Cahier d'entraînement

— en physique-chimie —

Constitution et Transformations de la Matière

Sommaire

Chimie

☐ fiche 1. Fondamentaux de la chimie des solutions 1

☐ fiche 2. Fondamentaux de la chimie en phase gazeuse 10

☐ fiche 3. Réactions chimiques 17

☐ fiche 4. Cinétique chimique 25

Fondamentaux de la chimie des solutions

Prérequis
Pour cette fiche, on utilisera les masses molaires des éléments suivants :

Élément	H	C	O	F	Ca
Masse molaire (en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$)	1	12	16	19	40
	M_{H}	M_{C}	M_{O}	M_{F}	M_{Ca}

On rappelle la masse volumique de l'eau : $\rho_{\mathrm{H_2O}} = 1{,}0 \times 10^3\,\mathrm{kg/m^3}$

Constantes utiles

→ nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6{,}02 \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$

Avant toute chose

Entraînement 1.1 — Morceau de sucre.

Un morceau de sucre est un corps pur qui contient 6,0 g de saccharose $\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}$. Calculer :

a) La quantité de matière n de saccharose dans le morceau de sucre .....

b) Le nombre N de molécules de saccharose dans le morceau de sucre .....

Entraînement 1.2 — Atomes de carbone dans le diamant.

Le diamant est un cristal contenant uniquement des atomes de carbone de masse molaire $M = 12\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$. Sa valeur est évaluée par sa masse en carats. Un carat est équivalent à 200 mg. Le plus gros diamant jamais découvert l'a été en 1905 avec une masse de 3 106 carats. Calculer :

a) La masse m d'atomes de carbone contenue dans ce diamant .....

b) La quantité de matière n d'atomes de carbone dans ce diamant .....

c) Le nombre N d'atomes de carbone dans ce diamant .....

Entraînement 1.3 — Un verre d'eau à la mer.

On verse un verre d'eau de volume $V = 24{,}0\,\mathrm{cL}$ contenant initialement N_0 molécules d'eau dans la mer, et on suppose qu'il est possible d'agiter vigoureusement pour obtenir une répartition homogène de ce verre d'eau dans l'ensemble des mers et océans du globe qui représentent un volume total $V_{\mathrm{tot}} = 1{,}37 \times 10^{18}\,\mathrm{m^3}$.

a) Calculer N_0 .....

b) Calculer le rapport $R = \dfrac{V}{V_{\mathrm{tot}}}$ .....

c) Si on remplit alors le verre d'eau dans la mer, combien de molécules N du verre initial retrouve-t-on ?

.....

Entraînement 1.4 — Combat de masses volumiques.

On considère un morceau de cuivre de $20\,\text{cm}^3$ pesant $178\,\text{g}$ et un morceau de fer de $3\,\text{dm}^3$ pesant $24\,\text{kg}$.

Qui a la masse volumique la plus élevée ? .....

Entraînement 1.5 — Calcul autour du pH.

Le pH d'une solution aqueuse est défini par $\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log_{10}\left(\dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right)$.

On rappelle que $C^\circ = 1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

a) Calculer le pH d'une solution aqueuse contenant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0{,}1\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....

b) Exprimer puis calculer la concentration en H_3O^+ en fonction du pH si celui-ci vaut 7 ..

On considère une solution dont la concentration en H_3O^+ vaut x, et on note pH_0 son pH.

c) Exprimer en fonction de pH_0 le pH d'une solution pour laquelle la concentration en H_3O^+ a été multipliée par 100 .....

Entraînement 1.6 — Diagramme de prédominance.

L'acide malonique, ou acide propanedioïque, de formule $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ est caractérisé par les constantes $\text{pK}_{A1} = 2{,}85$ et $\text{pK}_{A2} = 5{,}80$. Il sera noté H_2A par la suite.

On rappelle la constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$.



a) Identifier les valeurs de (x) et (y) .....

b) Identifier les espèces correspondant à (a), (b) et (c) .....

c) Quelle espèce prédomine dans une solution de pH = 4,2 ? .....

d) Quelle espèce prédomine dans une solution de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions oxonium ? .....

e) Quelle espèce prédomine dans une solution de concentration $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1{,}0 \times 10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions hydroxyde ? .....

Concentrations, Dilutions

Entraînement 1.7 — Combat de concentrations.

Qui est le plus concentré ?

a) 8 g de sel dans 3 cL d'eau ou 3 kg de sel dans 1×10^3 L d'eau ? .....

b) 3 mol de sucre dans 10 mL d'eau ou 400 kmol de sucre dans 2 m^3 d'eau ? .....

Entraînement 1.8 — Du sucre dans votre thé ?

On prépare 20 cL de thé sucré en y ajoutant 3 morceaux de sucre constitués chacun de 6 g de saccharose de masse molaire $M = 344\,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer :

a) La concentration en masse C_m de saccharose dans le thé .....

b) La concentration en quantité de matière C de saccharose dans le thé .....

Entraînement 1.9 — Dilution homogène.

On mélange un volume $V_1 = 10\,\text{mL}$ de solution aqueuse d'ion Fe^{3+} à $C_1 = 0{,}10\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10\,\text{mL}$ de solution aqueuse d'ions Sn^{2+} à $C_2 = 0{,}10\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On souhaite donner la composition du système en Fe^{3+} avant toute réaction.

a) Parmi les formules fausses suivantes, laquelle ou lesquelles ont au moins le mérite d'être homogènes ?

(a) $[Fe^{3+}]_i = \dfrac{C_1}{V_1}$

(b) $[Fe^{3+}]_i = C_1 V_1$

(c) $[Fe^{3+}]_i = \dfrac{C_1}{V_1}(V_1 + V_2)$

.....

b) Établir l'expression littérale correcte donnant $[Fe^{3+}]_i$ dans le mélange .....

Entraînement 1.10 — Un café au lait sucré.

On mélange 100 mL de café à la concentration en masse de caféine $C_1 = 0{,}7\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 150 mL de lait sucré à la concentration en masse de sucre $C_2 = 40\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

a) Calculer la concentration finale en masse C_1' en caféine .....

b) Calculer la concentration en masse C_2' en sucre dans le mélange obtenu ...

Entraînement 1.11 — Mélange de solutions.

On mélange deux bouteilles d'eau sucrée de volumes respectifs V_1 et V_2 dont les concentrations en mole de sucre sont respectivement C_1 et C_2. On veut exprimer la concentration en quantité de matière C du sucre dans le mélange en fonction de V_1, V_2, C_1 et C_2.

a) Parmi les formules fausses suivantes, laquelle ou lesquelles ont au moins le mérite d'être homogènes ?

(a) $C = \dfrac{C_1}{V_1 + V_2}$

(b) $C = C_1V_1 + C_2V_2$

(c) $C = \dfrac{C_1(V_1 + V_2)}{C_2V_1}$

.....

b) Déterminer la formule correcte donnant C.

.....

Entraînement 1.12 — Manipulation de formules.

Soit C la concentration en quantité de matière et C_m la concentration en masse d'un soluté en solution.

On note n, m et M la quantité de matière, la masse et la masse molaire du soluté et V le volume de la solution.

Exprimer :

a) C_m en fonction de n, M et V .....

b) La quantité de matière n en fonction de C_m, V et M .....

c) Le volume V en fonction de M, C et la masse m .....

Entraînement 1.13 — Préparation d'une solution par dilution.

a) On dispose d'une grande quantité d'une solution mère d'acide acétique à la concentration en masse $C = 80\,\mathrm{g \cdot L^{-1}}$. On souhaite préparer 100 mL d'une solution à la concentration en masse de $20\,\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ par dilution.

Quel volume V_i de la solution mère doit-on prélever ? .....

b) On prélève 20 mL d'une solution mère de permanganate de potassium à la concentration en masse $C_m = 40\,\mathrm{g \cdot L^{-1}}$ que l'on verse dans une fiole jaugée de 250 mL et que l'on complète ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Calculer la concentration en masse C_f de la solution finale. .....

Dissolution

Prérequis
On rappelle qu'on dit qu'une solution est saturée lorsque la concentration du soluté correspond à la concentration maximale que l'on peut dissoudre (la solubilité) à cette température.

Entraînement 1.14 — Dissoudre du sel ou du sucre.

Une solution aqueuse saturée en sel a une concentration en masse de sel valant $358\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1}$. Une solution aqueuse saturée en sucre contient 2,00 kg de sucre par litre de solution.

a) Quelle est la masse de sel contenue dans 20 mL d'une solution saturée en sel ?

.....

b) Quelle masse de sucre peut-on dissoudre dans une tasse de 300 mL ?

.....

