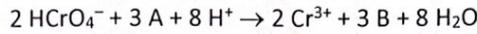


RAPPELS DE CINÉTIQUE MACROSCOPIQUE

① 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 :

$$[\text{A}]_0 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HCrO}_4^-]_0 = 1,02 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}^+]_0 = 0,270 \text{ mol.L}^{-1}$$

t (min)	0	20	40	60	80
$[\text{HCrO}_4^-] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Nom de la méthode : dégénérescence de l'ordre

$$\text{Constante apparente : } k_1 = k [\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma$$

Je détermine : β et k_1

$$v = k_1 [\text{HCrO}_4^-]^\beta \quad \text{réponse } \beta = 1$$

$$\ln [\text{HCrO}_4^-] = 2k_1 t + \ln [\text{HCrO}_4^-]_0$$

Partie 2 :

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

t (min)	0	40	160	270	450
$[\text{Cr}^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	0	2,87	6,16	7,31	8,19

Nom de la méthode : dégénérescence de l'ordre + conditions stoech

$$\text{Constante apparente : } k_2 = k \left(\frac{3}{2}\right)^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma$$

Je détermine : α et k_2

$$\frac{[\text{A}]_{0,2}}{3} = \frac{[\text{HCrO}_4^-]_{0,2}}{2} \Rightarrow [\text{A}]_{0,2} = \frac{3}{2} [\text{HCrO}_4^-]_{0,2} \quad \left. \begin{array}{l} v = k \cdot \left(\frac{3}{2} [\text{HCrO}_4^-]\right)^\alpha [\text{HCrO}_4^-] [\text{H}^+]^\gamma \\ v = k_2 [\text{HCrO}_4^-]^{\alpha+1} \end{array} \right\}$$

$$[\text{H}^+]_{0,2} \gg [\text{A}]_{0,2} \text{ et } [\text{HCrO}_4^-]_{0,2}$$

$$\frac{1}{[\text{HCrO}_4^-]} = 2k_2 t + \frac{1}{[\text{HCrO}_4^-]_0} \quad \text{réponse } \alpha = 1$$

Partie 3 :

Nom de la méthode : variation de la constante apparente

Je détermine : k et γ

$$k_2 = \frac{3}{2} k [\text{H}^+]_0^\gamma$$

$$k_1 = k [\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma$$

$$\left. \begin{array}{l} k_2 = \frac{3}{2} k [\text{H}^+]_0^\gamma \\ k_1 = k [\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_0^\gamma \end{array} \right\} \frac{k_2}{k_1} = \frac{3}{2 [\text{A}]_0^\alpha} \left(\frac{[\text{H}^+]_{0,2}}{[\text{H}^+]_{0,1}}\right)^\gamma \rightarrow \text{réponse } \gamma = 2$$

$$k = \frac{2 k_2}{3 [\text{H}^+]_{0,2}^2} \quad \text{ou} \quad k = \frac{k_1}{[\text{A}]_0^\alpha [\text{H}^+]_{0,2}^2}$$

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

Exemple 1 : *intégrale*

t (min)	0	20	40	60	80
[HCrO ₄ ⁻] (10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹)	10,8	6,71	4,17	2,59	1,61

Exemple 2 : *vitesses initiales*

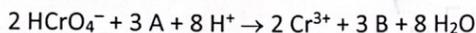
10 ³ × [DMSO] ₀ (mol.L ⁻¹)	2,0	4,0	6,0	8,0	10
10 ⁶ × v ₀ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

Exemple 3 : *intégrale*

t (s)	0	600	1200	2400	3600	4800
P (× 10 ⁵ Pa)	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 :



$$v = k_1[\text{HCrO}_4^-]: \ln[\text{HCrO}_4^-] = -2k_1t + \ln[\text{HCrO}_4^-]_{0,1}$$

$$v = k_2[\text{A}]^2: \frac{1}{[\text{A}]} = 3k_2t + \frac{1}{[\text{A}]_{0,2}}$$

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

• Manométrie : on donne un tableau avec P et t ; v = k[PH₃] ⇒ ln [PH₃] = -kt + ln C₀

