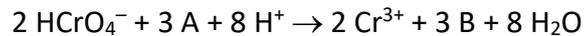


## RAPPELS DE CINÉTIQUE MACROSCOPIQUE

❶ Je suis dans un cas simple ou complexe ? Si je suis dans un cas complexe, comment puis-je simplifier la loi de vitesse et que puis-je déterminer ?



$$v = k \times [\text{HCrO}_4^-]^\beta \times [\text{A}]^\alpha \times [\text{H}^+]^\gamma$$

Partie 1 :

$$[\text{A}]_0 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HCrO}_4^-]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$$

<b>t(min)</b>	0	20	40	60	80
<b>[HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Nom de la méthode :

Constante apparente :  $k_1$

Je détermine :

Partie 2 :

$$[\text{A}]_0 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HCrO}_4^-]_0 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}^+]_0 = 0,405 \text{ mol.L}^{-1}$$

<b>t(min)</b>	0	40	160	270	450
<b>[Cr<sup>3+</sup>] (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0	2,87	6,16	7,31	8,19

Nom de la méthode :

Constante apparente :  $k_2$

Je détermine :

Partie 3 :

Nom de la méthode :

Je détermine :

**2** Une fois ramené à un cas simple, quelle méthode vais-je utiliser pour déterminer l'ordre recherché ?

Exemple 1 :

<b>t(min)</b>	0	20	40	60	80
<b>[HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>] (10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Exemple 2 :

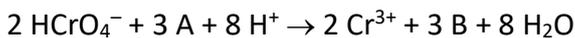
<b>10<sup>3</sup>×[DMSO]<sub>0</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	2,0	4,0	6,0	8,0	10
<b>10<sup>6</sup>×v<sub>0</sub> (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

Exemple 3 :

<b>t (s)</b>	0	600	1200	2400	3600	4800
<b>P (×10<sup>5</sup> Pa)</b>	0,46	0,64	0,77	0,94	1,05	1,09

**3** Cas particulier de la méthode intégrale :

a. Les lois cinétiques pour les réactions d'ordre 1 ou 2 :



$$v = k_1[\text{HCrO}_4^-]$$

$$v = k_2[\text{A}]^2$$

b. Si je n'ai pas la [A] dans le tableau de donnée ?

● Manométrie : on donne un tableau avec P et t ; v = k[PH<sub>3</sub>]

4 PH <sub>3(gaz)</sub>	→	P <sub>4(solide)</sub>	+	6 H <sub>2(gaz)</sub>		Σn <sub>g</sub>		P <sub>tot</sub>
C <sub>0</sub>		0		0		C <sub>0</sub>		P <sub>0</sub> = C <sub>0</sub> RT
C <sub>0</sub> -4x		x		6x		C <sub>0</sub> +2x		P = (C <sub>0</sub> +2x)RT

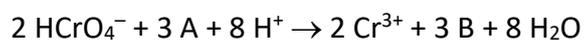
● Conductimétrie : on donne un tableau avec σ et t ; v = k[OH]<sup>2</sup>

CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+	OH <sup>-</sup>	→	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	+	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		σ
C <sub>0</sub>		C <sub>0</sub>		0		0		σ <sub>0</sub> = C <sub>0</sub> (λ <sub>Na+</sub> + λ <sub>OH-</sub> )
C <sub>0</sub> -x		C <sub>0</sub> -x		x		x		σ = C <sub>0</sub> (λ <sub>Na+</sub> + λ <sub>OH-</sub> ) + x(λ <sub>CH<sub>3</sub>COO-</sub> - λ <sub>OH-</sub> )
0		0		C <sub>0</sub>		C <sub>0</sub>		σ <sub>∞</sub> = C <sub>0</sub> (λ <sub>Na+</sub> + λ <sub>CH<sub>3</sub>COO-</sub> )

● Absorbance : on donne un tableau avec  $A$  et  $t$  ;  $v = k[\text{Cr}^{3+}]$ . À 580 nm, seuls  $\text{Cr}^{3+}$  et le complexe  $X$  absorbent. On notera  $\varepsilon_1$  le coefficient d'absorbance molaire de  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\varepsilon_2$  le coefficient d'absorbance molaire de  $X$ .



