Chapitre 2

Transformations nucléaires. transformations chimiques : équilibre chimique et évolution de systèmes chimiques

précipitation de l'iodure de plomb $PbI_{2(s)}$

Corrigé des exercices (presque tous…)

Transformations nucléaires

Exercice 1

Le nucléide $^{60}_{27}Co$ de l'élément cobalt est utilisé en médecine pour traiter les tumeurs cancéreuses, est radioactif β^-.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction nucléaire en jeu et indiquer la nature du noyau-fille émis.

$$^{60}_{27}Co \longrightarrow {}^{60}_{28}Ni + {}^{0}_{-1}e$$

C'est un isotope du nickel qui est émis.

2) Le thallium-201 est utilisé en scintigraphie pour étudier le cœur. Il est transformé en mercure-201. Ecrire l'équation-bilan de la réaction nucléaire.

$$^{201}_{81}Tl \longrightarrow {}^{201}_{80}Hg + {}^{0}_{+1}e$$

C'est un positron qui est émis

On bombarde par un flux de protons une cible de thallium. Le thallium-203 se transforme en plomb-201 selon l'équation ci-dessous :

$$^{203}_{81}Tl + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{201}_{82}Pb + 3X$$

3) En énonçant les lois utilisées, identifier la particule X.
Il faut utiliser les lois de conservation :
De la **masse** : 203 + 1 = 201 + 3 x **1**
De la **charge** : 81 + 1 = 82 + 3 x **0**

$$^{203}_{81}Tl + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{201}_{82}Pb + 3\,{}^{1}_{0}n$$

Ce sont trois neutrons qui sont émis

Le plomb-201, précédemment obtenu subit spontanément une désintégration radioactive β^+ pour former le thallium-201.

4) Écrire l'équation de la désintégration du noyau de plomb-201 en thallium-201. On supposera que le noyau-fille n'est pas émis dans un état excité.

$$^{201}_{82}Pb \longrightarrow {}^{201}_{81}Tl + {}^{0}_{1}e$$

Lors de la désintégration du thallium-201 un des rayonnements émis possède une énergie E de 135 keV.

5) Donner l'expression littérale de la longueur d'onde de ce rayonnement λ dans le

vide en fonction de l'énergie *E*, de la célérité de la lumière dans le vide *c* et de la constante de Planck *h*.

En supposant que E soit l'énergie exprimée en J :

$$E = h.\frac{c}{\lambda}$$

6) Calculer la longueur d'onde λ de ce rayonnement dans le vide.

E = 335 keV et 1eV = $1{,}6.10^{-19}$ J
E = 335.10^{3} x $1{,}6.10^{-19}$ = $5{,}36.10^{-14}$ J

$$E = 6{,}62.10^{-34}.\frac{3.10^{8}}{\lambda}$$

λ = $3{,}70.10^{-12}$ m λ = 3,70 pm

La **figure 1** ci-dessous représente les différents domaines du spectre des ondes électromagnétiques.

7) À quel domaine du spectre appartient le rayonnement émis lors de la désintégration du thallium-201 ?

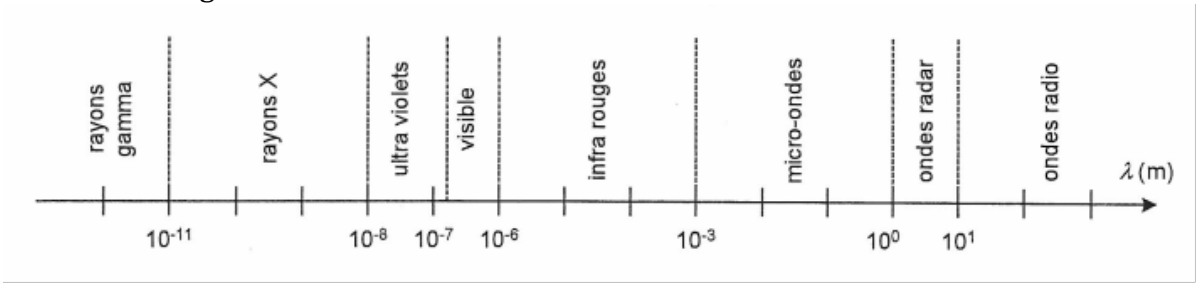


Figure 1. Les différents domaines du spectre électromagnétique

Ce rayonnement appartient au domaine des rayons gamma (tout proche des rayons X).

8) Le processus de désintégration du thallium-201 s'effectue en plusieurs étapes. On obtient un noyau excité de mercure Hg* qui se désexcite en émettant le rayonnement d'énergie *E* de 135 keV. Dans un noyau, il existe des niveaux d'énergie comme dans le cortège électronique d'un atome. La **figure 2** représente le diagramme énergétique du noyau de mercure.

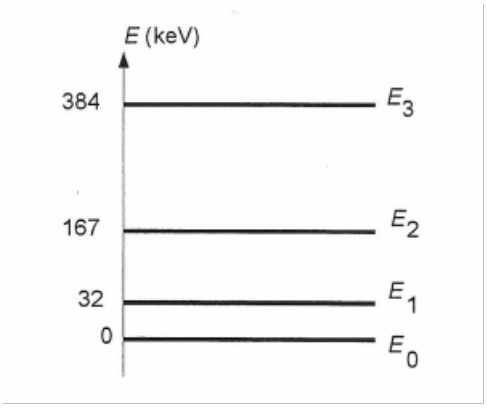
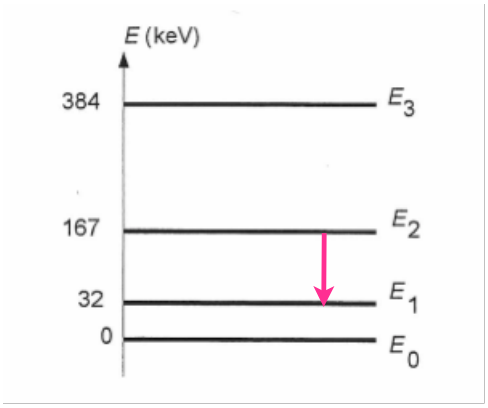


Figure 2. Diagramme énergétique représentant les premiers niveaux du noyau de mercure

9) À quelle transition correspond le rayonnement d'énergie E = 135 keV ?



