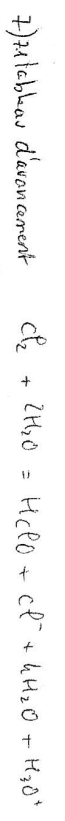


3) Acide (H_3O^+ produit) produit HClO et Cl^- , acidifie le milieu

4) Les H_3O^+ interviennent consommant les H_3O^+ - l'équilibre se déplace pour les reformer (sens direct) en utilisant une loi de médiation par analogie avec le cours où on égale un constituant gazeux.

5) Nernst : $E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{HOCl}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]}$ et $E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]}$

6) A l'équilibre, $E_1 = E_2 \Leftrightarrow 0,03 \log \frac{[\text{HOCl}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]} = E_2^\circ - E_1^\circ \Leftrightarrow K = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,03}} = 4,6 \cdot 10^{-4}$
 (car loi de réaction de masse pour la dismutation : $K = \frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Cl}_2]}$ (dismutation dérivée par la thermodynamique))



ini:	0,01	0	0	0
eq:	0,01-x	x	x	0,01-x

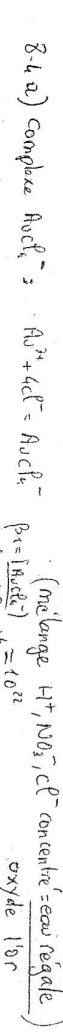
avec $0,01-x = 1,38 \cdot 10^{-3}$
 $x = 8,62 \cdot 10^{-3}$
 $\text{pH} = 2,1$

en négligeant les H_3O^+ de la dissociation de l'eau : $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \Rightarrow \text{pH} = 2,1$
 $E_1 = 1,13 \text{ V}$ en remplaçant dans Nernst bien sûr $E_1 = E_2$ (équilibre)
 Rq : valeur élevée = solution très oxydante \rightarrow désinfectante

L'eau de chlore est utilisée dans les piscines munies d'un électrolyseur de sel (NaCl) pour produire Cl_2 qui est dissous.

8) 21: NO_2 : $E_4^\circ > E_3^\circ$ d'après la règle du X, l'or métall ne peut pas être oxydé par H^+ oxydant: H^+ $E_3^\circ > E_2^\circ$ ne d'ailleurs par H_2O ou H_2O^+ ($E_3^\circ = E_4^\circ - 0,06 \text{ pH}$), ni pour former Au^+ ni pour former Au^{3+} (on aurait les réactions inverses) O_2 = métal oxydant: NO_3^- $E_2^\circ > E_3^\circ$ même chose: NO_3^- n'est pas assez oxydant pour oxydier l'or.

8-3: propriétés oxydantes de NO_3^- (le plus fort) insuffisantes voir 8-2 il faut on plus les propriétés complémentaires de Cl^- pour abaisser E_6 et E_7 .



On cherche le potentiel standard du couple $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}$: E_6°
 demi équation : $\text{AuCl}_4^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$ (1)
 Nernst : $E = E_6^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^2}$

l'or est totalement oxydé
 On calcule E pour le couple Au^+/ Au : $E = E_6^\circ + 0,06 \log [\text{Au}^+] = E_6^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4}$

$E_6^\circ = E_6^\circ - 0,06 \log \beta_4 = 1,68 - 0,24 \times 5 = 1,14 \text{ V}$
 $E_6^\circ = E_6^\circ - 0,06 \log \beta_4 + 0,06 \log \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Cl}^-]^4}$
 E_6° par identification

- De même pour le couple $\text{AuCl}_2^-/\text{Au}$: on trouve $E_7^\circ = E_7^\circ + 0,03 \log \frac{\beta_2}{[\text{Cl}^-]} = 1,02 \text{ V}$
 $\text{AuCl}_2^- + 2e^- = \text{Au} + 2\text{Cl}^-$ (2)

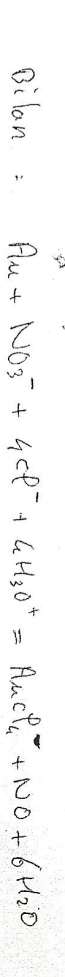
Bilan : $3\text{AuCl}_2^- = \text{AuCl}_4^- + 2\text{Au} + 2\text{Cl}^-$
 Le diagramme de dismutation est favorisé

en égalant les potentiels des deux couples : $K^0 = 10^{\frac{E_6^\circ - E_7^\circ}{0,03}} = 10^4$ (table)