Entraînement 1.15 — Saturation du carbonate de potassium.

On peut dissoudre au maximum 1 220 g de carbonate de potassium K_2CO_3 dans 1,0 L d'eau. On indique la masse molaire du carbonate de potassium $M = 138\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

Calculer :

a) La quantité de matière n de carbonate de potassium dans 250 mL d'une solution saturée en carbonate de potassium. .....

b) La quantité de matière n_1 en ions potassium K^+. .....

c) La quantité de matière n_2 en ions carbonates CO_3^{2-} dans la solution.

Entraînement 1.16 — Fluorure de calcium.

On dissout 10,0 g de fluorure de calcium CaF_2 dans 500 mL d'eau. Calculer :

a) La quantité de matière de fluorure de calcium dissoute. .....

b) La quantité de matière en ions calcium Ca^{2+}. .....

c) La masse en ions fluorures dans la solution. .....

Autour de la masse volumique

Prérequis
On rappelle que la densité d d'un liquide correspond au rapport entre sa masse volumique et la masse volumique de l'eau.

Entraînement 1.17 — Le sel.

On dissout une masse $m = 10\,\text{g}$ de sel dans un volume $V = 20\,\text{mL}$ d'eau à 25 °C. La solubilité du sel à cette température est $s = 330\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. On suppose que cette dissolution s'opère à volume constant.

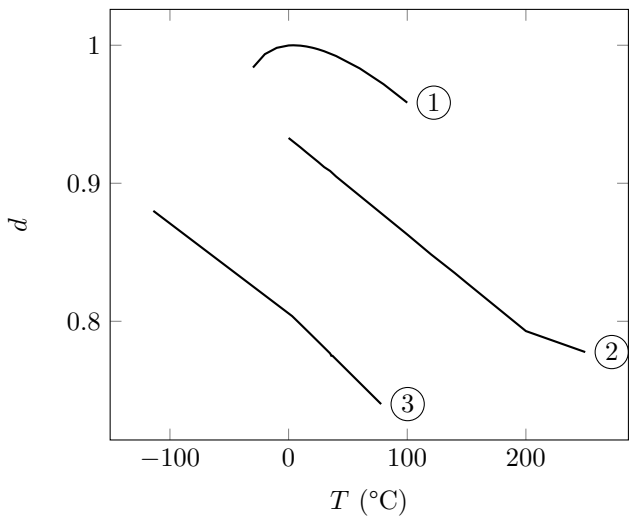
a) Calculer la masse de sel qui reste sous forme solide .....

b) Calculer la densité d de la solution finale .....

c) La densité expérimentale de la solution est $d_{\text{exp}} = 1{,}35$.
Le volume de la solution a-t-il diminué ou augmenté lors de la dissolution ? ...

Entraînement 1.18 — Densité et température.

Le graphe suivant présente l'évolution en fonction de la température de la densité de l'eau pure, de l'huile de tournesol et de l'éthanol. La pression est la pression atmosphérique.



Liquide	$T_{\text{solidification}}$ (°C)	$T_{\text{ébullition}}$ (°C)
Eau	0	?
Éthanol	-117	78
Huile	3	230

Températures de changement d'état ($P = P_{\text{atm}}$)

a) À quelle courbe correspond la densité de l'eau pure ? .....

b) À quelle courbe correspond la densité de l'huile ? .....

c) Retrouver par lecture graphique, la température d'ébullition de l'eau pure.

(a) 0 °C (b) 50 °C (c) 100 °C (d) −50 °C

.....

Titre massique

Prérequis
On rappelle que le titre massique t correspond au rapport exprimé en pourcentage de la masse de composé dissous sur la masse de la solution.

Entraînement 1.19 — Acide chlorhydrique.

Une solution d'acide chlorhydrique concentrée possède un titre massique en HCl de 37 % pour une densité $d = 1{,}19$. On donne $M_{\mathrm{HCl}} = 36{,}5\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Calculer :

a) La masse m d'un litre de cette solution .....

b) La masse m_{HCl} d'acide chlorhydrique pur contenu dans ce litre de solution.

.....

c) La concentration en quantité de matière C en acide chlorhydrique de cette solution.

.....

Entraînement 1.20 — Acide sulfurique.

Une solution d'acide sulfurique concentrée possède une concentration en quantité de matière $C = 18\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ en H_2SO_4 pour une densité $d = 1{,}84$. On donne $M_{\mathrm{H_2SO_4}} = 98\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Calculer le titre massique t en acide sulfurique de cette solution .....

Entraînement 1.21 — L'éthanol.

On prépare $V = 10\,000\,\mathrm{L}$ d'éthanol de titre massique $t = 95{,}4\,\%$ par distillation fractionnée. Cette solution possède une densité $d = 0{,}789$ et on indique que l'éthanol de formule brute C_2H_6O présente une masse molaire $M = 46{,}07\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Quelle est la quantité de matière n d'éthanol dans cette solution ?

(a) 163×10^3 mol
(b) 461×10^3 mol
(c) 439×10^3 mol
(d) $7{,}53 \times 10^3$ mol

.....

Réponses mélangées

$V = \dfrac{m}{C \times M}$ $\quad 24\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad \text{A}^{2-}$ $\quad 4{,}4\,\text{mol}$ $\quad 1{,}75 \times 10^{-22}$ $\quad \dfrac{C_1 V_1}{V_1 + V_2}$

$3{,}4\,\text{g}$ $\quad$ (2) $\quad 600\,\text{g}$ $\quad 1\,400$ $\quad$ (c) $\quad 621\,\text{g}$ $\quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$0{,}128\,\text{mol}$ $\quad 1{,}33$ $\quad$ (1) $\quad$ Le cuivre $\quad$ (c) $\quad 51{,}8\,\text{mol}$ $\quad$ Le premier

$3{,}2\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad$ Le premier $\quad 96\,\%$ $\quad 25\,\text{mL}$ $\quad 0{,}26\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad 1{,}1 \times 10^{22}$

$90\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad$ (a) $\quad \dfrac{C_1 V_1 + C_2 V_2}{V_1 + V_2}$ $\quad 8{,}01 \times 10^{24}$ $\quad 0{,}28\,\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad \text{HA}^-$

$2{,}2\,\text{mol}$ $\quad 18\,\text{mmol}$ $\quad$ (x) $= 2{,}85$ et (y) $= 5{,}80$ $\quad$ Il a diminué. $\quad 7{,}2\,\text{g}$

(a) $= \text{H}_2\text{A}$, (b) $= \text{HA}^-$ et (c) $= \text{A}^{2-}$ $\quad \dfrac{V \times C_m}{M}$ $\quad \text{H}_2\text{A}$ $\quad 1{,}19\,\text{kg}$ $\quad 4{,}86\,\text{g}$ $\quad$ Aucune

$\text{pH}_0 - 2$ $\quad 2{,}2\,\text{mol}$ $\quad 12\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\quad 1$ $\quad 0{,}128\,\text{mol}$ $\quad \dfrac{n \times M}{V}$ $\quad 3{,}12 \times 10^{25}$ $\quad 0{,}44\,\text{kg}$

Fondamentaux de la chimie en phase gazeuse

Prérequis
Équation d'état des gaz parfaits ($PV = nRT$). Fraction molaire. Activité d'une espèce chimique (en phase gazeuse, en phase condensée).
Loi de Dalton.

Constantes utiles
→ constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

Corps pur à l'état gazeux

Entraînement 2.1 — Volume molaire d'un gaz parfait.

On considère un échantillon gazeux de n moles contenues dans un volume V à la température T et à la pression P. Le gaz est supposé se comporter comme un gaz parfait.

Exprimer le volume molaire V_m (en fonction de R, T et P) .....

Entraînement 2.2 — Calculs de volumes molaires.

Pour chacun des jeux de conditions de pression P et de température T suivants, déterminer le volume molaire (en litres par mole) d'un gaz se comportant comme un gaz parfait.

On rappelle que $T(\mathrm{K}) = T(°\mathrm{C}) + 273{,}15$.

a) $P = 1{,}00\,\mathrm{bar}$, $T = 150\,\mathrm{K}$ .....

b) $P = 1{,}00\,\mathrm{bar}$, $T = 300\,\mathrm{K}$ .....

c) $P = 5{,}000\,\mathrm{kPa}$, $T = 25\,°\mathrm{C}$ .....

d) $P = 500\,\mathrm{mbar}$, $T = -123\,°\mathrm{C}$ .....

Entraînement 2.3 — Bataille de chiffres.

