**Structure et transformations en solution aqueuse – Chapitre 2**

# Rappels sur les transformations chimiques – TD

## Exercice 1 : Mélange équimolaire dans un réacteur

Un réacteur de volume $V = 1{,}0\,\text{L}$ contient un mélange équimolaire de $n_0$ mol de dihydrogène $H_{2(g)}$ et de $n_0$ mol d'air (composé à 20% de $O_{2(g)}$ et à 80% de $N_{2(g)}$). La réaction suivante, supposée totale, se produit dans le réacteur :

$$2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,H_2O_{(l)}.$$

**1.** Exprimer la composition du système dans l'état final en fonction de $n_0$.

On mesure dans l'état final une pression $P = 5{,}0\,\text{bar}$ et une température $T = 25°\text{C}$ dans le réacteur.

**2.** En supposant que les différents gaz dans le réacteur sont parfaits, déterminer la quantité de matière $n_0$.

**Correction :**

**1.** Le système contient $0{,}20\,n_0$ mol de $O_2$ dans l'état initial.
On réalise un tableau d'avancement :

| | $2\,H_{2(g)}$ | + | $O_{2(g)}$ | $\longrightarrow$ | $2\,H_2O_{(l)}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $n_0$ | | $0{,}20\,n_0$ | | 0 |
| $t_f$ | $n_0 - 2\,\xi_f$ | | $0{,}20\,n_0 - \xi_f$ | | $2\,\xi_f$ |

Le réactif limitant est $O_{2(g)}$, d'où l'avancement final : $\xi_f = 0{,}20\,n_0$ mol.
Le système contient dans l'état final $0{,}60\,n_0$ mol de $H_{2(g)}$, $0{,}40\,n_0$ mol de $H_2O_{(l)}$, et $0{,}80\,n_0$ mol de $N_{2(g)}$ qui n'ont pas réagi.

**2.** L'état final contient $1{,}40\,n_0$ mol de gaz (attention l'eau est liquide). D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on a : $P\,V = 1{,}40\,n_0\,R\,T$, d'où : $n_0 = \dfrac{P\,V}{1{,}40\,R\,T} = 0{,}14\,\text{mol}$.

## Exercice 2 : Expression de la constante de vitesse en fonction de la température

**1.** Rappeler la loi d'Arrhenius.

**2.** En supposant que l'énergie d'activation d'une réaction est indépendante de la température, exprimer la constante de vitesse $k(T)$ de cette réaction pour une température $T$ quelconque en fonction de la constante de vitesse $k(T_0)$ pour une température $T_0$.

**Correction :**

**1.** La loi d'Arrhenius donne : $\dfrac{\mathrm{d}\ln k(T)}{\mathrm{d}T} = \dfrac{E_a}{R\,T^2}$, avec $E_a$ l'énergie d'activation de la réaction.

**2.** En intégrant la loi d'Arrhenius, on obtient : $\displaystyle\int_{k(T_0)}^{k(T)} \mathrm{d}\ln k^\circ = \int_{T_0}^{T} \frac{E_a}{R\,T^2}\,\mathrm{d}T$, d'où : $\ln k(T) - \ln k(T_0) = \dfrac{E_a}{R}\left(-\dfrac{1}{T} + \dfrac{1}{T_0}\right)$, soit finalement : $k(T) = k(T_0)\exp\left[\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_0} - \dfrac{1}{T}\right)\right]$.

## Exercice 3 : Combinaisons de réactions

On donne les constantes d'équilibre associées aux réactions suivantes :

$$\mathrm{Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} = AgBr_{(s)}} \qquad K_1^\circ = 10^{12}$$
$$\mathrm{Ag^+_{(aq)} + 2\,CN^-_{(aq)} = Ag(CN)^-_{2(aq)}} \qquad K_2^\circ = 10^{21}$$
$$\mathrm{2\,Ag^+_{(aq)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} = 2\,Ag_{(s)} + 2\,H_3O^+_{(aq)}} \qquad K_3^\circ = 10^{27}$$

**1.** Déterminer la constante d'équilibre de la réaction : $\mathrm{AgBr_{(s)} + 2\,CN^-_{(aq)} = Ag(CN)^-_{2(aq)} + Br^-_{(aq)}}$.

**2.** Déterminer la constante d'équilibre de la réaction : $\mathrm{2\,Ag_{(s)} + 2\,Br^-_{(aq)} + 2\,H_3O^+_{(aq)} = 2\,AgBr_{(s)} + H_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}}$.

