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

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

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

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

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

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.

Exercice 3 : Combinaisons de réactions

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

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

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

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

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 :

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

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 ?

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 $T_2 = 363\,\text{K}$?

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 :

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

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 γ est bien nul, puis déterminer la valeur de la constante $K_{(1)}$.

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

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

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 :

$$[\mathrm{P}]_{0,(3)} = 0{,}4\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \qquad [\mathrm{H}^+]_{0,(3)} = 0{,}02\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1} \qquad [\mathrm{I}_2]_{0,(3)} = 4{,}0.10^{-5}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$$

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 α et β .