On donne les masses molaires suivantes :

Élément chimique	Hydrogène	Hélium	Azote	Oxygène
Masse molaire (en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$)	1	4	14	16

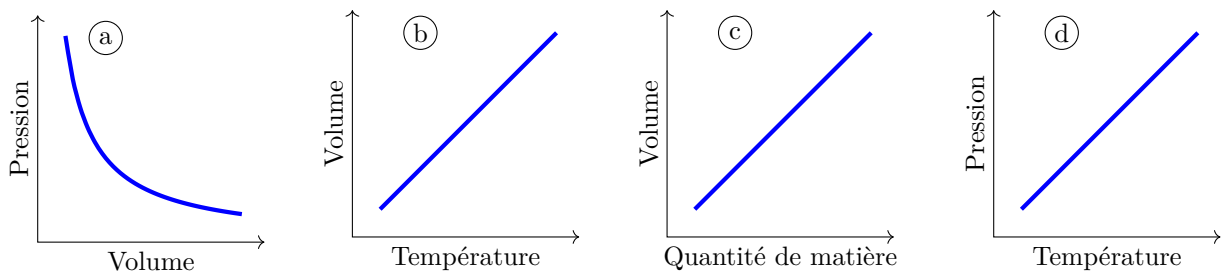
Dans les conditions de pression et de température identiques, quel est l'échantillon gazeux (supposé être un gaz parfait) ayant la masse la plus importante ?

(a) 5 L d'hélium
(b) 750 mL de dioxygène
(c) $1\,000\,\mathrm{cm^3}$ de diazote
(d) 0,1 hL de dihydrogène

.....

Entraînement 2.4 — Expérimentalement parfait.

L'équation d'état des gaz parfaits résulte de la combinaison de différentes lois expérimentales traduisant des relations de proportionnalité entre les grandeurs d'état P, V, n et T. Identifier la représentation graphique associée à chacune des lois expérimentales caractérisant un gaz parfait.



a) Loi de Charles : le rapport V/T est constant si P et n sont fixées. .....

b) Loi d'Avogradro : la grandeur V_m est constante si P et T sont fixées .....

c) Loi de Gay-Lussac : le rapport P/T est constant si V et n sont fixés .....

d) Loi de Boyle-Mariotte : le produit PV est constant si n et T sont fixées .....

Entraînement 2.5 — Une bouteille de plongée.

Une bouteille de plongée standard est une bonbonne de 12 L qui contient de l'air à la pression de 200 bar. Un détendeur permet de fournir au plongeur de l'air à la pression standard. En supposant que la température de l'air en entrée et en sortie du détendeur est constante, et que l'air se comporte comme un gaz parfait, on peut estimer que le plongeur dispose d'une réserve respirable de :

(a) 12 L d'air
(b) 2 400 L d'air
(c) 6 L d'air
(d) 200 L d'air

.....

Entraînement 2.6 — Un gaz mystérieux.

Une expérience réalisée à température ambiante ($T = 25°C$) et sous la pression ambiante ($P = 1{,}00$ bar) permet de produire un volume $V = 9{,}0$ mL d'un gaz, que l'on admet être un gaz parfait. L'échantillon gazeux est caractérisé par une masse $m = 0{,}70$ mg.

a) Calculer la masse volumique ρ du gaz en $g \cdot L^{-1}$ .....

b) Calculer le volume molaire en $L \cdot mol^{-1}$ .....

c) Calculer la masse molaire du gaz en $g \cdot mol^{-1}$ .....

d) Identifier le gaz .....

Entraînement 2.7 — Parfait... mais pas que.

Pour la modélisation d'un gaz, on considère les deux modèles suivants :

- le modèle du gaz parfait : $PV = nRT$;
- le modèle de van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$, où a et b sont des constantes.

a) Exprimer PV_m pour un gaz parfait .....

b) Exprimer PV_m pour un gaz de van der Waals .....

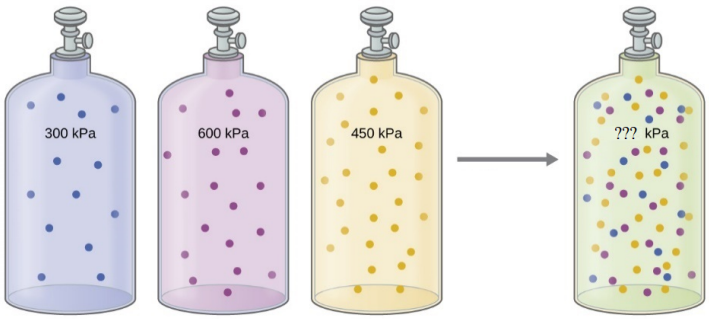
c) Que valent a et b pour un gaz parfait ? .....

Mélanges gazeux

Entraînement 2.8 — La bouteille de gaz.

On dispose de trois bouteilles de gaz de même volume remplies avec des gaz différents (supposés parfaits) et à des pressions différentes.

Si on transvase (sans aucun changement de température) toutes les bouteilles dans une unique bouteille de même volume que les autres, que vaut la pression dans cette bouteille ?



(a) 1 350 kPa
(b) 450 kPa
(c) 600 kPa

.....

Entraînement 2.9 — Cocktails gazeux.

Un système de production industriel permet de transvaser dans un unique flacon de volume V_0 un ensemble de N volumes V_k de différents gaz dont les pressions respectives sont notées P_k. On note P la pression du mélange obtenu dans le flacon. L'ensemble du système est maintenu à une température T_0 constante, et on admet que tous les gaz sont modélisables comme des gaz parfaits.

Exprimer la pression dans le flacon dans le cas :

a) général ..... $\boxed{}$

b) où $V_k = V_0/N$ et $P_k = P_0$ ..... $\boxed{}$

c) où $V_k = V_0$ et $P_k = kP_0$ ..... $\boxed{}$

d) où $V_k = \dfrac{n_0 R T_0}{P_k}$ ..... $\boxed{}$

Entraînement 2.10 — Des fractions molaires aux pressions partielles.

Au cours de la respiration, des échanges chimiques permettent aux poumons de prélever le dioxygène de l'air et de rejeter du dioxyde de carbone. Tous les gaz sont supposés parfaits.

• Mélange inspiré :

Espèce chimique	N_2	O_2	CO_2	total
Quantité de matière	119 mmol	32 mmol	0 mmol	**a)**
Fraction molaire	**b)**	**c)**	0 mmol	1,000
Pression	800 mbar	**d)**	0 mmol	1 013 mbar

• Mélange expiré :

Espèce chimique	N_2	O_2	CO_2	total
Quantité de matière	119 mmol	24 mmol	**e)**	151 mmol
Fraction molaire	0,788	**f)**	0,050	1,000
Pression	798 mbar	**g)**	**h)**	1 013 mbar

Compléter les valeurs manquantes dans les deux tableaux.

a) $n_{\text{tot}} =$ ..... $\boxed{}$

b) $x_{\text{ins}}(N_2) =$ ..... $\boxed{}$

c) $x_{\text{ins}}(O_2) =$ ..... $\boxed{}$

d) $P_{\text{ins}}(O_2) =$ ..... $\boxed{}$

e) $n_{\text{exp}}(CO_2) =$ ..... $\boxed{}$

f) $x_{\text{exp}}(O_2) =$ ..... $\boxed{}$

g) $P_{\text{exp}}(O_2) =$ ..... $\boxed{}$

h) $P_{\text{exp}}(CO_2) =$ ..... $\boxed{}$

Entraînement 2.11 — Proportions dans un mélange gazeux.

On considère une enceinte fermée contenant un mélange de deux gaz parfaits différents. Indiquer si les propositions suivantes sont vraies ou fausses : « Les quantités de matière sont différentes si ...

a) les pressions partielles sont égales » .. ☐

b) les fractions molaires sont égales » ... ☐

c) les masses des gaz sont égales » ..... ☐

d) les volumes des gaz sont égaux » ..... ☐

Entraînement 2.12 — Atmosphères et pressions partielles.

Le tableau suivant présente la composition de différentes atmosphères de planètes du système solaire.

Planète	Pression en surface	Composition atmosphérique (fractions molaires)
Vénus	9 MPa	Dioxyde de carbone (96%), Diazote (4%)
Terre	1 000 hPa	Diazote (78%), Dioxygène (21%)
Mars	600 Pa	Dioxyde de carbone (95%), Diazote (3%)

Calculer les pressions suivantes en bar :

a) P_{N_2} sur Vénus ..... ☐

b) P_{N_2} sur Terre ..... ☐

c) P_{N_2} sur Mars ..... ☐

d) P_{CO_2} sur Vénus ..... ☐

e) P_{CO_2} sur Mars ..... ☐

f) P_{O_2} sur Terre ..... ☐

Entraînement 2.13 — Pression et avancement.