On obtient 135 en faisant 167 – 32 : la transition est donc la transition du niveau d'énergie E_2 vers le niveau d'énergie E_1.

Exercice 2

Ecrivez les équations nucléaires des réactions de transmutation suivantes :

On équilibre ces équations en utilisant la conservation de la masse (« ligne des exposants ») et la conservation de la charge (« ligne des indices »).

(a) $? + \gamma \longrightarrow \beta + {}^{20}Ne$

$${}^{20}_{9}F + \gamma \longrightarrow {}^{0}_{-1}p + {}^{20}_{10}Ne$$

(b) ${}^{20}Ne + {}^{20}Ne \longrightarrow {}^{16}O + ?$

$${}^{20}_{10}Ne + {}^{20}_{10}Ne \longrightarrow {}^{16}_{8}O + {}^{24}_{12}Mg$$

(c) ${}^{44}Ca + ? \longrightarrow \gamma + {}^{48}Ti$

$${}^{44}_{20}Ca + {}^{4}_{2}He^{2+} \longrightarrow \gamma + {}^{48}_{22}Ti$$

(d) $^{27}Al + {}^{2}H \longrightarrow ? + {}^{28}Al$

$$^{27}_{13}Al + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{28}_{13}Al$$

Exercice 3

On peut prévoir le type de désintégration probable d'un nucléïde.

- Les nucléïdes situés au dessus de la bande de stabilité sont riches en neutrons. Ils peuvent se stabiliser en émettant une particule β.

  Exemple : équilibrer la transformation nucléaire suivante :

  $$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \beta + \gamma$$

- Les nucléïdes qui sont riches en neutrons peuvent aussi réduire leur nombre de neutrons par émission spontanée de neutron :

  Exemple : équilibrer la transformation nucléaire suivante :

  $$^{87}_{36}Kr \longrightarrow {}^{86}_{36}Kr + n$$

- Les nulcéïdes situés au dessous de la bande de stabilité sont riches en protons. Ils peuvent se stabiliser et se déplacer vers la bande de stabilité en émettant un positon :

  Exemple : équilibrer la transformation nucléaire suivante :

  $$^{29}_{15}P \longrightarrow {}^{29}_{16}S + \beta$$

- Les nulcéïdes riches en protons peuvent aussi réduire leur nombre de protons par capture d'électron :

  $$^{7}_{4}Be + \beta \longrightarrow {}^{7}_{3}Li$$

  ou par émission de proton :

  $$^{43}_{21}Sc \longrightarrow {}^{42}_{20}Ca + p + \gamma$$

Transformations chimiques

Exercice 4 : calcul d'une concentration à partir de la densité d'un liquide

Nous souhaitons acheter 1 L d'acide sulfurique fumant. Sur le site du fournisseur de produits chimiques, nous pouvons lire sur la fiche de sécurité de cet acide :

Formule brute (selon Hill)	H_2O_4S
Formule chimique	H_2SO_4
Numéro SH	2807 00 00
Numéro CE	231-639-5
Masse molaire	98.08 g/mol

Données physiques et chimiques	
Solubilité dans l'eau	(20 °C) soluble,(attention ! dégagement de chaleur)
Point de fusion	-20 °C
Masse molaire	98.08 g/mol
Densité	1.84 g/cm^3 (20 °C)
Valeur pH	0.3 (49 g/l, H_2O, 25 °C)
Point d'ebullition	335 °C
Pression de vapeur	0.0001 hPa (20 °C)

Cette solution commerciale d'acide sulfurique fumant contient **95 % en masse d'acide sulfurique H_2SO_4.**

1) Quelle remarque pouvez-vous faire concernant la densité indiquée parmi les données ?

   <u>Une densité s'exprime sans unité</u> car c'est le rapport de deux masses volumiques, en l'occurrence celle de la substance et celle de l'eau liquide pour les solides et les liquides, et celle de la substance et celle de l'air pour les gaz.

2) En utilisant cette densité, et le pourcentage massique d'acide sulfurique, déterminer la concentration en acide sulfurique de cette solution.

   d = 1,84 g à 20°C. Donc 1 litre pèse 1, 84 kg soit $1,8.10^3$ g.
   Comme le pourcentage massique de l'acide sulfurique est 95%, il y a donc 0,95 x $1,8.10^3$ g d'acide dans un litre, soit 1,75. 10^3 g d'acide.

   Soit n=m/M mol : n = 1,75. 10^3 /98,08 = 17,84 = 17,8 mol.

   La concentration de l'acide est donc C = 17,8 mol.L^{-1}

Exercice 5 : pressions partielles des gaz parfaits

On considère un volume V = 11,3 L d'un mélange qui contient les gaz suivants (considérés parfaits), à la température T = 60°C et sous la pression P = 1,60 bar :

% de diazote : 45
% de dioxygène : 30

% de dioxyde de carbone : 25

Calculer la quantité de matière de chacun des gaz et la pression partielle de chaque gaz.

La pression totale vaut P = 1,60 bar
La fraction molaire du diazote est y_{N2} = 0,45
La fraction molaire du dioxygène est y_{O2} = 0,30
La fraction molaire du dioxyde de carbone est y_{CO2} = 0,25

D'après la loi de Dalton, la pression partielle P_i de chaque gaz est : $P_i = y_i.P$

Ainsi :
La pression partielle du diazote est P_{N2} = 0,45x1,60 = 0,72 bar
La pression partielle du dioxygène est P_{O2} = 0,30x1,60 = 0,48 bar
La pression partielle du dioxyde de carbone est P_{CO2} = 0,25x1,60 = 0,40 bar

La quantité de matière s'obtient à partir de l'équation d'état vérifiée par tous les gaz parfaits :

$P_{N2}.V = n_{N2}.R.T$ $\quad$ **$n_{N2} = 0,72.10^5 \times 11,3.10^{-3} / 8,314 \times (23,15+60)$**
n_{N2} = 0,29 mol

$P_{O2}.V = n_{O2}.R.T$ $\quad$ **$n_{O2} = 0,48.10^5 \times 11,3.10^{-3} / 8,314 \times (23,15+60)$**
n_{O2} = 0,20 mol

