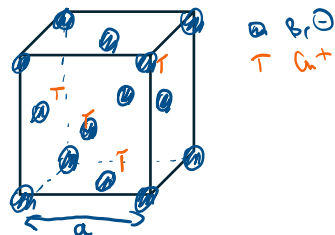


Correction Rev 5

EX 1 :

1-



Ligne de contact anion/cation : $\frac{1}{4}$ de la grande diagonale

$$\Rightarrow a \frac{\sqrt{3}}{4} = d$$

$$Z(\text{Br}^-) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ et } Z(\text{Cu}^+) = 4 \times 1 = 4$$

$$\text{Alors } \rho = \frac{4(M(\text{CuBr}))}{N_A \times a^3} \times 10^{-3} = 4.71 \times 10^3 \text{ kg/mol}$$

$$\Rightarrow a = 5.87 \times 10^{-10} \text{ m} \Rightarrow d = 2.54 \times 10^{-10} \text{ m} = 254 \text{ pm}$$

$$2- \text{ Or } \mu = \delta \times e \times d \Rightarrow \delta = \mu(\text{en C.m}) / (e \times d)$$

$$\Rightarrow \delta = 0.120 \Rightarrow \text{la liaison est } 12\% \text{ ionique et donc } 88\% \text{ covalente}$$

$$3- \Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln Q_{\text{eq}} = -RT \ln(P(\text{Br}_2)_{\text{eq}}/P^\circ)$$

T (K)	450	550
K(T)	6.71×10^{-3}	6.71×10^{-1}
$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)	18.7	1.82

$$4- \text{ A } 550 \text{ K, } K = 6.71 \times 10^{-1} = P(\text{Br}_2)_{\text{eq}}/P^\circ$$

	2 CuBr_2	\rightleftharpoons	2 CuBr	+	Br_2
EI	n_0		0		0
EF	$n_0 - 2\xi$		2ξ		ξ
EF_{AN}	0.206		0.294		0.147

Si on est à l'équilibre chimique cad $2\xi < n_0$

$$\text{Alors } P(\text{Br}_2)_{\text{eq}} = 6.71 \times 10^{-1} \times 10^5 \text{ Pa} = \xi \times RT/V = \frac{\xi \times 8.314 \times 550}{10 \times 10^{-3}}$$

On trouve $\xi = 0.147 \text{ mol} < 0.25 \text{ mol}$, donc on est bien à l'équilibre

D'où l' EF_{AN} dans le tableau

5- Faisons une étude qualitative :

Plus $V \nearrow$, plus $Q \searrow$, or si $Q_F < Q_I = K_I = K_F$, alors $\Delta_r G_F = RT \ln(Q_F/K_F) < 0$, le système évolue dans le sens direct puisque le 2nd principe impose $\Delta_r G d\xi < 0$.

Donc la réaction démarre $\forall V > 0$:

si V moyen, cad $V < V_{\text{max}}$: équilibre

Si V trop grand $V > V_{\text{max}}$: rupture d'équilibre

Il reste à calculer V_{max} .

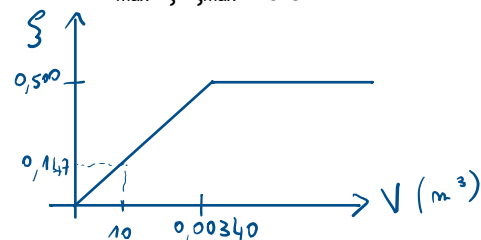
Pour que l'équilibre ait lieu, il faut $P(\text{Br}_2)_{\text{eq}} = 6.71 \times 10^4 \text{ Pa} = \xi \times RT/V$

$$\text{Alors } \xi = P(\text{Br}_2)_{\text{eq}} V / RT = 14.7 \times V (\text{m}^3)$$

On est à la limite de rupture d'équilibre si $\xi = n_0 = 14.7 \times V_{\text{max}}$

$$\Rightarrow V_{\text{max}} = 3.40 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 34.0 \text{ L}$$

Et $\forall V > V_{\text{max}} \xi = \xi_{\text{max}} = 0.5 \text{ mol}$



Ex 2 :

$$1) \text{ CN}^- \text{ Nv} = 4 + 5 + 1 = 10 \Rightarrow 5 \text{ doublets à placer}$$



$$2) \text{ CN}^- 1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$$

$$\Rightarrow \text{HO} : 3\sigma \quad 2 \text{ BV} : 2\pi : 2\pi_x \text{ et } 2\pi_y$$

Les OM 2π sont les OM antiliantes associées aux 2 OM 1π .