On considère la réaction chimique de synthèse de l'ammoniac, modélisée par l'équation chimique suivante :

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} = 2NH_{3\,(g)}.$$

Les quantités initiales valent $n_{N_2} = n$ mol et $n_{H_2} = 3n$ mol. On considère un état intermédiaire quelconque de la réaction, qui est réalisée à température constante dans un volume constant. On considère que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. Exprimer les grandeurs suivantes uniquement en fonction de la pression initiale totale P_i du mélange et/ou de la quantité de matière n et/ou de l'avancement ξ de la réaction.

a) Quantité de matière totale ..... ☐

b) Pression totale ..... ☐

c) Pression partielle en amoniac ..... ☐

d) Pression partielle en diazote ..... ☐

e) Pression partielle en dihydrogène ..... ☐

Activité chimique et constante d'équilibre

Entraînement 2.14 — Activité d'un gaz.

On considère un mélange de gaz parfaits confiné dans une enceinte de $2\,\mathrm{m}^3$ à la température de $25\,^\circ\mathrm{C}$. Ce système contient du dioxygène présent à hauteur de 10 moles. Son activité doublera si :

(a) on ajoute 20 moles de dioxygène
(b) l'enceinte est agrandie à $4\,\mathrm{m}^3$
(c) la température passe à $323\,^\circ\mathrm{C}$
(d) la température passe à $50\,^\circ\mathrm{C}$

.....

Entraînement 2.15 — La juste puissance.

Pour chacun des quotients de réaction suivants, déterminer la puissance à laquelle est élevée la pression de référence P° après l'avoir simplifié au maximum.

a) $Q_1 = \dfrac{\left(\dfrac{n_1}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^2\left(\dfrac{n_2}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^3}{\left(\dfrac{n_3}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^3\left(\dfrac{n_4}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^2}$ .....

b) $Q_2 = \dfrac{\left(\dfrac{n_1}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^4\left(\dfrac{n_2}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^2}{\left(\dfrac{n_3}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)\left(\dfrac{n_4}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^3}$ .....

c) $Q_3 = \dfrac{\left(\dfrac{c_1}{C^\circ}\right)^2\left(\dfrac{n_1}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^5}{\left(\dfrac{n_2}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^3\left(\dfrac{n_3}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^4}$ .....

d) $Q_4 = \left(\dfrac{n_1}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^3\left(\dfrac{c_1}{C^\circ}\right)^2\left(\dfrac{n_2}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}\right)^{-2}\left(\dfrac{c_2}{C^\circ}\right)^{-3}$ .....

Entraînement 2.16 — Des quotients de réaction.

Pour chacune des réactions chimiques suivantes, exprimer les quotients de réaction en les simplifiant au maximum, c'est-à-dire en faisant apparaître le moins de fois possible les facteurs P° et/ou C° correspondant respectivement à la pression de référence 1 bar et la concentration de référence $1\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.

a) $\mathrm{N_{2\,(g)}} + 3\mathrm{H_{2\,(g)}} = 2\mathrm{NH_{3\,(g)}}$ .....

b) $4\mathrm{H_{(g)}} + \mathrm{O_{2\,(g)}} = 2\mathrm{H_2O_{(\ell)}}$ .....

c) $\mathrm{CH_{4\,(g)}} + 2\mathrm{O_{2\,(g)}} = \mathrm{CO_{2\,(aq)}} + 2\mathrm{H_2O_{(\ell)}}$ .....

d) $\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + \mathrm{CO_{2\,(g)}} = \mathrm{H_2CO_{3\,(aq)}}$ .....

Entraînement 2.17 — Un soda pétillant.

Les boissons gazeuses contiennent du dioxyde de carbone dissous et sont pressurisées avec ce même gaz pour leur stockage et leur transport.

On considère une boisson qui contient $7{,}0\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ de dioxyde de carbone (de masse molaire $44\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$) et dont le gaz en haut de la bouteille (uniquement du dioxyde de carbone) est à une pression de 3,0 bar.

En supposant l'équilibre chimique atteint, la constante d'équilibre de la réaction $\mathrm{CO_{2(g)}} = \mathrm{CO_{2(aq)}}$ à la température considérée vaut :

(a) 2,3
(c) 0,050
(b) 19
(d) 2,1

.....

Réponses mélangées

$213\,\mathrm{mbar}$ $2\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ $2\times10^{-4}\,\mathrm{bar}$ (c) $4n-2\xi$ -2 (d) (b)

$\dfrac{[\mathrm{CO_2}](P^\circ)^3}{P_{\mathrm{CH_4}}P_{\mathrm{O_2}}^2C^\circ}$ (c) $\dfrac{1}{V_0}\displaystyle\sum_{k=0}^{N}P_kV_k$ faux $\dfrac{3(n-\xi)}{4n}P_i$ $\dfrac{Nn_0RT_0}{V_0}$ P_0

$\mathrm{H_2}$ (b) $\dfrac{2n-\xi}{2n}P_i$ 0,21 0 $\dfrac{(P^\circ)^5}{P_{\mathrm{H_2}}^4P_{\mathrm{O_2}}}$ $\dfrac{N(N+1)}{2}P_0$ $9\times10^{1}\,\mathrm{bar}$

$0{,}078\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ $\dfrac{\xi}{2-\xi}P_i$ $24{,}9\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 4 bar vrai (a) $+2$

(a) $24{,}8\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ $\dfrac{RT}{P}$ $24{,}9\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 151 mmol faux (c)

$\dfrac{[\mathrm{H_2CO_3}]P^\circ}{P_{\mathrm{CO_2}}C^\circ}$ (c) 0 0,78 bar $\dfrac{(n-\xi)}{4n}P_i$ faux $\dfrac{P_{\mathrm{NH_3}}^2(P^\circ)^2}{P_{\mathrm{N_2}}P_{\mathrm{H_2}}^3}$

-1 $RT+bP-\dfrac{a}{V_m}+\dfrac{ab}{V_m^2}$ 51 mbar 164 mbar 0,21 bar 8 mmol

$12{,}5\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ RT $495\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ 0,788 $6\times10^{-3}\,\mathrm{bar}$ 0,162

Réactions chimiques

Prérequis
Tableaux d'avancement, avancement (ξ) et avancement volumique (ξ_v) d'une réaction. Loi d'action de masse. Définition du pH, constante d'acidité. Constante d'autoprotolyse de l'eau.

Pour commencer

Entraînement 3.1 — Ajuster des équations de réaction.

Ajuster les équations des réactions suivantes.

a) $CO + O_2 = CO_2$ .....

b) $Ag^+ + Cu = Ag + Cu^{2+}$ .....

c) $NO + CO = N_2 + CO_2$ .....

d) $S_2O_8^{2-} + I^- = SO_4^{2-} + I_2$ .....

e) $C_8H_{18} + O_2 = CO_2 + H_2O$ .....

f) $MnO_4^- + H^+ + Fe^{2+} = Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$ .....

Entraînement 3.2 — Tableau d'avancement.

On considère le tableau d'avancement en quantité de matière suivant :

	$N_{2(g)}$ +	$3\ H_{2(g)}$ =	$2\ NH_{3(g)}$
État initial	n_1	n_2	0
État final	α	β	γ

où n_1 et n_2 sont des quantités de matière. À l'instant final, l'avancement molaire de la réaction vaut ξ.

Déterminer en fonction de n_1, n_2 et ξ, les quantités suivantes :

α .....

β .....

γ .....

Entraînement 3.3 — Dimension de la constante thermodynamique d'équilibre.

On considère la transformation d'équation :

$$SO_2Cl_{2(g)} = SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}.$$

Trouver, parmi les formules suivantes, l'expression de sa constante d'équilibre K° :

(a) $K^\circ = \dfrac{P(SO_2)_{eq} \times P(Cl_2)_{eq}}{P(SO_2Cl_2)_{eq}}$

(b) $K^\circ = \dfrac{P(SO_2Cl_2)_{eq}}{P(SO_2)_{eq} \times P(Cl_2)_{eq}}$

(c) $K^\circ = \dfrac{P(SO_2Cl_2)_{eq} \times P^\circ}{P(SO_2)_{eq} \times P(Cl_2)_{eq}}$

(d) $K^\circ = \dfrac{P(SO_2)_{eq} \times P(Cl_2)_{eq}}{P(SO_2Cl_2)_{eq} \times P^\circ}$

.....

Entraînement 3.4 — Expression de la constante thermodynamique d'équilibre.