$P_{CO2}.V = n_{CO2}.R.T$ $\quad$ **$n_{CO2} = 0,40.10^5 \times 11,3.10^{-3} / 8,314 \times (23,15+60)$**
n_{CO2} = 0,16 mol

Autre méthode :

On calcule n_{Tot} à partir de $PV = n_{TOT}.R.T$ $\quad$ **n_{TOT} = 0,65 mol**

Puis on en déduit ensuite les quantités de matière de chaque gaz :

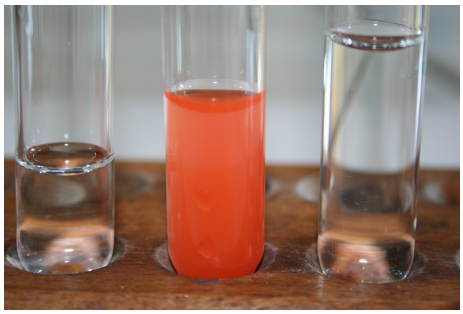
Il y a 45% de diazote soit : 0,29 mol
Il y a 30% de dioxygène soit : 0,20 mol
Il y a 25% de dioxyde de carbone soit : 0,16 mol

Cf ci-dessus : la loi de Dalton permet de calculer les pressions partielles.

On rappelle : R = 8,31 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ $\quad$ 1 bar = 1.10^5 Pa $\quad$ T/K = T/°C + 273,15

Exercice 7 : relation de Guldberg et Waage, expressions de constante d'équilibre.

On étudie la formation puis la redissolution de l'iodure de mercure(II) $HgI_{2(s)}$, qui est un solide qui a une magnifique couleur orange.



La première réaction est la formation de ce solide par la réaction entre les ions mercurique Hg^{2+} et les ions I^- selon l'équation-bilan :

$$Hg^{2+}_{(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} = HgI_{2(s)} \quad K°_1$$

1) Exprimez $K°_1$ en fonction des activités des trois espèces, puis en considérant les ions comme dilués.

$$K°_1 = \frac{1}{\frac{[Hg^{2+}]_{éq}}{c°^2}\frac{[I^-]_{éq}}{c°^2}^2} = \frac{c°^3}{[Hg^{2+}]_{éq}[I^-]^2_{éq}}$$

2) Si la concentration des ions mercure $Hg^{2+}_{(aq)}$ est initialement $C_0 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}, quelle doit être la concentration des ions $I^-_{(aq)}$ pour qu'apparaisse le premier grain (ou premier cristal) de solide $HgI_{2(s)}$, c'est à dire pour que le quotient réactionnel soit égal à $K_s = K°_1$?

Soit Q le quotient réactionnel associé à [1] :

$$Q == \frac{c°^3}{[Hg^{2+}][I^-]^2}$$

Le premier grain de cristal va apparaître si Q $\leq$ K°$_1$:
Soit :

$$Q = \frac{c°^3}{[Hg^{2+}][I^-]^2} \leq K°_1$$

Quand le tout premier grain de solide apparaît, on peut dire que cela n'a quasiment pas consommé d'ions mercure, donc dans l'expression du quotient

réactionnel, nous pouvons dire que la concentration des ions mercure n'a pas changé : $[Hg^{2+}] = C_0$.

Ainsi : $Q == \frac{c^{\circ 3}}{[Hg^{2+}][I^-]^2} \leq K^\circ_1$ **s'écrit :** $Q = \frac{c^{\circ 3}}{C_0[I^-]^2} \leq K^\circ_1$ $\quad \frac{c^{\circ 3}}{C_0 K^\circ_1} \leq [I^-]^2$

Il y aura donc précipitation dès que : $[I^-] \geq \sqrt{\frac{c^\circ}{C_0 K^\circ_1}} c^\circ$

Ensuite ce solide disparaît si l'on utilise un excès d'ions I^- :

$$HgI_{2(s)} + 2\,I^-_{(aq)} = HgI_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad K^\circ_2$$

3) Exprimez la constante d'équilibre K°_2 de cette réaction dans le cadre des solutions diluées.

$$K^\circ_2 = \frac{[Hg_4^{2-}]_{éq}/c^\circ}{[I^-]^2_{éq}/c^{\circ 2}} = \frac{[Hg_4^{2-}]_{éq}\,c^\circ}{[I^-]^2_{éq}}$$

4) A partir des résultats suivants, exprimer la constante K°_3 de la réaction suivante en fonction de K°_1 et K°_2 :

$$Hg^{2+}_{(aq)} + 4\,I^-_{(aq)} = HgI_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad K^\circ_3$$

$$K^\circ_3 = \frac{[Hg_4^{2-}]_{éq}\,c^{\circ 4}}{[Hg^{2+}]_{éq}[I^-]^4_{éq}} = \frac{[Hg_4^{2-}]_{éq}\,c^\circ}{[I^-]^2_{éq}} \frac{c^{\circ 3}}{[Hg_4^{2-}]_{éq}[I^-]^2_{éq}}$$

$$K^\circ_3 = \underbrace{\frac{[Hg_4^{2-}]_{éq}\,c^\circ}{[I^-]^2_{éq}}}_{K^\circ_2} \underbrace{\frac{c^{\circ 3}}{[Hg_4^{2-}]_{éq}[I^-]^2_{éq}}}_{K^\circ_1}$$

En conclusion : $K^\circ_3 = K^\circ_1.K^\circ_2$

Exercice 8 : avancement volumique ξ_v d'une réaction d'oxydo-réduction

L'acide oxalique peut être oxydé par les ions permanganate et cette transformation chimique est une réaction d'oxydo-réduction qui peut être décrite par la réaction d'équation-bilan : (le pH est maintenu constant grâce à une solution tampon).