Les 2π sont plus proches énergétiquement des OA de C, elles sont donc plus développées sur C :



$$3) \text{ Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$$

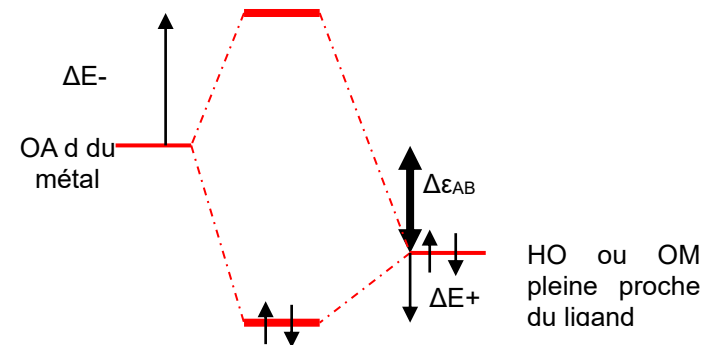
On enlève les e- de n le plus grand en priorité :

$$\text{Fe}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^6 \Rightarrow 6 \text{ e- de valence : les } 3d$$

$$\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^5 \Rightarrow 5 \text{ e- de valence les } 3d$$

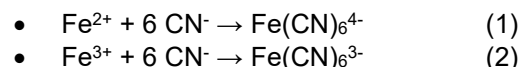
4) Si les OA du métal sont plus stables : la différence d'énergie OA(métal)/OM(Ligand) est plus faible. Or l'interaction entre 2 orbitales est d'autant plus forte que les 2 orbitales sont proches en énergie ($\Delta \epsilon_{\text{AB}}$ faible) : donc plus le no du métal est élevé, plus le complexe est stable.

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est plus stable que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \Rightarrow \beta' > \beta$



5) Montage : Potentiomètre relié à 2 électrodes : 1 ref (comme celle au calomel ou Ag/AgCl) et 1 de travail : une électrode de platine car comme Ox et Red sont en solution il faut juste 1 électrode collectrice d'e-.

On a les 2 réactions simultanées :



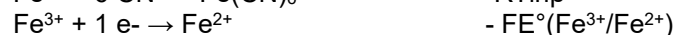
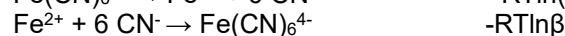
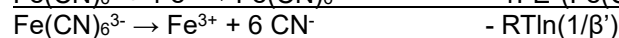
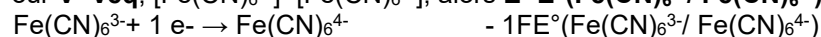
Donc à l'équivalence : $\frac{n(CN^-)}{6} \Big|_{eq} = \frac{n(Fe^{2+})}{1} \Big|_0 + \frac{n(Fe^{3+})}{1} \Big|_0$

Soit $\frac{CV_{eq}}{6} = \frac{C_0V_0}{1} \Rightarrow C_0 = 0.010 \times 12.0 / (6 \times 10.0) = 0.0020 \text{ mol/L}$

$[Fe^{2+}]_0 = [Fe^{3+}]_0 = C_0/2 = 0.0010 \text{ mol/L}$

6) Donc pour $V=0$, $E=E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}$

Pour $V=V_{eq}$, $[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$, alors $E=E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0.35 \text{ V}$



Alors $E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \times \log(\beta/\beta')$

$\Rightarrow \log(\beta'/\beta) = -(E^\circ(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})) / 0.06 = 7.00$

$\Rightarrow \beta'/\beta = 10^{7.00}$, on trouve bien $\beta' > \beta$

Ex 3 :

1) 5 inconnues : P, T, a(CaCl₂,NH₃), a(CaCl₂) et P(NH₃)

3 contraintes physiques : a(CaCl₂,NH₃)=1, a(CaCl₂)=1 et P(NH₃)=P

1 contrainte chimique : K(T) = P(NH₃)_{eq}/P°

$\Rightarrow v=1$

Il suffit de fixer 1 variable parmi T, P et P(NH₃) pour connaître les 2 autres.

