

## Correction du DS n°3 - Partie B

1. La solution tampon permet de conserver le pH de la solution à une valeur fixe. La réaction consommant des ions oxoniums, cela permet de simplifier l'étude cinétique de la réaction en ne suivant que la décomposition du TAA. D'après l'énoncé, la cinétique sera a priori d'ordre 1 en TAA avec une constante de vitesse apparente dépendant du pH. [1]

2. La vitesse volumique globale de la réaction notée  $\nu$  suit une loi d'ordre simple  $\nu = k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{TAA}]$ . [1]

3. La vitesse volumique est reliée à la vitesse de disparition par  $\nu = -\frac{d[\text{TAA}]}{dt}$ . [1]

L'équation différentielle résultant des deux derniers résultats permet d'obtenir la concentration en TAA au cours du temps en utilisant les conditions initiales  $[\text{TAA}]_0$  :  $[\text{TAA}] = [\text{TAA}]_0 \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t)$ . [2]

4. La concentration finale en  $\text{H}_2\text{S}$  est celle de  $[\text{TAA}]_0$  (le TAA est limitant) et la vitesse d'apparition de  $\text{H}_2\text{S}$  est égal à la vitesse volumique  $\nu$ . On obtient :  $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{TAA}]_0 (1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t))$  [2]

5. Les constantes d'acidités et la loi d'action des masses nous permettent d'écrire à l'équilibre :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]C^\circ} \text{ et } K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]C^\circ} \quad [1]$$

En multipliant les deux constantes d'équilibre, nous obtenons :  $[\text{S}^{2-}] = K_{a1} K_{a2} [\text{H}_2\text{S}] \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$  [1]

6. En combinant les deux réponses précédentes :  $[\text{S}^{2-}] = K_{a1} K_{a2} \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [\text{TAA}]_0 (1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t))$  [1]

7. D'après la formule précédente  $[\text{S}^{2-}]_\infty = K_{a1} K_{a2} \frac{C^{\circ 2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} [\text{TAA}]_0$ . À  $t_1$ , notons  $[\text{S}^{2-}] = [\text{S}^{2-}]_{t_1}$  qui est une concentration donnée par l'énoncé ainsi que la valeur de  $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-pH}$ . La valeur théorique est de  $[\text{S}^{2-}]_{t_1} = [\text{S}^{2-}]_\infty (1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t_1))$ , soit :

$$k = -\frac{1}{C^\circ 10^{-pH} t_1} \ln \left( \frac{[\text{S}^{2-}]_\infty - [\text{S}^{2-}]_{t_1}}{[\text{S}^{2-}]_\infty} \right) \quad [1]$$

A.N.  $k = 45 \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} = 0,8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$  [2]

8. Au bout de  $t_2 = 3 \text{ min}$ ,  $[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$  par lecture graphique de la figure 3. Soit  $\frac{[\text{S}^{2-}][\text{Zn}^{2+}]}{C^{\circ 2}} = 2 \times 10^{-19}$ , compatible avec la valeur donnée par l'énoncé  $10^{-pK_s} = 10^{-20}$ . [1]

9.  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K = K_{a1} K_{a2}$  [1]

10.  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnS}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}^+$  de constante  $K = K_{a1} K_{a2} / K_{s2} \approx 1$  [1]

11. Si 99% du zinc a réagi cela veut dire qu'il ne reste qu'une concentration en ions zinc 100 fois inférieure à celle de départ soit  $10^{-3} \text{ mol/L}$ . Le  $K_s$  de  $\text{ZnS}$  permet d'écrire la concentration de  $\text{S}^{2-}$  à l'équilibre (les questions précédentes n'ont pas grand intérêt sachant que nous allons faire une lecture graphique de la concentration des ions  $\text{S}^{2-}$  et pas de l'espèce  $\text{H}_2\text{S}$ ) :

$$[\text{S}^{2-}] = C^{\circ 2} K_s / [\text{Zn}^{2+}] \text{ soit } [\text{S}^{2-}] = 10^{-17} \text{ mol/L} \quad [1]$$

On peut lire sur la figure 3 que cette concentration est atteinte vers 25 min. [1]

Remarque : Une hypothèse implicite est posée : la réaction de la question 10) est plus rapide que la réaction (4).

Cette hypothèse est aussi faite à la question 8) et semble légitime puisque la constante  $K_s$  est bien retrouvée pour une concentration en  $\text{S}^{2-}$  à une date  $t_2$  et pas à une date ultérieure. [+1]