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2C_2O_4 + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_{2(g)} + 8\ H_2O$$

En mol.L^{-1}	2 MnO_4^-	+ 5 $H_2C_2O_4$	+ 6 H^+	$\longrightarrow$	2 Mn^{2+}	+ 10 $CO_{2(g)}$	+ 8 H_2O
t = 0	0,0100	0,0800	pH=1,0	▌	0	0	solvant
à t_1	0,0050	**0,0675**	pH=1,0	▌	**0,0050**	**0,0250**	solvant
à t_2	**0,0020**	**0,0600**	pH=1,0	▌	0,0080	**0,0400**	solvant
t_{infini}	0	**0,0700**	pH=1,0	▌	**0,0100**	**0,0500**	solvant

Ligne 2 : 0,01 – 2.ξ = 0,0050 d'où : ξ = 0,0025 mol
Ligne 3 : 0,0080 = 2.ξ d'où : ξ = 0,0040 mol
Ligne 4 : ξ = 0,0050 mol

1) Remplir le tableau précédent où ce sont les concentrations qui sont utilisées.

Voir ci-dessus

2) Reprendre la même question mais cette fois, l'équation-bilan qui décrit l'évolution du système est écrite différemment :

$$4\ MnO_4^- + 10\ H_2C_2O_4 + 12\ H^+ = 4\ Mn^{2+} + 20\ CO_{2(g)} + 16\ H_2O$$

En mol.L^{-1}	4 MnO_4^-	+ 10 $H_2C_2O_4$	+ 12 H^+	$\longrightarrow$	4 Mn^{2+}	+ 20 $CO_{2(g)}$	+ 16 H_2O
t = 0	0,0100	0,0800	pH=1,0	▌	0	0	solvant
à t_1	0,0050	**0,0675**	pH=1,0	▌	**0,0050**	**0,0250**	solvant
à t_2	**0,0020**	**0,0600**	pH=1,0	▌	0,0080	**0,0400**	solvant
t_{infini}	0	**0,0700**	pH=1,0	▌	**0,0100**	**0,0500**	solvant

Ligne 2 : 0,01 – 4.ξ = 0,0050 d'où : ξ = 0,00125 mol
Ligne 3 : 0,0080 = 4.ξ d'où : ξ = 0,0020 mol
Ligne 4 : ξ = 0,0025 mol

Il faut bien remarquer que quelque soit l'écriture de la réaction qui décrit la transformation chimique, les quantités de matière a une date t sont les mêmes. C'est l'avancement qui aura une valeur différente selon l'écriture de la réaction.

Exercice 9 : dans les navettes spatiales, expressions de constantes d'équilibre

Pour des vols spatiaux courts, le dioxygène nécessaire aux astronautes peut être embarqué et dans la navette, des cartouches d'hydroxyde de lithium permet de piéger le dioxyde de carbone émis, selon la réaction :

$$CO_{2(g)} + 2\ Li(OH)_{(s)} = Li_2CO_{3(s)} + H_2O_{(l)}.$$

1) Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction (loi d'action des masses ou relation de Guldberg et Waage).

$$K° = \frac{1x1}{1^2 x \frac{P_{CO2,éq}}{P°}} \qquad K° = \frac{P°}{P_{CO2,éq}}$$

Pour des vols prolongés, et des missions plus longues, l'équipage doit régénérer le dioxygène O_2 à partir de CO_2. Par exemple, dans la station spatiale russe Salyout du début des années 80, et qui a été remplacée par la station Mir par la suite, le superoxyde de potassium KO_2 solide réagit avec le dioxyde de carbone CO_2. Il se forme du carbonate de potassium solide.

La constante d'équilibre K° de la réaction a pour expression :

$$K° = (P_{O2}/P°)^3/(P_{CO2}/P°)^2$$

2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se rapporte à cette constante d'équilibre.

D'après la constante d'équilibre, alors les nombres stoechiométriques algébriques de O_2 et de CO_2 valent respectivement :
$n_{O2} = 3$
et $n_{CO2} = 2$

$$\mathbf{a\ KO_{2(s)} + 2\ CO_{2(g)} = 3\ O_{2(g)} + b\ K_2CO_{3(s)}}$$

Par conservation de l'élément carbone, on en déduit que b = 2 et donc par conservation de l'élément potassium, on en déduit que a = 4 également.

D'où l'équation-bilan de la réaction :

$$\mathbf{4\ KO_{2(s)} + 2\ CO_{2(g)} = 3\ O_{2(g)} + 2\ K_2CO_{3(s)}}$$

Exercice 10 : avancement maximal et état final d'un système

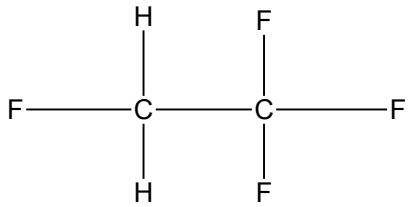
Les fréons ont été largement utilisés autrefois dans les bombes aérosols et comme fluides réfrigérants dans les réfrigérants et les climatiseurs. Mais ils contribuent à l'effet de serre et attaquent la couche d'ozone. Alors on utilise aujourd'hui des substituts, comme $C_2H_2F_4$, appelé HFC-134a dans l'industrie : il n'altère pas la couche d'ozone mais contribue cependant à l'effet de serre.

Il est formé par la réaction totale :

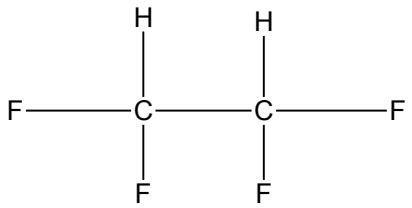
$$C_2HF_3 + HF \longrightarrow C_2H_2F_4$$

1) Ecrire toutes les formules développées des isomères qui ont la formule moléculaire $C_2H_2F_4$. Quel type d'isomérie les lie ?

Il n'y en a pas beaucoup :



1,1,1,2-tetrafluoroethane

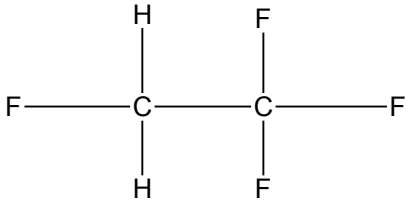


1,1,2,2-tetrafluoroethane

Ils sont liés par une isomérie de position des atomes de fluor, ou d'hydrogène si l'on veut également.

2) Le HFC-134a est le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane : repérez-le parmi les isomères que vous avec représentés.

