

TD TM2 Vitesses de réaction

On donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Exercice n°1 : Ions Mercure (II) et Fer (II).

Les ions mercure (II) peuvent être réduits par les ions fer (II) selon la réaction :
 $2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ de constante cinétique de vitesse k .

On suit la cinétique de la réaction en introduisant 0,01 mol de chaque réactif dans 100 mL d'eau distillée. La concentration des ions Fe^{3+} au cours du temps est donnée dans le tableau ci-dessous :

$10^5 \cdot t \text{ (s)}$	0	1	4	9	19	∞
$[\text{Fe}^{3+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	0,05	0,08	0,09	0,095	0,1

On écrit la vitesse de réaction sous la forme : $v = k[\text{Fe}^{2+}]^a[\text{Hg}^{2+}]^b$.

Montrer que l'ordre global de la réaction est 2 et déterminer sa constante de vitesse.

Déterminer aussi le temps de demi-réaction.

Exercice n°2 : Dégénérescence de l'ordre

L'oxydation des ions Sn^{2+} par les ions Fe^{3+} a pour équation : $2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})}$
 L'expérience montre que cette réaction est totale et que sa vitesse est de la forme : $v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{Sn}^{2+}]^b$.

Différentes expériences montrent que :

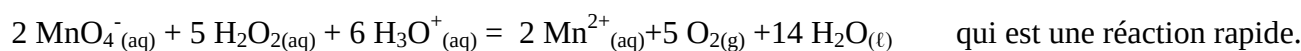
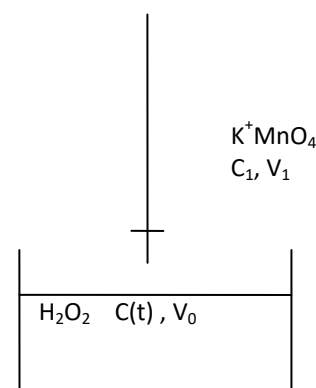
- en présence d'un grand excès d'ions Fe^{3+} , le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en ions étain $[\text{Sn}^{2+}]_0$;
- en revanche, en présence d'un grand excès d'ions Sn^{2+} , $t_{1/2}$ varie linéairement en fonction de $1/[\text{Fe}^{3+}]_0$.

Déduire de ces renseignements les valeurs de a et b .

Exercice n°3 : Décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2

On étudie la cinétique de la réaction $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})}$ qui est une réaction lente, l'eau oxygénée étant de concentration initiale C_0 .

Pour cela, on prélève toutes les 5 minutes un échantillon d'eau oxygénée de la solution précédente, de concentration $C(t)$ à l'instant t considéré, de volume $V_0 = 20 \text{ cm}^3$ et on effectue un dosage de cet échantillon par du permanganate de potassium K^+ , MnO_4^- de concentration $c_1 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, en milieu acide, selon la réaction suivante :



On obtient l'équivalence du dosage pour un volume V_1 de permanganate versé :

$t \text{ (min)}$	0	5	10	20	30	40
$V_1 \text{ (cm}^3\text{)}$	40	32	26	16.6	11	7

Montrer que ces données permettent d'interpréter une cinétique du premier ordre.

Calculer la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Exercice n°4 : Réaction entre gaz

Soit la réaction en phase gazeuse: $2 \text{NO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} = \text{N}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

On supposera que chaque gaz est parfait et que le mélange se comporte comme un gaz parfait.

On détermine la vitesse initiale v_0 de la réaction en mesurant la variation de pression totale correspondant à un intervalle de temps très court, et constant d'une expérience à l'autre.

La pression P est donnée en torr, qui est une unité proportionnelle au Pascal : $1 \text{ torr} = 133.32 \text{ Pa}$. Il est inutile de faire le changement d'unité, on peut simplement utiliser le fait que $P(\text{Pa}) = C \cdot P(\text{torr})$ où C est une constante.

On obtient pour diverses conditions :

a) Pression partielle initiale de $\text{H}_2 = 500 \text{ torr}$

Pression partielle initiale de NO (torr)	400	250	150
V_0	183	72	26

b) Pression partielle initiale de NO = 500 torr

Pression partielle initiale de H_2 (torr)	300	200	150
V_0	161	107	80

Déduire de ces résultats les ordres partiels initiaux par rapport à NO et H_2 .

Exercice n°5 : Energie d'activation.

Une colle rapide sèche en 5 min à 20°C et en 2 min à 30°C suivant la réaction $\text{A} \rightarrow \text{B}$.
Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

On fera une hypothèse sur l'ordre de la réaction, et on supposera la colle sèche une fois une concentration particulière $[\text{A}]_{\text{finale}}$ atteinte.