

Chimie Générale II
Epreuve de Réaction chimique
(Durée 1h30 mn)

Nom et Prénom : N° Examen :

N° Apogée :

Soit l'équilibre suivant : $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ = 56,2 \text{ kJ/mol}$

Dans un récipient initialement vide de volume $V = 6 \text{ litres}$ et maintenu à $T = 300 \text{ K}$, on introduit $n_0 = 0,2 \text{ mole}$ de N_2O_4 , la pression totale à l'équilibre est égale à $P_{\text{eq}} = 1 \text{ atm}$.

1- Quelle est l'influence d'une augmentation de la pression à température constante sur cet équilibre ?

Si P augmente, l'équilibre évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses. Donc sens indirect.

2- Quelle est l'influence d'une diminution de la température à pression constante sur cet équilibre ?

Puisque $\Delta H > 0$, la réaction est endothermique dans le sens ①.

Donc, si $T \uparrow$, l'équilibre évolue dans le sens ①.
Si $T \downarrow$, l'équilibre évolue dans le sens ②.

3- Calculer la variance v de ce système.

$$v = N - R - t + 2 \quad N = 2; \quad R = 1; \quad t = 1$$

$$v = 2 - 1 - 1 + 2$$

$$v = 2$$

4- Calculer la pression initiale P_0 du système. ($R = 0,082 \text{ L.atm. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$$P_0 V = n_0 R T \quad n_0 = 0,2 \text{ mol}; \quad R = 0,082 \text{ L.atm. mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$P_0 = \frac{n_0 R T}{V}$$

$$P_0 = \frac{0,2 \times 0,082 \times 300}{6}$$

$$P_0 = 0,82 \text{ atm}$$

5- Montrer que le coefficient de dissociation α de N_2O_4 peut s'écrire sous la forme : $\alpha = \frac{P_{eq}}{P_0} - 1$

2

$$\alpha = \frac{x}{n_0} \quad x = \alpha n_0$$

	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$	n_T
$P_0 V = n_0 R T$	E.I		0	n_0
$P_{eq} V = n_T R T$	E.E		$2x$	$n_0 + x$
$\frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{n_T}{n_0} =$			$2\alpha n_0$	$n_0(1+\alpha)$
$\frac{P_{eq}}{P_0} = \frac{n_0(1+\alpha)}{n_0}$	P_0		$\frac{2\alpha}{1+\alpha} P_T$	
$\frac{P_{eq}}{P_0} = 1 + \alpha$				

$\alpha = \frac{P_{eq}}{P_0} - 1$

6- Etablir l'expression de la constante d'équilibre K_p en fonction de α et P_{eq} .

1

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\frac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2} P_T^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$$

$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$

7- Calculer α , K_p et ΔG° .

15

$\alpha = \frac{P_{eq}}{P_0} - 1$ $= \frac{1}{0,82} - 1$ $\alpha = 0,219$	$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_{eq}$ $K_p = 0,202$	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ $\Delta G^\circ = -8,31 \times 300 \ln 0,202$ $\Delta G^\circ = 3,99 \text{ kJ mol}^{-1}$
---	--	--

II- On considère une solution aqueuse A d'acide chlorhydrique (HCl ($C_A = 0,02 \text{ M}$)) et une solution aqueuse B d'ammoniaque (NH_3 ($C_B = 0,03 \text{ M}$)).
On donne : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$

1- Calculer le pH de la solution A.

① HCl est un acide fort,
 $\text{pH} = -\log C_A$ $\text{pH} = 1,7$

2- Calculer le pH de la solution B.

① NH_3 est une base faible, donc, $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \log C_B)$
 $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(9,25 + \log 0,03)$ $\text{pH} = 10,9$

3- On mélange 1 litre de la solution A (HCl) et 1 litre de la solution B (NH_3).

a- Ecrire la réaction entre HCl et NH_3 .

① $\text{H}^+, \text{Cl}^- + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$

b- Après avoir fait un bilan de matière, calculer le pH du mélange final.

②

	$\text{H}^+, \text{Cl}^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$			
E.I	$n_A = 0,02$	$n_B = 0,03$	0	0
E.F	0	0,01	0,02	0,02

On obtient une solution tampon.

$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,25 + \log \frac{0,01}{0,02}$ $\text{pH} = 8,95$

$n_A = C_A \cdot V_A = 0,02 \times 1 = 0,02 \text{ mol}$
 $n_B = C_B \cdot V_B = 0,03 \times 1 = 0,03 \text{ mol}$

III- Soit la pile : $\text{Fe(s)} / \text{Fe}^{2+}(0,01\text{M}) \parallel \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(0,1\text{M}) / \text{Cr}^{3+}(0,05\text{M}) / \text{Pt}$
les potentiels standards (25°C) : $E^\circ_1(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$; $E^\circ_2(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$

1- Ecrire la demi-équation pour le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$ et calculer son potentiel d'électrode $E_1 = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$.