C'est donc :



1,1,1,2-tetrafluoroethane

On fait réagir 100 g de C_2HF_3 avec 30,12 g de HF.

3) Quelle masse de peut-on obtenir et quelle est la masse du réactif en excès à la fin de la réaction ?

$$C_2HF_3 + HF \longrightarrow C_2H_2F_4$$

Quantité de matière de C_2HF_3 : n_1 = 100/82,03 = 1,22 mol
Quantité de matière de HF : n_2 = 30,12/20,01 = 1,50 mol

Donc d'après ce bilan, le réactif limitant est l'alcène C_2HF_3 : on peut donc obtenir au maximum 1,22 mol de $C_2H_2F_4$ soit 1,22x102,04 = 124,49 g

Données : masses molaires : C_2HF_3 : 82,03 g.mol^{-1}
HF : 20,01 g.mol^{-1}
HFC-134a : 102,04 g.mol^{-1}

Exercice 11 : avancement maximal

Un échantillon de magnésium $Mg_{(s)}$ de masse 0,450 g brûle dans le diazote $N_{2(g)}$ pour former du nitrure de magnésium $MgN_{3(s)}$. La réaction est totale :

$$2\ Mg_{(s)} + 3\ N_{2(g)} = 2\ MgN_{3(s)} \qquad \textit{réaction totale}$$

1) Quelle masse de nitrure de magnésium obtient-on ? Quelle est alors la valeur de l'avancement ξ puisque la réaction est totale ?

Quantité de matière de $Mg_{(s)}$: n_1 = 0,450/24,31 = 1,85.10^{-2} mol

Or 1 mol de magnésium fournit 1 mol d'hydrure donc on peut obtenir 1,85.10^{-2} mol d'hydrure soit :

1,85.10^{-2} x (2x24,31+6x14,01) = 2,455 g

L'avancement vaut donc ξ_{max} tel que 1,85.10^{-2} – 2ξ_{max} = 0 soit

ξ_{max} = 9,25.10^{-3} mol

2) Quelle masse de diazote est nécessaire ?

La masse de diazote nécessaire est celle qui correspond à 3ξ_{max}, soit ume masse m égale à :
m = 3 x 9,25.10^{-3} x 28,02 = 0,778 g

Données : masses molaires en g.mol^{-1} Mg : 24,31 N : 14,01

Exercice 13 : dissolution de $AgBr_{(s)}$

On étudie la dissolution du bromure d'argent solide $AgBr_{(s)}$ par une solution de thiosulfate de sodium (2 Na+ $S_2O_3^{2-}$). Il se forme un ion $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ et des ions Br^- sont libérés. Tous les ions cités sont en solution.

1) Ecrivez le bilan de cette dissolution de $AgBr_{(s)}$ avec le nombre stoechiométrique 1 pour le réactif $AgBr_{(s)}$.

$$\mathbf{AgBr_{(s)} + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} = Ag(S_2O_3)_2^{3-}{}_{(aq)} + Br^-{}_{(aq)}}$$

2) Exprimez la constante K° de cette réaction à l'aide des activités puis en considérant le milieu comme dilué. K°=16.

D'après la relation de Guldberg et Waage,

$$K° = \frac{\dfrac{\left[Ag(S_2O_3)_2^{3-}\right]_{éq}}{c°}\dfrac{\left[Br^-\right]_{éq}}{c°}}{\dfrac{\left[S_2O_3^{2-}\right]_{éq}^2}{c°^2}}$$

On ajoute une quantité de matière $n_1 = 5{,}00.10^{-2}$ mol de $AgBr_{(s)}$ dans un volume V=2,00 L de thiosulfate de sodium de concentration $C_2=4{,}00.10^{-2}$ mol.L^{-1}.

3) Le système est-il à l'équilibre ?

Nous allons calculer le quotient réactionnel Q et le comparer à la valeur de la constante d'équilibre K° = 16.

$$Q = \frac{\dfrac{\left[Ag(S_2O_3)_2^{3-}\right]}{c°}\dfrac{\left[Br^-\right]}{c°}}{\dfrac{\left[S_2O_3^{2-}\right]^2}{c°^2}}$$

Sans développer davantage, nous voyons qu'il n'y a pas d'ions Br^- ni d'ions $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$: le système ne peut donc pas être à l'équilibre initialement.

Conclusion : le système évolue dans le sens direct et l'on peut proposer donc de décrire son évolution. C'est l'objet de la question suivante.

4) A l'aide d'un tableau d'avancement et de votre calculatrice, déterminer l'avancement ξ à l'équilibre. La réaction est-elle totale ?

En mol	$AgBr_{(s)}$ +	$2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ =	$Ag(S_2O_3)_2^{3-}{}_{(aq)}$ +	$Br^-{}_{(aq)}$
t = 0	**$5{,}00.10^{-2}$**	**$8{,}00.10^{-2}$**	**0**	**0**
$t_{éq}$	**$5{,}00.10^{-2} - \xi_{éq}$**	**$8{,}00.10^{-2} - 2\xi_{éq}$**	**$\xi_{éq}$**	**$\xi_{éq}$**

A l'équilibre : attention, on calcule les concentrations et le volume total est de 2 L :

$[S_2O_3^{2-}]_{éq} = 4{,}00.10^{-2} - x_{éq}$
$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]_{éq} = x_{éq}/2$
$[Br^-]_{éq} = x_{éq}/2$

Alors dans l'expression de la relation de Guldberg et Waage, cela conduit à l'équation :

$$K° = \frac{\frac{\left[Ag(S_2O_3)_2^{3-}\right]}{c°}\frac{\left[Br^-\right]}{c°}}{\frac{\left[S_2O_3^{2-}\right]^2}{c°^2}} = \frac{\frac{x_{éq}}{2c°}\frac{x_{éq}}{2c°}}{\left(\frac{0{,}04 - x_{éq}}{c°}\right)^2} \qquad K° = \frac{\left(\frac{x_{éq}}{2}\right)^2}{0{,}04 - x_{éq}^2} \qquad K° = \frac{x_{éq}^2}{4(0{,}04 - x_{éq})^2}$$

$$16 = \frac{x_{éq}^2}{4(0{,}04 - x_{éq})^2} \qquad 64 = \frac{x_{éq}^2}{(0{,}04 - x_{éq})^2} \qquad 8 = \frac{x_{éq}}{0{,}04 - x_{éq}} \qquad x_{éq} = \frac{8.0{,}04}{1+8}$$

$$x_{éq} = \frac{0{,}32}{9} \qquad x_{éq} = \frac{0{,}32}{9}$$

$x_{éq} = 3{,}56.10^{-2}$ mol.L^{-1} et comme $\xi_{éq} = x_{éq}.V$: **$\xi_{éq} = 2x3{,}56.10^{-2}$ mol**