● Autre concentration : on donne  $[\text{Cr}^{3+}]$  et  $t$  ;  $v = k_2[\text{A}]^2$  :



**4** Connaître les unités de  $k$  pour ordre 1 et 2 ; savoir démontrer pour tout ordre :

Ordre 1 :

Ordre 2 :

Ordre 4 :

**5 Cas particulier de la méthode différentielle : c'est plus facile que la méthode intégrale !**

**6 Déterminer une énergie d'activation :**

**7 S'entraîner : coef 1 pour BM<sup>+</sup> dans l'équation bilan avec H<sub>2</sub>Asc.**

$$v = (k_0 + k_3 \cdot [\text{HCl}]^\gamma) \cdot [\text{H}_2\text{Asc}]^\beta [\text{BM}^+]^\alpha$$

**Expérience 1 :**  $[\text{BM}^+]_{0,1} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{HCl}]_{0,1} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{H}_2\text{Asc}]_{0,1} = 0,023 \text{ mol.L}^{-1}$

<b>A</b>	1,415	1,256	0,681	0,144
<b>t (s)</b>	3	5	15	40

**Expériences 2 :**  $[\text{BM}^+]_{0,2} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{HCl}]_{0,2} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

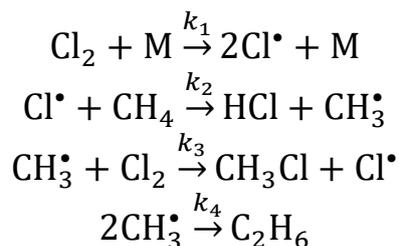
<b>[H<sub>2</sub>Asc]<sub>0,2</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$3,30 \times 10^{-3}$	$6,70 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$
<b>k'<sub>1</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	$7,58 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$	$7,13 \times 10^{-2}$

**Expériences 3 :**  $[\text{BM}^+]_{0,3} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3} = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}$

<b>[HCl]<sub>0,3</sub> (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	0,11	0,22	0,44	0,55
<b>k'<sub>1</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	0,057	0,083	0,134	0,160

## RAPPELS DE CINÉTIQUE MICROSCOPIQUE

### 1 Méthode sur un cas simple et choix JUDICIEUX du réactif



• **Étape 1 :** Expression de la vitesse de réaction

• **Étape 2 :** Lien entre  $v$  et les  $v_i$

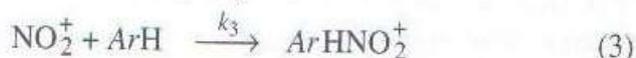
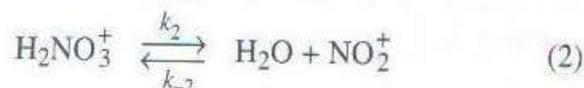
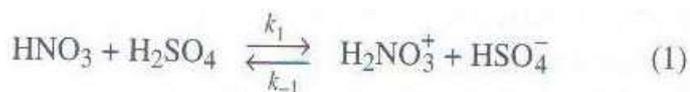
• **Étape 3 :** Approximations et expressions de [IR]

• **Étape 4 :** Expression de  $v$

### 2 Attention aux pré-équilibres rapide + se laisser guider par l'énoncé + expression finale

**Exemple 1 :** La réaction (1) est rapide (sens direct et inverse) et correspond à un quasi-équilibre. En réacteur fermé, la vitesse de disparition du dérivé ArH est définie par  $v = -\frac{d[\text{ArH}]}{dt}$ .

1. En admettant qu'il soit possible d'appliquer l'AEQS à l'intermédiaire  $\text{NO}_2^+$ , exprimer cette vitesse en fonction des concentrations des espèces chimiques intervenants dans l'équation bilan et des constantes de vitesse.