① $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ $E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Fe}^{2+}]$
 $E_1 = -0,44 + 0,03 \log 0,01$
 $E_1 = -0,5 \text{ V}$

2- Ecrire la demi-équation pour le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide ($[\text{H}^+] = 1\text{M}$) et calculer son potentiel d'électrode $E_2 = E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$.

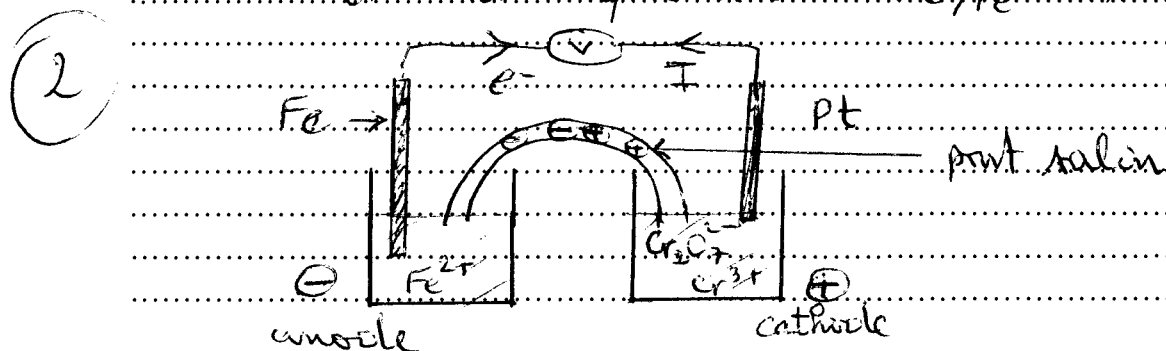
①
$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + 0,01 \log \frac{0,1 \times 1^{14}}{0,05^2}$$

$$E_2 = 1,35 \text{ V}$$

3- Dessiner le montage de la pile en précisant sa polarité (cathode et anode) et le rôle du platine (Pt).

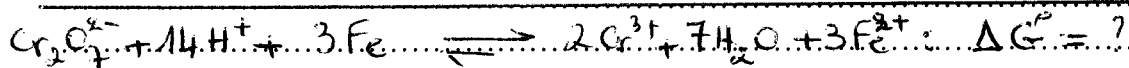
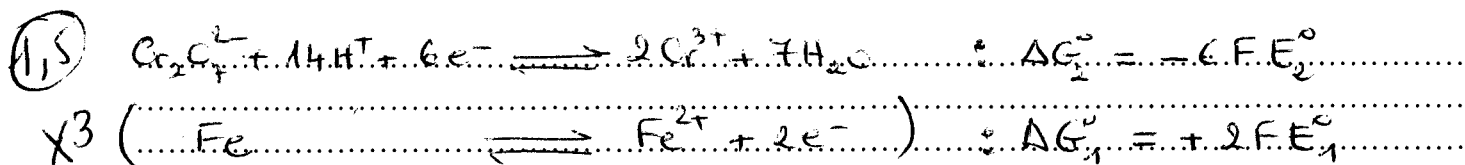
$E_2 > E_1$ donc le compartiment $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est le pôle $\ominus$: cathode
et le compartiment Fe^{2+}/Fe est le pôle $\oplus$: anode.



4- Calculer la force électromotrice ΔE .

①,5
$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1,35 - (-0,45) = 1,85 \text{ V}$$

5- Ecrire la réaction globale d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre K.

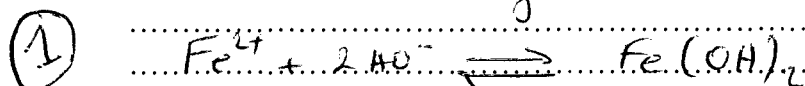


$$\Delta G^\circ = \Delta G_2^\circ + 3\Delta G_1^\circ = -6FE_2^\circ + 6FE_1^\circ = -RT \ln K$$

$$K = e^{\frac{6F(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT}} = e^{414} \text{ ou } 10^{177}$$

6- Que se passe-t-il dans la demi-pile ($\text{Fe(s)}/\text{Fe}^{2+}(0,01\text{M})$), si on ajoute initialement et sans variation de volume, $\text{NaOH}(0,1\text{M})$, justifier votre réponse. On donne : $K_S(\text{Fe(OH)}_2) = 10^{-15}$

Les ions Fe^{2+} réagissent avec HO^- pour former Fe(OH)_2



$$[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = 0,01 \times 0,1^2 = 10^{-4} > K_S(\text{Fe(OH)}_2)$$

Il y aura précipitation de Fe(OH)_2 à l'anode.