$\xi_{éq} = 7{,}12.10^{-2}$ mol

On remarque que cet avancement est supérieur à l'avancement maximal :

$\xi_{max} = 5{,}00.10^{-2}$

Ainsi l'état final n'est pas un état d'équilibre et l'on se retrouve en présence d'une solution qui contient uniquement les ions $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ et les ions Br^-. Il y a une rupture d'équilibre.

Exercice 14 : évolutions de quelques systèmes

Soit la réaction équilibrée :

$$CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)} \quad K° = 0{,}1$$

Prévoir le sens d'évolution des différents systèmes vers l'état d'équilibre si l'on part de :

1) $[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$
2) $[CH_3COOH]_0 = [HCOOH]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$
3) $[CH_3COOH]_0 = = [HCOOH]_0\ [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$
4) $[CH_3COOH]_0 = 0,10$ mol.L-1 et $[HCOOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,010\ mol.L^{-1}$

Dans le cas du mélange initial de la question 1), déterminer les valeurs des concentrations à l'équilibre.

Comparons dans chaque cas le quotient réactionnel initial Q_0 à la constante d'équilibre K° :

$CH_3COOH_{(aq)} + HCOO^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HCOOH_{(aq)}$ K° = 0,1

1) $[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$

Comme il n'y a pas d'acide HCOOH, le système n'est pas à l'équilibre et il évolue dans le sens direct : $Q_{01} = 0 < K°_1$ de façon à ce que le quotient réactionnel augmente pour atteindre la valeur de la constante à l'équilibre K°.

2) $[CH_3COOH]_0 = [HCOOH]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$

Comme il n'y a pas de base $HCOO^-$, le système n'est pas à l'équilibre et il évolue dans le sens indirect : $Q_{02} \rightarrow \infty >> K°_1$

3) $[CH_3COOH]_0 = = [HCOOH]_0\ [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$

$Q_{03} = 1$: $Q_{03} > 1$ alors le système évolue naturellement dans le sens d'une diminution du quotient réactionnel de façon à ce que Q_{03} diminue pour atteindre la valeur finale $Q_{f3} = K°_1$. Le système évolue donc dans le sens indirect.

4) $[CH_3COOH]_0 = 0,10$ mol.L-1 et $[HCOOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,010\ mol.L^{-1}$

$Q_{04} = 0,1$: $Q_{04} = K°$: alors le système n'évolue pas car il est déjà à l'équilibre chimique ; en effet : $Q_{04} = K°$. Du point de vue macroscopique, il n'y a aucune évolution.

Reprenons l'étude du cas 1) :

$[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = [CH_3COO^-]_0 = 0,10\ mol.L^{-1}$

l'évolution est telle que :

En mol	$CH_3COOH_{(aq)}$ +	$HCOO^-_{(aq)}$ =	$CH_3COO^-_{(aq)}$ +	$HCOOH_{(aq)}$
t = 0	0,10	0,10	0,10	0
$t_{éq}$	$0,10 - x_{éq}$	$0,10 - x_{éq}$	$0,10 + x_{éq}$	$x_{éq}$

Il faut donc résoudre maintenant l'équation qui fait apparaître l'avancement volumique à l'équilibre :

$$K° = 0,1 = \frac{x_{éq}(0,10 + x_{éq})}{(0,10 - x_{éq})^2} \qquad 0,1 = \frac{0,10x_{éq} + x^2_{éq}}{0,010 - 0,2.x_{éq} + x^2_{éq}} \qquad 1 = \frac{x_{éq} + 10x^2_{éq}}{0,010 - 0,2.x_{éq} + x^2_{éq}}$$

$$0,010 - 0,2.x_{éq} + x^2_{éq} = x_{éq} + 10x^2_{éq} \qquad 9x^2_{éq} + 1,2x_{éq} - 0,010 = 0$$

qui conduit aux deux solutions suivantes :
$x_{éq1} = 7,87.10^{-3}$ mol.L^{-1}
$x_{éq2} = -1,41.10^{-1}$ mol.L^{-1}

Nous retenons la première valeur, positive :
$x_{éq1} = 7,87.10^{-3}$ mol.L^{-1} = $7,9.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Ainsi à l'équilibre, il y a dans la solution :

$[CH_3COOH]_0 = [HCOO^-]_0 = 0,0921$ mol.L^{-1} = 0,09 mol.L^{-1}
$[CH_3COO^-]_0 = 0,1079$ mol.L^{-1} = 0,11 mol.L^{-1}
$[HCOOH]_0 = 7,9.10^{-3}$ mol.L^{-1} = 8.10^{-3} mol.L^{-1}

Exercice 15 : équilibre de Deacon

Le chlorure d'hydrogène et le dioxygène en présence d'un catalyseur donnent lieu à l'équilibre chimique en phase gazeuse :

$$4\ HCl_{(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(g)} + 2\ Cl_{2(g)}$$

- La phase gazeuse est assimilée à un gaz parfait et on rappelle la constante des gaz parfaits : R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}.
- La pression de référence de 1 bar est notée p°.

La constante d'équilibre K° de cette réaction dépend de la température T, exprimée en kelvin :

$$LnK°(T) = \frac{13\,880}{T} - 15{,}7$$

1) Calculer K° à 800 K.

Application numérique : LnK°(T) = (13 880/800)-15,7 = 1,65

D'où : K° = exp(1,65) = 5,21

On mélange dans un réacteur n_0 = 3 moles de constituants gazeux répartis en n_1 mole de HCl , n_2 mole de O_2 , n_3 mole de H_2O et n_4 mole de Cl_2 sous une pression totale constante égale à 1 bar et à T = 800 K.