2) On a $Q = n(NH_3) \times P / (n^{tot}_{gaz} \times P^\circ)$

Si T= constante K=constante=P(NH₃)_{eq}/P° : seul $Q = P(NH_3)/P^\circ$ varie.

Or $\Delta rG = RT \ln Q/K = RT \ln(P(NH_3)/P(NH_3)_{eq})$, et le principe d'évolution stipule que $\Delta rG < d\xi < 0$.

Si P faible, cad $P = P(NH_3) < P(NH_3)_{eq}$ alors $\Delta rG < 0$: la réaction évolue dans le sens direct et si la quantité de matière de CaCl₂,NH₃ est suffisante : l'équilibre chimique s'établit.

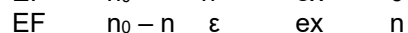
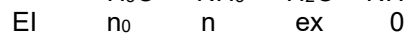
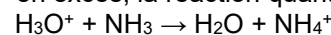
Si $P = P(NH_3)_{eq}$, alors $\Delta rG = 0$, le système est à l'équilibre car $Q = Q_{eq}$: pas d'évolution

Si $P = P(NH_3) > P(NH_3)_{eq}$ alors $\Delta rG > 0$: la réaction à lieu dans le sens indirect et si la quantité de matière de CaCl₂ est suffisante : l'équilibre chimique s'établit.

3) $Q < K$, donc $\Delta rG < 0$: le système n'est pas à l'équilibre et évolue dans le sens direct. Or si $P(NH_3) = P^\circ$ est imposé, alors le système évoluera jusqu'à rupture d'équilibre.

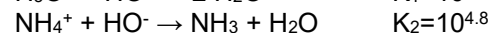
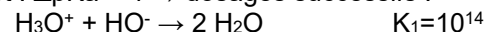
	$CaCl_2, NH_3 \rightleftharpoons CaCl_2 + NH_3$	
EI	n_0	0
EF	$n_0 - \xi$	ξ
EF _{AN}	0	$n_0=1 \text{ mol}$

4) On a une courbe qui montre le dosage de 2 acides \Rightarrow on a introduit HCl en excès, la réaction quantitative ci-dessous à lieu :



On titre alors les H₃O⁺ restant puis les NH₄⁺ formés

En effet : $\Delta pK_a > 4 \Rightarrow$ dosages successifs :



On a alors les relations à l'équivalence suivantes :

$[H_3O^+]_{restant} = CV_{eq,1}/V_1$ et $[NH_4^+]_{formé} = C(V_{eq,2} - V_{eq,1})/V_1$

Alors $[NH_4^+]_{formé} = 0.2 \times (25 - 6) / 20 = 0.190 \text{ mol/L} = [NH_3]_0$

Et $[H_3O^+]_{restant} = 0.060 \text{ mol/L}$

Il y a donc **n=0.190 mol de NH₃ dissout**

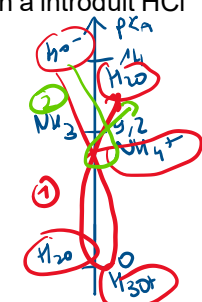
Sur la courbe, on retrouve pH=pKa à la 1/2 2^{ème} équivalence. Par contre HCl étant un acide fort, impossible de lire son pKa sur la courbe

5) NH₃ Nv=5 + 3x1 = 8 \Rightarrow 4 doublets à placer

On a une structure AX₃E₁ donc pyramide à base triangulaire sous-groupe du tétraèdre, on s'attend donc à un angle HNH < 109.5° car le dni est plus répulsif. NH₃ est très soluble dans l'eau car c'est une molécule polaire protique comme l'eau. De plus NH₃ réagit sur l'eau $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$, ce qui déplace l'équilibre de solubilisation.

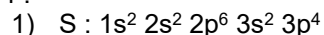
6) HO : ψ_4 , BV : ψ_5

	ψ_4	ψ_6	ψ_7
Allure			

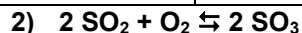


Correction Rev 5

Ex 4 :



Composé	SO ₂	SO ₃	H ₂ SO ₄
No(S)	+IV	+VI	+VI
Nv	6×3=18	6×4=24	2+6×5 = 32
Structure de Lewis			
Géométrie	Coudée (AX ₂ E ₁)	Triangulaire plane (AX ₃)	Tétraédrique (AX ₄)



$\Delta_r H^\circ = -197.8 \text{ kJ/mol} < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique

$\Delta_r S^\circ = -188.2 \text{ J/K/mol} < 0 \Rightarrow$ l'ordre augmente car la quantité de gaz diminue au cours de la réaction

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -142 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$K = \exp(-\Delta_r G^\circ / (RT)) = 6.94 \cdot 10^{24} \Rightarrow$ réaction quantitative.