**Correction :**

**1.** La constante d'équilibre peut s'exprimer : $K^\circ = \dfrac{a_{\mathrm{Ag(CN)_2^-}}\, a_{\mathrm{Br^-}}}{a_{\mathrm{AgBr}}\, a_{\mathrm{CN^-}}^2} = \dfrac{a_{\mathrm{Ag(CN)_2^-}}}{a_{\mathrm{Ag^+}}\, a_{\mathrm{CN^-}}^2}\, \dfrac{a_{\mathrm{Ag^+}}\, a_{\mathrm{Br^-}}}{a_{\mathrm{AgBr}}} = \dfrac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = 10^9$.

**2.** La constante d'équilibre peut s'exprimer : $K^\circ = \dfrac{a_{\mathrm{AgBr}}^2\, a_{\mathrm{H_2}}\, a_{\mathrm{H_2O}}^2}{a_{\mathrm{Ag}}^2\, a_{\mathrm{Br^-}}^2\, a_{\mathrm{H_3O^+}}^2} = \dfrac{a_{\mathrm{AgBr}}^2}{a_{\mathrm{Ag^+}}^2\, a_{\mathrm{Br^-}}^2}\, \dfrac{a_{\mathrm{Ag^+}}^2\, a_{\mathrm{H_2}}\, a_{\mathrm{H_2O}}^2}{a_{\mathrm{Ag}}^2\, a_{\mathrm{H_3O^+}}^2} = \dfrac{\left(K_1^\circ\right)^2}{K_3^\circ} = 10^{-3}$.

## Exercice 4 : Combustion de fleur de soufre

La fleur de soufre est une poudre jaune constituée de soufre solide pur. Une masse $m = 0{,}40\,\mathrm{g}$ est chauffée à l'aide d'un bec Bunsen, puis introduite dans un flacon hermétique de volume $V = 1{,}0\,\mathrm{L}$ contenant de l'air initialement à la pression $P = 1{,}0\,\mathrm{bar}$. On rappelle que l'air est constitué à 80% de diazote et à 20% de dioxygène en fractions molaires. La combustion du soufre produit une flamme bleue, caractéristique de la réaction :

$$\mathrm{S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}}.$$

On considère pour simplifier que la température dans le flacon est constante au cours de la réaction, et se situe autour de $T = 25°\mathrm{C}$. La constante d'équilibre de la réaction vaut alors $K^\circ = 4.10^{52}$.

On donne :

- masse molaire du soufre : $M_\mathrm{S} = 32{,}1\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ ;
- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$.

**1.** Calculer les quantités de matière initiales de soufre, de dioxygène et de diazote dans le flacon.

**2.** Justifier que la réaction est quasi-totale, puis déterminer la composition finale du système.

**3.** Comment évolue la pression dans le flacon au cours de la réaction ?

**Correction :**

**1.** La quantité de matière initiale de soufre est : $n_{\mathrm{S,i}} = \dfrac{m}{M_\mathrm{S}} = 1{,}2.10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

La quantité initiale d'air dans le flacon est $n_{\mathrm{air,i}} = \dfrac{PV}{RT}$, d'où une quantité de dioxygène : $n_{\mathrm{O_2,i}} = 0{,}2 \times n_{\mathrm{air,i}} = 0{,}2 \times \dfrac{PV}{RT} = 8{,}1.10^{-3}\,\mathrm{mol}$, et une quantité de diazote : $n_{\mathrm{N_2,i}} = 0{,}8 \times \dfrac{PV}{RT} = 3{,}2.10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

**2.** Comme $K^\circ \gg 10^3$, on peut considérer que la réaction est quasi-totale.
On réalise un tableau d'avancement :

| | $\mathrm{S_{(s)}}$ | + | $\mathrm{O_{2(g)}}$ | $\longrightarrow$ | $\mathrm{SO_{2(g)}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $t = 0$ | $n_{\mathrm{S,i}}$ | | $n_{\mathrm{O_2,i}}$ | | 0 |
| $t_\mathrm{f}$ | $n_{\mathrm{S,i}} - \xi_\mathrm{f}$ | | $n_{\mathrm{O_2,i}} - \xi_\mathrm{f}$ | | $\xi_\mathrm{f}$ |

Le réactif limitant est le dioxygène, d'où : $\xi_\mathrm{f} = n_{\mathrm{O_2,i}} = 8{,}1.10^{-3}\,\mathrm{mol}$.
Dans l'état final, le système est composé de :

- $n_{\mathrm{S,f}} = n_{\mathrm{S,i}} - \xi_\mathrm{f} = 4{,}4.10^{-3}\,\mathrm{mol}$ de soufre ;

- $n_{SO_2,f} = \xi_f = 8{,}1.10^{-3}$ mol de dioxyde de soufre ;
- $n_{N_2,i} = 3{,}2.10^{-2}$ mol de diazote.