2) Calculer la pression partielle des différents gaz dans le cas suivant :

$n_1 = n_2 = 1$
$n_3 = n_4 = 0{,}5$

D'après la loi de Dalton : $P_i = y_i.P$

P_i est la pression partielle du gaz parfait A_i
y_i. est la fraction molaire du gaz parfait A_i

Ainsi :

Constituants	n_i	$y_i = n_i/n_0$	$P_i = y_i.P$
HCl	1	0,33=1/3	0,33= 1/3
O_2	1	0,33= 1/3	0,33=1/3
H_2O	0,5	0,17=1/6	0,17=1/6
Cl_2	0,5	0,17=1/6	0,17=1/6

3) Calculer le quotient réactionnel initial Q_0.

Exprimons le quotient réactionnel :

$$Q_0 = \frac{\left(\frac{P_{H2O}}{P°}\right)^2\left(\frac{P_{Cl2}}{P°}\right)^2}{\left(\frac{P_{HCl}}{P°}\right)^4\left(\frac{P_{O2}}{P°}\right)} = \frac{\left(\frac{1}{6}\right)^2\left(\frac{1}{6}\right)^2}{\left(\frac{1}{3}\right)^4\left(\frac{1}{3}\right)} \qquad Q_0 = \frac{81x3}{36x36} \qquad Q_0 = \frac{3}{4x4} \qquad Q_0 = \frac{3}{4x4}$$

4) Comparer Q_0 à K° et conclure sur le sens d'évolution du système.

Q0 = 3/16 = 0,1875

Donc Q_0 < K° : nous pouvons donc prévoir que le système évolue dans le sens direct, de façon à ce que ce quotient Q augmente jusqu'à atteindre la valeur K°.

Exercice 16 : quelques solubilités

A l'équilibre, il y a autant d'ammoniac que d'iodure d'hydrogène.
La pression partielle des deux gaz est donc la même, soit : 0,927/2 bar.

D'après la relation de Guldberg et Waage,

$$K° = \left(\frac{P_{NH3}}{P°}\right)\left(\frac{P_{HI}}{P°}\right)$$

$$K° = \left(\frac{0,927}{2}\right)\left(\frac{0,927}{2}\right)$$

A.N : $K° = 0,215$

Exercice 17 : dissociation du carbonate de calcium

A 1000 K, la constante K° de l'équilibre suivant vaut K° = 0,91.

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad [1]$$

1) Quelle est la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre ?

Relation de Gudlberg et Waage :

A l'équilibre : $K° = \frac{P_{CO2,éq}}{P°} = 0,91$

La pression partielle du dioxyde de carbone est égale à $P_{CO2,éq} = 0,91$ bar.

2) Quelle masse minimale de carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ faut-il enfermé dans une enceinte de 10 L initialement vide et que l'on porte à 1000 K pour que cet équilibre [1] s'établisse ?

Soi m_0 la masse minimale de $CaCO_3$ que l'on va introduire dans l'enceinte. Cela correspond à une quantité de matière minimale $n_0 = m_0/M_{CaCO3}$

En mol	$CaCO_{3(s)}$ =	$CaO_{(s)}$ +	$CO_{2(g)}$
t = 0	n_0	0	0
$t_{éq}$	$n_0 - \xi_{éq}$	$\xi_{éq}$	$\xi_{éq}$

A l'équilibre :

$P_{CO2,éq}$ = 0,91 bar . Utilisons l'équation d'état des gaz parfaits afin de calculer l'avancement à l'équilibre :

$P_{CO2,éq}.V = \xi_{éq}.R.T$ A.N : $\xi_{éq} = P_{CO2,éq}.V/R.T$

$\xi_{éq} = (0,91.10^5 \times 10.10^{-3})/(8,314 \times 1000) = 0,109$ mol

Donc il faut, pour que cet équilibre puisse s'établir, que $n_0 - \xi_{éq} \geq 0$ soit :

$n_0 = 0,109$ mol

Ce qui correspond à une masse m_0 qui vaut : $m_0 = n_0.M_{CaCO3}$:

$m_0 = n_0.M_{CaCO3} = 0,109 \times (40,1 + 12,0 + 3 \times 16) = 10,91$ g

<u>Question subsidiaire</u> : si l'on met une quantité plus faible dans l'enceinte, que se passe-t-il ?

Tant que l'on n'a pas atteint 0,91 bar, alors le quotient réactionnel est plus petit que K° donc le système évolue dans le sens direct. Dans ce cas, le carbonate de calcium se dissocie.

Si l'on ne place cette quantité minimale m_0, alors tout le carbonate aura disparu, il y aura donc $CaO_{(s)}$ dans l'enceinte et du $CO_{2(g)}$ mais à une pression inférieure à 0,91 bar. L'état final ne sera pas un état d'équilibre chimique : il y aura eu rupture d'équilibre.

Exercice 18 : oxydation du cuivre par l'acide nitrique

Soit la réaction d'oxydation du métal cuivre par une solution aqueuse d'acide nitrique H_3O^+, NO_3^- d'équation :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut, à 25°C : $K° = 1.\ 10^{+63}$

À un instant donné, la solution de volume V = 500 mL contient 0,015 mol d'ions Cu^{2+} dissous, une concentration en ions nitrate de $[NO_3^-]$ = 80 mmol.L^{-1}, et son pH est de 1,0.
Un morceau de cuivre de 12 grammes est immergé dans la solution (M_{Cu} = 63,5 g.mol^{-1}).
La solution est surmontée d'une atmosphère fermée de volume V = 1,0 L, où la pression partielle en monoxyde d'azote est de P_{NO} = 15 kPa.
La température est maintenue à 25°C dans tout le système par un thermostat. La constante des gaz parfaits est : R = 8,31 J·K^{-1}·mol^{-1}.

1) Déterminer si le système ainsi décrit est à l'équilibre, et dans le cas contraire décrire complètement l'état final.

Le système décrit est à l'équilibre si le quotient réactionnel Q est égal à la constante d'équilibre K°.