3) Loi de Van't Hoff, la réaction étant exothermique, il vaut mieux travailler à basse T.

$$Q = \frac{P(\text{SO}_3)^2 P^\circ}{P(\text{SO}_2)^2 P(\text{O}_2)} = \frac{n(\text{SO}_3)^2 P^\circ n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2) P}$$

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct, il faut que $Q < K$, donc il faut que $Q \searrow$.

On peut donc **augmenter P, enlever un gaz inerte, enlever SO₃ au fur et à mesure** (pour SO₂ et O₂ impossible de conclure sans 1 étude mathématique)

4)

	2 SO ₂	+	O ₂	\rightleftharpoons	2 SO ₃	N ₂	$n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}$
EI	2 n ₀		n ₀		0	4n ₀	7n ₀
EF	2n ₀ (1-τ)		n ₀ (1-τ)		2n ₀ τ	4n ₀	n ₀ (7-τ)

Alors A l'équilibre : $Q = \frac{n(\text{SO}_3)^2 P^\circ n_{\text{tot}}^{\text{gaz}}}{n(\text{SO}_2)^2 n(\text{O}_2) P} = \frac{4\tau^2 \times (7-\tau) n_0^3 P^\circ}{4(1-\tau)^3 n_0^3 P} = \frac{\tau^2 \times (7-\tau) P^\circ}{(1-\tau)^3 P} = K$

Alors $P = \frac{\tau^2 \times (7-\tau) P^\circ}{(1-\tau)^3 K}$

5) En s'hydratant SO₃ forme l'acide sulfurique H₂SO₄ (diacide dont la 1^{ère} acidité est forte !), SO₂ forme H₂SO₃ : l'acide sulfureux (diacide faible). NO₂ forme HNO₃ monoacide fort et NO forme HNO₂ acide nitreux monoacide faible.

6) SO₅⁻ formé par réaction de constante k_3 et disparaît par réaction de constante k_4 avec : $k_4 \gg k_3$. Ainsi on peut appliquer l'AEQS à l'intermédiaire SO₅⁻ difficilement formé et rapidement détruit.

7) La vitesse volumique de la réaction vaut $v = \frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = v_5$.

En appliquant l'AEQS aux différents intermédiaires : S₂O₆²⁻ : $v_4 - v_5 = 0$;

SO₃⁻ : $v_1 - v_2 - v_3 - v_4 = 0$; SO₅⁻ : $v_3 - v_4 = 0$

On a donc $v_3 = v_4 = v_5$. Alors $v = v_3 = k_3 [\text{SO}_3^-] \cdot [\text{O}_2]$.

Il faut donc exprimer [SO₃⁻] en fonction des réactifs ou produits de la réaction.

Grâce à l'AEQS sur SO₅⁻, on peut isoler [SO₃⁻] :

$$[\text{SO}_3^-] = \frac{k_1 [\text{HSO}_3^-] [\text{Fe}^{3+}]}{k_2 [\text{H}^+] [\text{Fe}^{2+}] + 2k_3 [\text{O}_2]}$$

Enfin on peut exprimer la vitesse de réaction v : $v = \frac{k_1 k_3 [\text{HSO}_3^-] [\text{Fe}^{3+}] [\text{O}_2]}{k_2 [\text{H}^+] [\text{Fe}^{2+}] + 2k_3 [\text{O}_2]}$

8) Si on néglige la concentration en Fe²⁺ par rapport à celle de O₂ alors le terme $k_2 [\text{H}^+] [\text{Fe}^{2+}]$ devient négligeable devant le terme $2k_3 [\text{O}_2]$. La vitesse s'exprime donc ainsi :

$$v = \frac{k_1}{2} [\text{HSO}_3^-] [\text{Fe}^{3+}]$$

Cette expression est en effet indépendante de la concentration en dioxygène.