On considère la transformation d'équation :

$$Cd(OH)_{2(s)} + 4\ NH_{3(aq)} = [Cd(NH_3)_4]^{2+}{}_{(aq)} + 2\ HO^-{}_{(aq)}.$$

Trouver, parmi les formules suivantes, l'expression de sa constante d'équilibre K° :

(a) $K^\circ = \dfrac{\left[HO^-\right]_{eq} \times \left[[Cd(NH_3)_4]^{2+}\right]_{eq}}{[Cd(OH)_2]_{eq} \times [NH_3]_{eq}}$

(b) $K^\circ = \dfrac{\left[HO^-\right]_{eq}^2 \times \left[[Cd(NH_3)_4]^{2+}\right]_{eq}}{[Cd(OH)_2]_{eq} \times [NH_3]_{eq}^4 \times (C^\circ)^2}$

(c) $K^\circ = \dfrac{\left[HO^-\right]_{eq}^2 \times \left[[Cd(NH_3)_4]^{2+}\right]_{eq} \times (C^\circ)^2}{[Cd(OH)_2]_{eq} \times [NH_3]_{eq}^4}$

(d) $K^\circ = \dfrac{\left[HO^-\right]_{eq}^2 \times \left[[Cd(NH_3)_4]^{2+}\right]_{eq}}{[NH_3]_{eq}^4 \times C^\circ}$

(e) $K^\circ = \dfrac{\left[HO^-\right]_{eq}^2 \times \left[[Cd(NH_3)_4]^{2+}\right]_{eq} \times C^\circ}{[NH_3]_{eq}^4}$

(f) $K^\circ = \dfrac{[NH_3]_{eq}^4 \times C^\circ}{\left[HO^-\right]_{eq}^2 \times [[Cd(NH_3)_4]^{2+}]_{eq}}$

.....

Entraînement 3.5 — Expression et calcul de la constante d'équilibre.

On considère la réaction acide-base entre le chlorure d'ammonium (NH_4^+ ; Cl^-) et l'hydroxyde de sodium (Na^+ ; HO^-) :

$$NH_4^+{}_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)} = NH_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)}.$$

a) En utilisant la loi d'action de masse, exprimer la constante d'équilibre K° de la réaction en fonction des activités des différentes espèces physico-chimiques intervenant dans la réaction.

.....

b) La constante d'acidité K_A du couple NH_4^+/NH_3 est la constante d'équilibre de la réaction

$$NH_4^+{}_{(aq)} + H_2O = NH_{3(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)}.$$

Exprimer K_A en fonction des activités des espèces pertinentes .....

c) La constante d'autoprotolyse de l'eau K_e est la constante d'équilibre de la réaction

$$2\,H_2O_{(\ell)} = H_3O^+{}_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)}.$$

Exprimer K_e en fonction des activités des espèces pertinentes .....

d) Donner l'expression de K° en fonction de K_A et K_e .....

e) À 25 °C, on donne $pK_A = -\log_{10}(K_A) = 9{,}25$ et $pK_e = -\log_{10}(K_e) = 14$.

Calculer K° .....

Composition finale d'un système siège d'une réaction chimique

Entraînement 3.6 — Sens d'évolution d'une réaction.

On considère la transformation d'équation :

$$CH_3COOH_{(aq)} + F^-_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + HF_{(aq)}$$

dont la constante d'équilibre à 25 °C est $K^\circ = 10^{-1,6}$.

On réalise cette réaction en partant de différentes concentrations initiales de réactifs et de produits.

Pour chacun des cas ci-dessous, déterminer le sens d'évolution de la réaction.

a) $[CH_3COOH]_i = [F^-]_i = 1 \times 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_i = [HF]_i = 0\,mol \cdot L^{-1}$

(a) sens direct (c) pas d'évolution

(b) sens indirect

.....

b) $[CH_3COOH]_i = [F^-]_i = [CH_3COO^-]_i = 1 \times 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$ et $[HF]_i = 0\,mol \cdot L^{-1}$

(a) sens direct (c) pas d'évolution

(b) sens indirect

.....

c) $[CH_3COOH]_i = [F^-]_i = [CH_3COO^-]_i = [HF]_i = 1{,}0 \times 10^{-1}\,mol \cdot L^{-1}$

(a) sens direct (c) pas d'évolution

(b) sens indirect

.....

d) $[CH_3COOH]_i = 8{,}0 \times 10^{-4}\,mol \cdot L^{-1}$ et $[F^-]_i = [HF]_i = 4{,}0 \times 10^{-3}\,mol \cdot L^{-1}$ et $[CH_3COO^-]_i = 2{,}0 \times 10^{-5}\,mol \cdot L^{-1}$

(a) sens direct (c) pas d'évolution

(b) sens indirect

.....

Entraînement 3.7 — Détermination du réactif limitant.

On considère la réaction entre les ions fer (III) et les ions hydroxyde, formant un précipité d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_{3(s)}$, aussi connu sous le nom de rouille. L'équation de la réaction est :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3\ HO^{-}_{(aq)} = Fe(OH)_{3(s)}$$

À l'instant initial, on mélange une solution de chlorure de fer (III) (Fe^{3+} ; 3 Cl^-) avec une solution de soude (hydroxyde de sodium (Na^+ ; HO^-)) de sorte à obtenir les conditions suivantes :

	Fe^{3+}	Cl^-	Na^+	HO^-
Quantité de matière initiale	$3{,}0 \times 10^{-2}$ mol	$9{,}0 \times 10^{-2}$ mol	$6{,}0 \times 10^{-2}$ mol	$6{,}0 \times 10^{-2}$ mol

Déterminer le réactif limitant.

(a) $Fe^{3+}_{(aq)}$ (b) $HO^-_{(aq)}$ (c) $Fe(OH)_{3(s)}$ (d) Il n'y en a pas

.....

Entraînement 3.8 — Transformation totale.

On considère la réaction de combustion du butane à l'état gazeux suivante, ainsi que les concentrations initiales des réactifs :

$$2\ C_4H_{10(g)} + 13\ O_{2(g)} \longrightarrow 8\ CO_{2(g)} + 10\ H_2O_{(g)}$$

	C_4H_{10}	O_2	CO_2	H_2O
Quantité de matière initiale	$n_1 = 0{,}10$ mol	$n_2 = 0{,}65$ mol	0 mol	0 mol

Sachant que la réaction est totale, déterminer :

a) L'avancement maximal ξ_{max} pour cette transformation .....

b) La quantité de matière de dioxyde de carbone (CO_2) à l'état final .....

Entraînement 3.9 — Une autre transformation totale.

On s'intéresse à la réaction des ions argent avec le cuivre selon l'équation de réaction :

$$2\ Ag^+_{(aq)} + Cu_{(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\ Ag_{(s)}.$$

Cette réaction est totale. On mélange initialement un volume $V = 20$ mL d'une solution contenant des ions argent (Ag^+) à la concentration $C = 0{,}25\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une masse $m = 0{,}254$ g de cuivre solide (Cu).

On donne la masse molaire du cuivre $M_{Cu} = 63{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et celle de l'argent $M_{Ag} = 107\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

a) Quel est le réactif limitant ?

(a) $Ag^+_{(aq)}$ (b) $Cu_{(s)}$ (c) Il n'y en a pas

.....

b) À la fin de la réaction, la quantité de matière de $Cu_{(s)}$ vaut :

(a) 1,5 mmol (b) 2,5 mmol (c) 0 mmol

.....

Entraînement 3.10 — Loi d'action de masse et composition à l'équilibre.

À l'instant initial, on mélange un volume V_1 d'une solution aqueuse d'ions benzoate ($PhCOO^-$) à la concentration C_1 et un volume V_2 d'une solution aqueuse d'ions oxonium (H_3O^+) à la concentration C_2.

On donne l'équation de la réaction et son tableau d'avancement en quantité de matière :

	$PhCOO^-_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ =	$PhCOOH_{(s)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$
État initial	C_1V_1	C_2V_2	0	excès
État final	$C_1V_1 - \xi$	$C_2V_2 - \xi$	ξ	excès

a) À l'aide de la loi d'action de masse, exprimer la constante d'équilibre K° associée à cette réaction, en fonction de C_1, C_2, V_1, V_2, C° et ξ.

.....

b) En déduire l'équation du second degré permettant de déterminer la valeur de ξ.

.....

Entraînement 3.11 — À la recherche de l'équilibre.

La loi d'action de masse permet de déterminer l'avancement ξ ou l'avancement volumique ξ_v à l'équilibre.