Il nous faut donc calculer le quotient réactionnel Q.

$$Q = \frac{\left(\frac{[Cu^{2+}]}{c°}\right)^3 . \left(\frac{P_{NO}}{P°}\right)^2 . 1^{12}}{1^3 . \left(\frac{[H_3O^+]}{c°}\right)^8 . \left(\frac{[NO_3^-]}{c°}\right)^2}$$

La concentration des ions Cu^{2+} se calcule facilement : $[Cu^{2+}] = \frac{0,015}{0,500} = 0,030 \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration des ions nitrate NO_3^- est, elle, donnée : $[NO_3^-] = 80.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Et comme le pH vaut 1,0 : $[H_3O^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

La pression partielle de NO est connue : $P_{NO} = 15.10^3$ Pa = 15.10^{-2} bar

Alors calculons le quotient réactionnel : $Q = \frac{(0,030)^3 . (15.10^{-2})^2 . 1^{12}}{1^3 . (0,1)^8 . (80.10^{-3})^2}$

$$Q = \frac{(0,030)^3 . (15.10^{-2})^2 . 1^{12}}{1^3 . (0,1)^8 . (80.10^{-3})^2} = \frac{6,075.10^{-3}}{6,4.10^{-11}}$$

$Q = 9,5.10^7$

Le système n'est pas du tout à l'équilibre car Q << K°.
Il évolue donc dans le sens direct de façon à ce que Q atteigne la valeur K°.

Quel sera l'état final ? Calculons l'avancement ξ qui permettrait d'atteindre l'état d'équilibre chimique à la fin de l'évolution :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

à t = 0 :	**12/63,5**	**0,1x0,5**	**80.10^{-3}x0,5**	**0,015**	**15.10^3x1,0.10^{-3}/8,31x298**
à t = 0 :	**0,19**	**0,05**	**40.10^{-3}**	**0,015**	**$6,06.10^{-3}$**
à t :	**0,19-3ξ**	**0,05-8ξ**	**40.10^{-3}-2ξ**	**0,015+3ξ**	**$6,06.10^{-3}$+2ξ**

La constante K° a une valeur très grande : on peut dire que la transformation sera totale. Recherchons quel est le réactif limitant :

Si c'est Cu : $0,19-3\xi = 0$ $\xi_1 = 0,063$ mol

Si c'est H_3O^+ : $0,05-8\xi = 0$ $\xi_2 = 0,00625$ mol

Si c'est NO_3^- : $40.10^{-3}-2\xi_3 = 0$ $\xi_3 = 0,02$ mol

Ce sont donc les ions H_3O^+.

Comme la constante est très grande, alors ils disparaissent et l'avancement vaut donc : $\xi_2 = 0,00625$ mol, ce qui donne :

$$3Cu_{(s)} + 8H_3O^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} = 3\ Cu^{2+}_{(aq)} + 2NO_{(g)} + 12\ H_2O_{(l)}$$

à t = 0 :	**0,19**	**0,05**	**40.10^{-3}**	**0,015**	**$6,06.10^{-3}$**
à t :	**$0,19-3\xi_2$**	**$0,05-8\xi_2$**	**$40.10^{-3}-2\xi_2$**	**$0,015+3\xi_2$**	**$6,06.10^{-3}+2\xi_2$**
soit :	**0,17**	**ε**	**0,0275**	**0,03375**	**0,0186**

Il faut bien remarquer que la réaction est totale, mais l'équilibre chimique reste atteint, et l'on peut calculer la quantité, extrèmement faible, d'ions H_3O^+ qui reste dans la solution. Utilisons pour cela la constante K° (si on utilise K° pour calculer ε, c'est bien que l'équilibre est encore établi, on ne peut pas parler de rupture d'équilibre, mais de réaction totale uniquement).

La concentration des ions Cu^{2+} est : $[Cu^{2+}] = \dfrac{0,03375}{0,500} = 0,0675\ mol.L^{-1}$

La concentration des ions nitrate NO_3^- est : $\left[NO_3^-\right] = \dfrac{0,0275}{0,500} = 0,055\ mol.L^{-1}$

$[H_3O^+] = \varepsilon\ mol.L^{-1} = ???$

La pression partielle de NO est calculable également :

$$P_{NO} = \frac{0,0186 \times 8,31 \times 293}{1,0.10^{-3}} = 4,53.10^4\ Pa = 0,45\ bar$$

Alors exprimons K°: $K° = 10^{63} = \dfrac{(0,0675)^3.(0,45)^2.1^{12}}{1^3.\left(\dfrac{\varepsilon}{V}\right)^8.(0,055)^2}$

Equation de laquelle on peut calculer ε :

$$\frac{\varepsilon}{V} = \sqrt[8]{\frac{(0{,}0675)^3.(0{,}45)^2.1^{12}}{10^{63}.1^3.(0{,}055)^2}}$$

$$\frac{\varepsilon}{V} = \sqrt[8]{\frac{(0{,}0675)^3.(0{,}45)^2.1^{12}}{10^{63}.1^3.(0{,}055)^2}}$$

$$\frac{\varepsilon}{V} = 8{,}2.10^{-9}\ \text{mol.L}^{-1}$$

Comme V = 0,5 L : ε = 4,1.10^{-9} mol

Ce qui donnerait pH = -Log(ε/V) = 8,1 la concentration des ions H_3O^+ est extrèmement faible.

On remarque que bien que la réaction soit totale, il y a quand même encore équilibre chimique à la fin et l'on peut calculer la concentration très très faible de l'espèce H_3O^+, en solution aqueuse. Cet équilibre n'est possible ici que parce que H_3O^+ est en solution aqueuse.

2) Quelle est la masse minimale que doit avoir le morceau de cuivre pour qu'il reste présent dans le système à l'état final ?

Il reste du cuivre si $n_{min}-3\xi_2 > 0$
Soit à la limite $n_{min} = 3\xi_2$

n_{min} = 3 x 0,00625 = 0,01875 mol

Soit une masse minimale qui vaut : m_{min} = 0,01875 x 63,5 g = 1,19 g.

Si on n'utilise pas cette masse minimale, cette fois, il y aura bien <u>rupture d'équilibre</u> car le cuivre sera en défaut. Il y aura rupture parce qu'il est ici solide.