Rq : On peut trouver K^0 en parlant de $E_6^\circ, E_7^\circ, \beta_1, \beta_2$ sans calculer E_6° et E_7° mais (l'homme suggère le calcul de E_6° et E_7°)

b) On n'obtient pas (ou très peu) de AuCl_2^- qui se dismute. On obtient donc l'or au degré III sous la forme AuCl_4^-

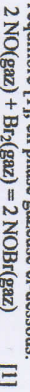
c) couple $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$: $\text{AuCl}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$
 couple NO_3^-/NO : $\text{NO}_3^- + 3e^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$



Rq : on verrait variation que l'affinité de cette réaction est bien positive grâce au fait que NO se dégage et possède ainsi une très faible activité ($p_{\text{NO}} \ll 1 \text{ bar}$)

ÉQUILIBRE EN PHASE GAZEUSE D'UN COMPOSÉ HALOGENÉ

On étudie dans cette partie C l'équilibre [1], en phase gazeuse ci-dessous:



C-1. Enthalpie standard de formation du dibrome gazeux

C-1-1. L'état thermodynamiquement le plus stable pour le dibrome sous p^0 à 25 °C est l'état liquide.

L'enthalpie standard de formation du dibrome gazeux se définit donc, à 25°C, comme étant

l'enthalpie standard de la réaction :



C-1-2. $\Delta_f G^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) = \Delta_f H^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) - T \Delta_f S^0(\text{Br}_2(\text{gaz}))$

$$\Delta_f S^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) = S^0_{\text{Br}_2(\text{gaz})} - S^0_{\text{Br}_2(\text{liq})} = 93,05 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) = \Delta_f G^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) + T \Delta_f S^0(\text{Br}_2(\text{gaz})) = 3134 + 298,93,05 = 30,87 \cdot 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$$

C-2. Équilibre à 25°C (298,15 K)

C-2-1. $2 \text{NO(gaz)} + \text{Br}_2(\text{gaz}) = 2 \text{NOBr(gaz)} \quad [1]$

$$\Delta_r G^0_1 = 2 \cdot \Delta_f G^0_{\text{NOBr}} - 2 \cdot \Delta_f G^0_{\text{NO}} - \Delta_f G^0_{\text{Br}_2(\text{gaz})}$$

$$= -11 424 \text{ J.mol}^{-1}$$

C-2-2. $K^0_1 = e^{-\frac{\Delta_r G^0_1}{RT}} \approx 100$

C-3. Équilibre à 333K

C-3-1. $n_{\text{NO}} = P_1 \cdot V/RT = 4,81 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$

$$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{Br}_2} / M_{\text{Br}_2} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

C-3-2. En notant n_0 la quantité totale de matière présente dans le réacteur dans l'état final, on obtient :

$$n_2 = P_2 \cdot V/RT = 5,94 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

C-3-3. $2 \text{NO} + \text{Br}_2 = 2 \text{NOBr} \quad [1]$

Etat initial : 4,81 1,88 0 mmol

Etat d'équilibre 4,81-2ξ 1,88-ξ 2ξ mmol

Dans l'état d'équilibre, le récipient renferme donc 6,69 10^{-3} - ξ mole de gaz, soit 5,94 10^{-3} mole.

On en déduit donc : ξ = 0,75 10^{-3} mole

et : $n_{\text{NOBr}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ $n_{\text{NO}} = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$ $n_{\text{Br}_2} = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$

C-3-4. L'application de la loi des gaz parfaits conduit alors à :

$$P_{\text{NOBr}} = 2075 \text{ Pa} \quad P_{\text{NO}} = 4582 \text{ Pa} \quad P_{\text{Br}_2} = 1564$$

C-3-5. $K^0_1 = \frac{P_{\text{NOBr}}^2}{P_{\text{NO}}^2 P_{\text{Br}_2}} \approx 13,1$

C-4. Enthalpie de la réaction

C-4-1. Pour la réaction (1), nous avons vu :

$$T = 298 \text{ K} \quad K^0_1 = 100$$

$$T = 333 \text{ K} \quad K^0_1 = 13,1$$

l'intégration, entre ces deux températures, de la loi de Van'tHoff (intégration effectuée en supposant que

l'enthalpie standard de la réaction est indépendante de la température) donne :

$$\ln \left(\frac{K^0_2}{K^0_1} \right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$D'où : \Delta_r H^0_1 = -47,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

C-4-2. $\Delta_r H^0_1 = 2 \cdot \Delta_f H^0_{\text{NOBr}} - 2 \cdot \Delta_f H^0_{\text{NO}} - \Delta_f H^0_{\text{Br}_2}$

$$d'où \quad \Delta_f H^0_{\text{NOBr}} \approx 81,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$