Mettre ces différentes lois d'action de masse sous la forme d'une équation du second degré en ξ ou ξ_v.

a) $K^\circ = \dfrac{\xi_v^2}{(C_1 - \xi_v) \times (C_2 - \xi_v)}$ .....

b) $K^\circ = \dfrac{\xi_v(C_2 + \xi_v)}{(C_1 - \xi_v) \times C^\circ}$ .....

c) $K^\circ = \dfrac{\left(\frac{\xi RT}{V}\right)^2}{\left(\frac{(n_1-\xi)RT}{V}\right) \times \left(\frac{(n_2-\xi)RT}{V}\right)}$ .....

d) $K^\circ = \dfrac{\left(\frac{\xi RT}{V}\right) \cdot P^\circ}{\left(\frac{(n-2\xi)RT}{V}\right)^2}$ .....

e) $K^\circ = \dfrac{\left(\frac{\xi}{n-\xi} \cdot P\right)P^\circ}{\left(\frac{(n-2\xi)}{n-\xi} \cdot P\right)^2}$ .....

Entraînement 3.12 — Calcul de l'avancement à l'équilibre.

Dans chacune des situations suivantes, une réaction se produit dans le sens direct. On indique que son l'avancement maximal est $\xi_{v,\max} = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La loi d'action de masse donne l'équation dont est solution l'avancement volumique ξ_v.

Calculer ξ_v.

a) $\xi_v^2(1-K^\circ)+\xi_v K^\circ(C_1+C_2)-K^\circ C_1 C_2 = 0$ avec $\begin{cases} K^\circ = 2{,}0 \\ C_2 = 2C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$

b) $\xi_v^2 + \xi_v K^\circ C^\circ - K^\circ C_1 C^\circ = 0$ avec $\begin{cases} K^\circ = 10^{-1,7} \\ C_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$ .....

Autour des réactions acido-basiques

Entraînement 3.13 — pH d'une solution.

La constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = \dfrac{a(\text{HO}^-) \times a(\text{H}_3\text{O}^+)}{a(\text{H}_2\text{O})^2}$ vaut $K_e = 10^{-14}$ à 25 °C.

Calculer le pH de la solution dans les cas suivants.

a) Une solution telle que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....

b) Une solution telle que $[\text{HO}^-] = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .....

Entraînement 3.14 — Quelques combats de concentration.

Pour chacun des cas suivants, déterminer quelle solution possède la plus grande concentration en ions oxonium.

a) Premier cas

(a) Une solution de pH = 1,0. (b) Une solution de pH = 2,0.

.....

b) Deuxième cas

(a) Une solution avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (b) Une solution de pH = 3,0.

.....

c) Troisième cas

(a) Une solution avec $[\text{HO}^-] = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

(b) Une solution avec $[\text{HO}^-] = 8{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

.....

d) Quatrième cas

(a) Une solution avec $[\text{HO}^-] = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

(b) Une solution de pH = 9,0.

.....

.....

Entraînement 3.15 — Constante d'acidité.

b) Sachant qu'on a $[NH_4^+] = 2{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[NH_3] = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, calculer le pH de la solution.

On considère le couple NH_4^+/NH_3.

Sa constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de la réaction :

.....

$$NH_{4\,(aq)}^+ + H_2O_{(\ell)} = NH_{3(aq)} + H_3O_{(aq)}^+.$$

On donne $K_A = 10^{-9,2}$ à 25 °C.

a) À l'aide de la loi d'action de masse, exprimer le pH en fonction de $pK_A = -\log_{10}(K_A)$ ainsi que des concentrations $[NH_4^+]$ et $[NH_3]$.

Entraînement 3.16 — Équilibre acido-basique.

On introduit un volume $V = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH à la concentration $C = 2{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bécher contenant un volume $V' = 20{,}0\,\text{mL}$ d'eau distillée.

Un équilibre s'établit selon l'équation de réaction :

$$CH_3COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} = CH_3COO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K_A = 10^{-4,8}$ à la température de l'expérience.

a) Établir l'équation du second degré vérifiée par l'avancement volumique ξ_v à l'état final d'équilibre

.....

b) Calculer $[CH_3COOH]_{eq}$ à l'équilibre. .....

c) En déduire le pH de la solution à l'équilibre. .....

Réponses mélangées

$10^{4,75}$ $\xi^2(4K^\circ P + P^\circ) - \xi(4nK^\circ P + nP^\circ) + K^\circ n^2 P = 0$ $S_2O_8^{2-} + 2\,I^- = 2\,SO_4^{2-} + I_2$

(a) 12 $n_1 - \xi$ $4K^\circ\xi^2 - \xi\left(4K^\circ n + \dfrac{P^\circ V}{RT}\right) + K^\circ n^2 = 0$

$\xi_v^2 + K_A C^\circ\,\xi_v - K_A C_1 C^\circ = 0$ $2\ NO + 2\ CO = N_2 + 2\ CO_2$ 1,3

(d) $n_2 - 3\xi$ 3,9 (a) $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ (b) (a)

$\dfrac{a(NH_3)_{eq} \times a(H_2O)_{eq}}{a(NH_4^+)_{eq} \times a(HO^-)_{eq}}$ $\xi^2 - \xi(C_1V_1 + C_2V_2) + C_1C_2V_1V_2 - \dfrac{[C^\circ(V_1+V_2)]^2}{K^\circ} = 0$

$\dfrac{(C^\circ(V_1+V_2))^2}{(C_1V_1-\xi)\times(C_2V_2-\xi)}$ $K^\circ = \dfrac{K_A}{K_e}$ 2ξ $\xi_v^2 + \xi_v(C_2 + K^\circ C^\circ) - K^\circ C_1 C^\circ = 0$

$7{,}6 \times 10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$ $3{,}6 \times 10^{-2}\,mol\cdot L^{-1}$ $2\,C_8H_{18} + 25\,O_2 = 16\,CO_2 + 18\,H_2O$

(b) $2\ Ag^+ + Cu = 2\ Ag + Cu^{2+}$ $4{,}0 \times 10^{-1}\,mol$ (b) (e)

$8{,}8 \times 10^{-4}\,mol\cdot L^{-1}$ (a) $\xi_v^2(1-K^\circ) + \xi_v K^\circ(C_1+C_2) - K^\circ C_1 C_2 = 0$

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,Fe^{2+} = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$ (a) $\dfrac{a(HO^-)_{eq} \times a(H_3O^+)_{eq}}{a(H_2O)_{eq}^2}$

(a) $pH = pK_A + \log_{10}\left(\dfrac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right)$ $\dfrac{a(NH_3)_{eq} \times a(H_3O^+)_{eq}}{a(NH_4^+)_{eq} \times a(H_2O)_{eq}}$

$\xi^2(K^\circ - 1) - \xi K^\circ(n_1+n_2) + K^\circ n_1 n_2 = 0$ (c) 8,9 (a) $5{,}0 \times 10^{-2}\,mol$

Cinétique chimique

Prérequis
Avancement. Spectrophotométrie. Catalyse. Équations différentielles.

Vitesse de réaction et notion d'ordre

Entraînement 4.1 — Constante de vitesse.

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B}.$$

On suppose que la réaction admet un ordre, on note k la constante de vitesse et v la vitesse volumique de réaction.

a) On suppose que k s'exprime en s^{-1}.

Parmi ces relations fausses laquelle a au moins le mérite d'être homogène ?

(a) $v = k \times [\mathrm{B}]$
(b) $v = k^2 \times [\mathrm{A}]$
(c) $v = \dfrac{k}{[\mathrm{A}]}$
(d) $v = \ln(k) \times [\mathrm{A}]$

.....

b) La constante k s'exprime en $\mathrm{L}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$.

Quel est l'ordre probable de la réaction ?

(a) 0 (b) $\dfrac{1}{2}$ (c) 2 (d) 3

.....

L'unité de k s'écrit $\mathrm{mol}^{\alpha} \cdot \mathrm{L}^{\beta} \cdot \mathrm{s}^{\gamma}$.

c) Quelle est la valeur de γ quel que soit l'ordre de la réaction ?

(a) 0 (b) 1 (c) -1 (d) 2

.....

d) Quelle est la valeur de α si l'ordre de la réaction est 2 ?

(a) 0 (b) 1 (c) -1 (d) 2

.....

Entraînement 4.2 — Exprimer des vitesses de réaction.

On considère l'équation de la réaction de formation de l'ammoniac NH_3 à partir du diazote N_2 et du dihydrogène H_2, en phase gazeuse :

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}.$$

a) Exprimer la vitesse volumique de formation du produit en fonction de sa concentration.

(a) $v_{\text{form}}(NH_3) = +\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

(b) $v_{\text{form}}(NH_3) = -\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

(c) $v_{\text{form}}(NH_3) = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

(d) $v_{\text{form}}(NH_3) = 2\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

.....

b) Exprimer la vitesse volumique de disparition de H_2 en fonction de sa concentration.