**3.** Au cours de la réaction, la quantité de gaz dans le flacon est constante car : $n_{gaz} = n_{O_2} + n_{N_2} + n_{SO_2} = \left(n_{O_2,i} - \xi\right) + n_{N_2,i} + \xi = n_{air,i}$.
D'après la loi des gaz parfaits, la pression dans le flacon est alors également constante et vaut $P = 1{,}0$ bar.

## Exercice 5 : Dismutation lente des ions hypochlorite

Le pouvoir oxydant d'une eau de Javel diminue progressivement au cours du temps à cause de la dismutation lente des ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$ selon l'équation de réaction :

$$ClO^-_{(aq)} \longrightarrow \frac{1}{3}\,ClO^-_{3(aq)} + \frac{2}{3}\,Cl^-_{(aq)}.$$

On considère une eau de Javel fraichement préparée de concentration initiale en ions hypochlorite $C_0 = 0{,}10\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on admet que la réaction de dismutation présente une énergie d'activation $E_a = 47\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et un ordre global égal à 2.

À la température $T_1 = 343\,\text{K}$, la constante de vitesse vaut $k(T_1) = 3{,}2.10^{-3}$ SI.

**1.** Quelle est l'unité SI de la constante de vitesse $k$ ?

**2.** Au bout de combien de temps l'eau de Javel a-t-elle perdu 90% de ses ions hypochlorite à la température $T_1 = 343\,\text{K}$ ?

**3.** Au bout de combien de temps l'eau de Javel a-t-elle perdu 90% de ses ions hypochlorite à la température $T_2 = 363\,\text{K}$ ?

**Correction :**

**1.** Pour cette réaction d'ordre 2, la vitesse volumique de réaction (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) s'exprime : $v = k\,[ClO^-]^2$, d'où on en déduit que $k$ s'exprime en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

**2.** La vitesse peut également s'exprimer : $v = -\dfrac{\text{d}\,[ClO^-]}{\text{d}t}$, d'où l'équation différentielle : $k\,[ClO^-]^2 = -\dfrac{\text{d}\,[ClO^-]}{\text{d}t}$, et on obtient en séparant les variables : $k\,\text{d}t = -\dfrac{\text{d}\,[ClO^-]}{[ClO^-]^2}$.
En intégrant cette équation entre les instants $t = 0$ (où $[ClO^-] = C_0$) et $t$, on obtient : $k\,t = \dfrac{1}{[ClO^-]} - \dfrac{1}{C_0}$.
L'eau de Javel a perdu 90% de ses ions hypochlorite à la température $T_1$ après un temps $\tau_1$ tel que $[ClO^-] = \dfrac{C_0}{10}$, soit : $k(T_1)\,\tau_1 = \dfrac{10}{C_0} - \dfrac{1}{C_0}$, d'où : $\tau_1 = \dfrac{9}{C_0\,k(T_1)} = 2{,}8.10^4\,\text{s} = 7{,}8\,\text{h}$.

**3.** La loi d'Arrhenius donne aux deux températures : $k(T_1) = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{R\,T_1}\right)$ et $k(T_2) = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{R\,T_2}\right)$.
Le rapport de ces deux équations donne : $\dfrac{k(T_1)}{k(T_2)} = \exp\left[-\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right]$, d'où : $k(T_2) = k(T_1)\exp\left[\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)\right]$.
L'eau de Javel a perdu 90% de ses ions hypochlorite à la température $T_2$ après un temps : $\tau_2 = \dfrac{9}{C_0\,k(T_2)} = \dfrac{9}{C_0\,k(T_1)\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right]} = 1{,}1.10^4\,\text{s} = 3{,}2\,\text{h}$.

## Exercice 6 : Suivi cinétique par spectrophotométrie

On s'intéresse à la cinétique de l'iodation de la propanone $CH_3COCH_3$ en milieu aqueux :

$$CH_3COCH_{3(aq)} + I_{2(aq)} \longrightarrow CH_3COCH_2I_{(aq)} + H^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$$

dont la vitesse volumique suit la loi :

$$v = k\,[P]^\alpha\,[H^+]^\beta\,[I_2]^\gamma$$

avec [P] la concentration en propanone.

On réalise une expérience (1) avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\mathrm{P}]_{0,(1)} = 0{,}8\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{H^+}]_{0,(1)} = 0{,}02\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{I_2}]_{0,(1)} = 4{,}0.10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}.$$

Sachant que le diiode est la seule espèce absorbante, on mesure par spectrophotométrie l'évolution de l'absorbance $A$ au cours du temps :

| $t$ (s) | 25 | 50 | 100 | 150 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|
| $A$ | 1,17 | 1,02 | 0,70 | 0,39 | 0,07 |

**1.** Comme le milieu contient un large excès de propanone et d'ions $H^+$ par rapport à $I_2$, vérifier que si la réaction est d'ordre zéro par rapport au diiode, alors l'absorbance peut s'exprimer telle que :

$$A = A_0 - K\,t$$

avec $A_0$ et $K$ des constantes.