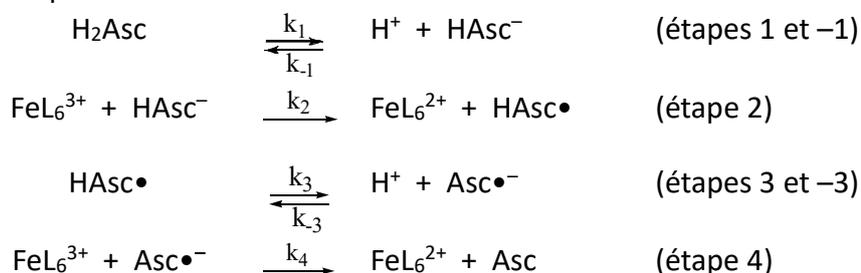


2. Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique ArH très réactif ?

$$v = k_3 \frac{k_2 k_1 [\text{HNO}_3][\text{H}_2\text{SO}_4]}{k_{-1} [\text{HSO}_4^-] (k_{-2} [\text{H}_2\text{O}] + k_3 [\text{ArH}])} [\text{ArH}]$$

**Exemple 2 :** Soit la réaction d'équation :  $2 \text{FeL}_6^{3+} + \text{H}_2\text{Asc} \rightarrow 2 \text{FeL}_6^{2+} + \text{Asc} + 2 \text{H}^+$

Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction ci-dessus se déroule en quatre étapes. L'équilibre 1 (étapes 1 et -1) est rapidement établi.



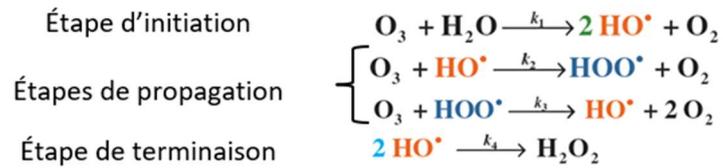
1. Donner l'expression de la vitesse de réaction  $v$  en fonction des constantes cinétiques du système et des concentrations des espèces chimiques apparaissant dans le bilan.

2. Plusieurs expériences ont permis d'obtenir la loi de vitesse  $v = k[\text{FeL}_6^{3+}][\text{H}_2\text{Asc}]$ . Préciser les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une telle loi de vitesse, et donner l'expression de la constante  $k$  dans ces conditions.

### 3 Attention aux coefficients + expression finale



Mécanisme :



Loi expérimentale :  $k_{\text{app}}[\text{O}_3]^{3/2}$ .

Solution :

$$v = \frac{1}{2} k_1 [\text{O}_3] [\text{H}_2\text{O}] + k_2 \sqrt{\frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}{k_4}} [\text{O}_3]^{3/2}$$

● **Étape 1 :** Expression de la vitesse de réaction

Par définition la vitesse de réaction vaut :  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt}$

● **Étape 2 :** Lien entre  $v$  et les  $v_i$

D'après le mécanisme :  $\frac{d[O_3]}{dt} = \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{\text{Étape 1}} + \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{\text{Étape 2}} + \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{\text{Étape 3}} = -v_1 - v_2 - v_3$

$$\Rightarrow v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2 + v_3)$$

● **Étape 3 :** Approximations et expressions de [IR]

■ AEQS appliquée à HO• :

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = 0 = \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 1}} + \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 2}} + \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 3}} + \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 4}}$$

Or par définition :

$$v_1 = +\frac{1}{2} \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 1}} ; v_2 = -\left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 2}} ; v_3 = +\left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 3}} ; v_4 = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[HO^\bullet]}{dt}\right)_{\text{Étape 4}}$$

$$\Rightarrow +2v_1 - v_2 + v_3 - 2v_4 = 0 \quad (1)$$

■ AEQS appliqué à HOO• :  $\frac{d[HOO^\bullet]}{dt} = +v_2 - v_3 = 0 \quad (2)$

● **Étape 4 :** Expression de  $v$

■ Expression de  $v$  :  $v = \frac{1}{2}(v_1 + v_2 + v_3) = \frac{1}{2}(v_1 + 2v_2)$  (car d'après (2)  $v_2 = v_3$ )

$$\Rightarrow v = \frac{1}{2}k_1[O_3][H_2O] + k_2[O_3][HO^\bullet]$$

■ Combinaison linéaire des AEQS :

$$(1) + (2) \Leftrightarrow v_1 = v_4 \Leftrightarrow k_1[O_3][H_2O] = k_4[HO^\bullet]^2 \Leftrightarrow [HO^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[H_2O][O_3]}{k_4}}$$

■ En injectant l'expression établie pour [HO•] dans celle de  $v$ , on obtient :

$$v = \frac{1}{2}k_1[O_3][H_2O] + k_2\sqrt{\frac{k_1[H_2O]}{k_4}}[O_3]^{\frac{3}{2}}$$