(a) $v_{\text{disp}}(H_2) = -\dfrac{1}{3}\dfrac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$

(b) $v_{\text{disp}}(H_2) = -\dfrac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$

(c) $v_{\text{disp}}(H_2) = 3\dfrac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$

(d) $v_{\text{disp}}(H_2) = -3\dfrac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$

.....

c) Choisir les bonnes réponses parmi les propositions suivantes définissant la vitesse volumique v de réaction.

(a) $v = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

(b) $v = -\dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[NH_3]}{\mathrm{d}t}$

(c) $v = -\dfrac{\mathrm{d}[N_2]}{\mathrm{d}t}$

(d) $v = -\dfrac{1}{3}\dfrac{\mathrm{d}[H_2]}{\mathrm{d}t}$

.....

d) Exprimer la vitesse de disparition des réactifs et la vitesse de formation du produit en fonction de la vitesse volumique v de réaction.

(a) $\dfrac{1}{2}v\,;\,v\,;\,v$

(b) $v\,;\,-3v\,;\,-2v$

(c) $v\,;\,3v\,;\,2v$

(d) $v\,;\,-v\,;\,-v$

.....

Entraînement 4.3 — Notion d'ordre.

Indiquer si les réactions suivantes possèdent un ordre global et si oui préciser sa valeur.

a) $NO_{2(g)} + CO_{(g)} = NO_{(g)} + CO_{2(g)}\,;\, v = k \times [NO_2]^2$ ....

b) $CO_{(g)} + C\ell_{2(g)} = COC\ell_{2(g)}\,;\, v = k \times [CO][C\ell_2]^{3/2}$ .....

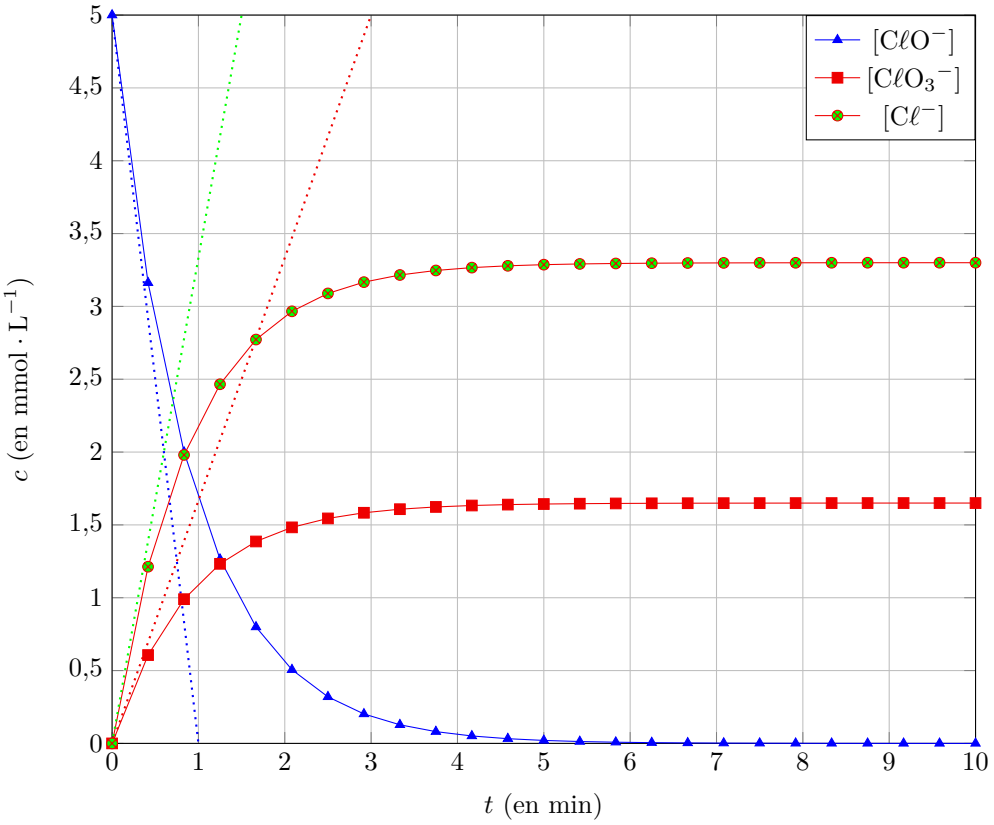
c) $H_{2(g)} + Br_{2(g)} = 2\,HBr_{(g)}\,;\, v = \dfrac{k \times [H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k' \times \dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}$ .....

Entraînement 4.4 — Déterminer graphiquement des vitesses.

On considère la transformation chimique d'équation suivante :

$$3\,C\ell O^-_{(aq)} \longrightarrow C\ell O_3{}^-_{(aq)} + 2\,C\ell^-_{(aq)}.$$

Le profil de concentration des réactifs et des produits est présenté ci-dessous :



Déterminer graphiquement, à l'instant $t = 0\,\text{min}$:

a) la vitesse de disparition des ions hypochlorite $C\ell O^-$ .....

b) la vitesse de formation des ions chlorate $C\ell O_3{}^-$ .....

c) la vitesse de formation des ions chlorures $C\ell^-$ .....

d) la vitesse de réaction v .....

Autour de la loi d'Arrhenius

La constante de vitesse k d'une réaction est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \qquad (*)$$

où A est le facteur de fréquence indépendant de la température, E_a l'énergie d'activation de la transformation (en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$) et $R = 8{,}314\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ la constante des gaz parfaits.

Entraînement 4.5 — Exploiter la loi d'Arrhenius.

a) À l'aide de $(*)$, exprimer E_a en fonction de k, A, R et T .....

La valeur de k double entre $T_1 = 25\,°\mathrm{C}$ et $T_2 = 35\,°\mathrm{C}$.

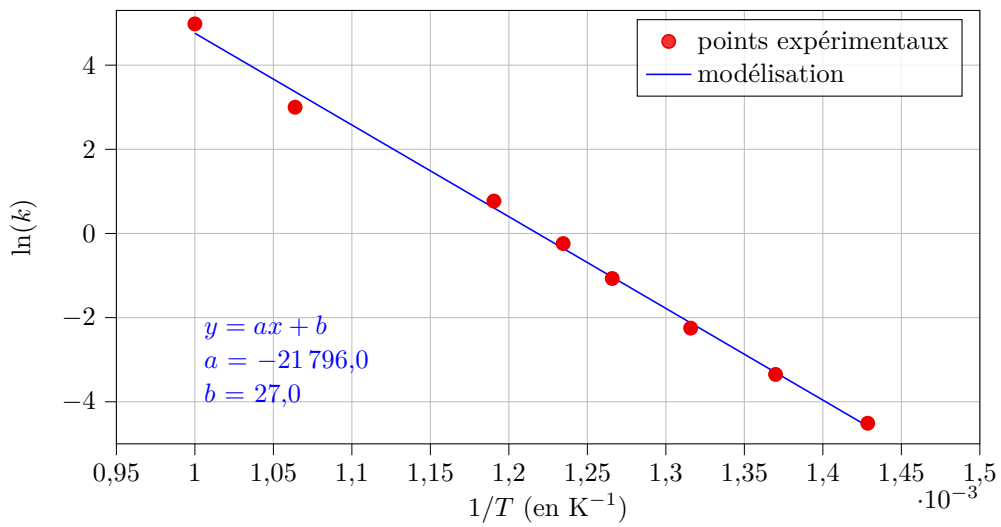
b) Déterminer la valeur de E_a .....

Entraînement 4.6 — Exploiter la loi d'Arrhenius linéarisée.

Dans cet entraînement, la constante de vitesse k est exprimée en $\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$.

a) À l'aide de $(*)$, exprimer $\ln(k)$ en fonction de E_a, A, R et T. .....

On considère la régression linéaire ci-dessous.



b) À l'aide cette régression, déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_a .....

c) À l'aide cette régression, déterminer la valeur du facteur de fréquence A .....

Autour des réactions admettant un ordre

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :

$$\alpha\,\mathrm{A} \longrightarrow \beta\,\mathrm{B},$$

où A et B sont des composés chimiques et où α et β sont les coefficients stœchiométriques correspondants. La constante de vitesse de la réaction est notée k.

Entraînement 4.7 — Établir une loi d'ordre 0.

a) Donner l'expression de v la vitesse volumique de réaction en fonction de [A].

.....

b) La réaction est supposée d'ordre 0 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

c) En déduire, par intégration, la concentration [A] en fonction du temps.

On notera $[\mathrm{A}]_0$ la concentration initiale.

.....

Entraînement 4.8 — Établir une loi d'ordre 1.

a) La réaction est supposée d'ordre 1 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

b) En déduire, par intégration, la concentration [A] en fonction du temps.