**2.** À l'aide des résultats de l'expérience (1), vérifier que l'ordre partiel $\gamma$ est bien nul, puis déterminer la valeur de la constante $K_{(1)}$.

On réalise de même une expérience (2) avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\mathrm{P}]_{0,(2)} = 0{,}8\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{H^+}]_{0,(2)} = 0{,}01\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{I_2}]_{0,(2)} = 4{,}0.10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

et on observe alors une décroissance de l'absorbance telle que :

$$A \approx 1{,}37 - 3{,}2.10^{-3}\,t.$$

On réalise de même une expérience (3) avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\mathrm{P}]_{0,(3)} = 0{,}4\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{H^+}]_{0,(3)} = 0{,}02\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \qquad [\mathrm{I_2}]_{0,(3)} = 4{,}0.10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

et on observe alors une décroissance de l'absorbance telle que :

$$A \approx 1{,}35 - 3{,}1.10^{-3}\,t.$$

**3.** À partir de ces résultats, déterminer les ordres partiels $\alpha$ et $\beta$ .

**Correction :**

**1.** Comme la propanone et les ions $H^+$ sont en excès, il y a dégénérescence de l'ordre et la vitesse peut s'exprimer : $v = k\,[\mathrm{P}]_0^{\alpha}\,[\mathrm{H^+}]_0^{\beta}\,[\mathrm{I_2}]^{\gamma} = k_1\,[\mathrm{I_2}]^{\gamma}$, avec $k_1 = k\,[\mathrm{P}]_0^{\alpha}\,[\mathrm{H^+}]_0^{\beta}$.
Comme $v = -\dfrac{\mathrm{d}\,[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t}$, on obtient l'équation différentielle en supposant $\gamma = 0$ : $-\dfrac{\mathrm{d}\,[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} = k_1\,[\mathrm{I_2}]^0 = k_1$, d'où la solution : $[\mathrm{I_2}] = [\mathrm{I_2}]_0 - k_1\,t$.
On relie ensuite la concentration en diiode à l'absorbance par la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon\,\ell\,[\mathrm{I_2}]$, d'où : $A = \varepsilon\,\ell\,[\mathrm{I_2}]_0 - \varepsilon\,\ell\,k_1\,t$.

**2.** En représentant $A = f(t)$, on retrouve bien la décroissance affine attendue, ce qui confirme que $\gamma = 0$.
Une régression linéaire sur les mesures donne une pente $K_{(1)} = 6{,}3.10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$.

**3.** Les expériences (1) et (2) ne diffèrent que par la concentration initiale en ions $H^+$. À l'aide des résultats expérimentaux, on remarque que $\dfrac{K_{(1)}}{K_{(2)}} = \dfrac{6{,}3.10^{-3}}{3{,}2.10^{-3}} \approx 2$, or $\dfrac{K_{(1)}}{K_{(2)}} = \dfrac{\varepsilon\,\ell\,k\,[\mathrm{P}]_{0,(1)}^{\alpha}\,[\mathrm{H^+}]_{0,(1)}^{\beta}}{\varepsilon\,\ell\,k\,[\mathrm{P}]_{0,(2)}^{\alpha}\,[\mathrm{H^+}]_{0,(2)}^{\beta}} = \left(\dfrac{[\mathrm{H^+}]_{0,(1)}}{[\mathrm{H^+}]_{0,(2)}}\right)^{\beta} = 2^{\beta}$, d'où on en déduit : $\beta = 1$.
Les expériences (1) et (3) ne diffèrent que par la concentration initiale en propanone. À l'aide des résultats expérimentaux, on remarque que $\dfrac{K_{(1)}}{K_{(3)}} = \dfrac{6{,}3.10^{-3}}{3{,}1.10^{-3}} \approx 2$, or

$$\frac{K_{(1)}}{K_{(3)}} = \frac{\varepsilon\,\ell\,k\,[\mathrm{P}]_{0,(1)}^{\alpha}\,[\mathrm{H}^+]_{0,(1)}^{\beta}}{\varepsilon\,\ell\,k\,[\mathrm{P}]_{0,(3)}^{\alpha}\,[\mathrm{H}^+]_{0,(3)}^{\beta}} = \left(\frac{[\mathrm{P}]_{0,(1)}}{[\mathrm{P}]_{0,(3)}}\right)^{\alpha} = 2^{\alpha}$$, d'où on en déduit : $\alpha = 1$.