On notera $[\mathrm{A}]_0$ la concentration initiale.

.....

Entraînement 4.9 — Établir une loi d'ordre 2.

a) La réaction est supposée d'ordre 2 par rapport à A. Quelle est l'autre expression de v ?

.....

b) En déduire, par intégration, l'expression de $\dfrac{1}{[\mathrm{A}]}$ en fonction du temps.

On notera $[\mathrm{A}]_0$ la concentration initiale.

.....

c) En déduire l'expression de [A] en fonction du temps.

.....

Entraînement 4.10 — Exprimer un temps de demi-réaction.

On considère une transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :

$$\alpha\,\mathrm{A} \longrightarrow \beta\,\mathrm{B},$$

où A et B sont des composés chimiques et où α et β sont les coefficients stœchiométriques correspondants.

On appelle *temps de demi-réaction* et on note $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommée. On note $[\mathrm{A}]_0$ la concentration initiale en A.

Exprimer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour chaque expression de [A] :

a) $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$ .....

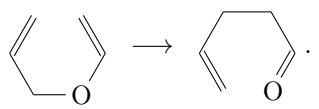
b) $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \times \exp(-\alpha k t)$ .....

c) $\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + \alpha k t$ .....

Détermination expérimentale d'ordre

Entraînement 4.11 — Appliquer la méthode du temps de demi-réaction.

On considère la réaction d'isomérisation ci-dessous dont on a mesuré le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour différentes concentrations initiales en réactif :



A B

$[\mathrm{A}]_0$ (en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	2,66	3,24	4,03	4,87
$t_{1/2}$ (en s)	877	876	878	877

On rappelle ci-dessous les expressions des temps de demi-réaction pour des réactions d'ordre 0, 1 ou 2.

Ordre	0	1	2
$t_{1/2}$	$\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{2k}$	$\dfrac{\ln(2)}{k}$	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0 k}$

a) Déterminer l'ordre de la réaction .....

b) Calculer la constante de vitesse .....

Entraînement 4.12 — Appliquer la méthode de la dégénérescence de l'ordre.

On étudie dans cet entraînement la réaction de transformation du 1-bromo-2-méthylpropane (noté RBr) en 2-méthylpropan-1-ol (noté ROH) par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse.

L'équation associée à cette réaction, de constante de vitesse k, est :

$$\mathrm{RBr_{(aq)} + HO^-{}_{(aq)} \longrightarrow ROH_{(aq)} + Br^-{}_{(aq)}.}$$

Pour étudier sa cinétique, on mesure la concentration en réactif [RBr] au cours du temps, au cours d'une expérience pour laquelle la concentration initiale en ions hydroxyde est $[\mathrm{OH^-}] = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Temps t (en min)	0	20	70	140	280
Concentration c (en 10^{-3} mol/L)	1,00	0,80	0,50	0,25	0,06

a) Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à l'aide du tableau.

(a) $t_{1/2} = 20\,\mathrm{min}$
(b) $t_{1/2} = 70\,\mathrm{min}$
(c) $t_{1/2} = 140\,\mathrm{min}$
(d) $t_{1/2} = 280\,\mathrm{min}$

.....

b) On suppose que l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs est de 1.

La loi de vitesse peut s'écrire (*plusieurs réponses sont possibles*) :

(a) $v = k[\mathrm{RBr}][\mathrm{HO^-}]$
(b) $v = k_{\mathrm{app}}[\mathrm{HO^-}]$ avec $k_{\mathrm{app}} = k[\mathrm{RBr}]_0$
(c) $v = k_{\mathrm{app}}[\mathrm{RBr}]$ avec $k_{\mathrm{app}} = k[\mathrm{HO^-}]_0$
(d) $v = k[\mathrm{RBr}]^2$

.....

c) Indiquer le graphique à tracer pour déterminer la valeur de la constante apparente k_{app}.

(a) [RBr] en fonction du temps
(b) $\ln\big([\mathrm{RBr}]\big)$ en fonction du temps
(c) $\dfrac{1}{[\mathrm{RBr}]}$ en fonction du temps
(d) $\exp\big([\mathrm{RBr}]\big)$ en fonction du temps

.....

d) On trouve $k_{\mathrm{app}} = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{min^{-1}}$. En déduire la valeur de k.

(a) $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$
(b) $k = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$
(c) $k = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$
(d) $k = 1{,}0 \times 10^{-1}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}}$

.....

Entraînement 4.13 — Appliquer la méthode différentielle.

On étudie la synthèse du sulfure d'hydrogène $H_2S_{(g)}$ à partir de vapeurs de soufre $S_{(g)}$ et de dihydrogène gazeux $H_{2(g)}$ suivant la réaction d'équation :

$$S_{(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow H_2S_{(g)}.$$

On suppose que la vitesse initiale est de la forme $v_0 = k \times [S]_0{}^n \times [H_2]_0{}^m$.

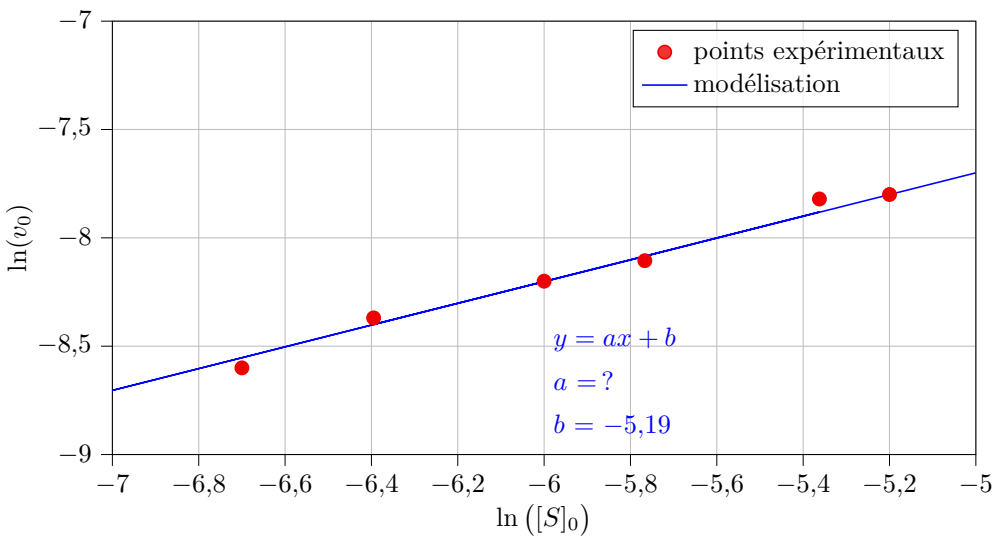
Deux séries d'expériences ont été effectuées afin de déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

Série 1			
$[S]_0$ (en $10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	1,67	1,67	1,67
$[H_2]_0$ (en $10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,62	1,24	1,86
v_0 (en $10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,75	1,50	2,25

a) Déterminer la valeur de m par exploitation des données expérimentales de la série 1.

.....

La deuxième série d'expériences donne la régression linéaire suivante pour $[H_2]_0 = 1{,}86 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



b) Exprimer $\ln(v_0)$ en fonction de $\ln[S]_0$ et montrer que ces entités sont reliées par une fonction affine.

.....

c) Exploiter la régression linéaire afin de déterminer la valeur de n .....

d) Déterminer la valeur de la constante de vitesse k .....

Réponses mélangées

(b) $n = \dfrac{1}{2}$ (a)(c)(d) $RT\big(\ln(A) - \ln(k)\big)$ (c) (d)

$\ln\left(k \times [\mathrm{H_2}]_0^m\right) + n \ln\left([\mathrm{S}]_0\right)$ (a) et (c) $\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{2\alpha k}$ $1{,}7\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$

$5{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ $k[\mathrm{A}]^2$ $1{,}7\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ $1{,}8 \times 10^2\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

Oui : 2 Non (a) 1 $\dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0 \alpha k}$ k (c) $-\dfrac{1}{\alpha}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}$ $[\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$

$5{,}3 \times 10^{11}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$ $7{,}90 \times 10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}}$ Oui : $\dfrac{5}{2}$ $3{,}3\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ (d)

$53\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ $\ln(A) - \dfrac{E_\mathrm{a}}{RT}$ (b) $\dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + \alpha k t$ $3{,}00\ \mathrm{L^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot min^{-1}}$ (a)

$v = k[\mathrm{A}]$ $m = 1$ $\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{1 + \alpha[\mathrm{A}]_0 k t}$ $\dfrac{\ln(2)}{\alpha k}$ (b) (c) $[\mathrm{A}]_0 \times \exp(-\alpha k t)$