4 PH _{3(gaz)}	→	P _{4(solide)}	+	6 H _{2(gaz)}	Σn _g	P _{tot}
C ₀		0		0	C ₀	P ₀ = C ₀ RT
C ₀ -4x		x		6x	C ₀ +2x	P = (C ₀ +2x)RT

$$P = (C_0 + 2x)RT \Rightarrow x = \frac{P - P_0}{2RT} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} [\text{PH}_3] = C_0 - 4x = \frac{3P_0 - 2P}{RT}$$

$$P_0 = C_0 RT \Rightarrow C_0 = \frac{P_0}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{3P_0 - 2P}{RT}\right) = -kt + \ln\frac{P_0}{RT} \Leftrightarrow \ln(3P_0 - 2P) = -kt + \ln P_0$$

• Conductimétrie : on donne un tableau avec σ et t ; v = k[OH⁻]² ⇒ $\frac{1}{[\text{OH}^-]} = kt + \frac{1}{C_0}$

CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	+	OH ⁻	→	CH ₃ COO ⁻	+	C ₂ H ₅ OH	σ
C ₀		C ₀		0		0	σ ₀ = C ₀ (λ _{Na+} + λ _{OH-})
C ₀ -x		C ₀ -x		x		x	σ = C ₀ (λ _{Na+} + λ _{OH-}) + x(λ _{CH₃COO-} - λ _{OH-})
0		0		C ₀		C ₀	σ _∞ = C ₀ (λ _{Na+} + λ _{CH₃COO-})

$$[Cr^{3+}] = C_0 - x = C_0 \left(1 - \frac{x}{C_0}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{x}{C_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}$$

$$\Rightarrow [Cr^{3+}] = \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}\right) C_0 = C_0 \left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma}{\sigma_{\infty} - \sigma_0}\right)$$

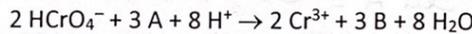
• **Absorbance** : on donne un tableau avec A et t ; $v = k[Cr^{3+}]$. À 580 nm, seuls Cr^{3+} et le complexe X absorbent. On notera ϵ_1 le coefficient d'absorbance molaire de Cr^{3+} et ϵ_2 le coefficient d'absorbance molaire de X.

$$\ln \frac{[Cr^{3+}]_t}{[Cr^{3+}]_0} = -kt$$

Cr^{3+}	EDTA	X	A
C_2'	C_1'	0	$A_0 = \epsilon_1 l C_2'$
$C_2' - x$	C_1'	x	$A = \epsilon_1 l (C_2' - x) + \epsilon_2 l x$
0	C_1'	C_2'	$A_{\infty} = \epsilon_2 l C_2'$

$$\frac{[Cr^{3+}]_t}{[Cr^{3+}]_0} = \frac{C_2' - x}{C_2'} = \frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0} \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{A_{\infty} - A}{A_{\infty} - A_0} \right) = -kt$$

• Autre concentration : on donne $[Cr^{3+}]$ et t ; $v = k_2[A]^2$: $\frac{1}{[A]} = 3k_2 t + \frac{1}{[A]_{0,2}}$



$$\left. \begin{aligned} [A] &= [A]_{0,2} - 3x \\ [Cr^{3+}] &= 2x \end{aligned} \right\} [A] = [A]_{0,2} - \frac{3}{2} [Cr^{3+}]$$

$$\frac{1}{[A]_{0,2} - \frac{3}{2} [Cr^{3+}]} = 3k_2 t + \frac{1}{[A]_{0,2}}$$

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

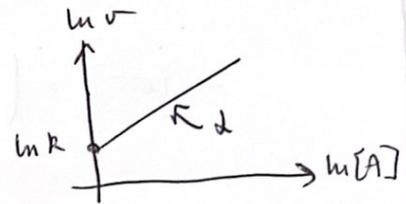
Ordre 1 : min^{-1}
 Ordre 2 : $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$
 Ordre 4 : $\text{L}^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}$

} à connaître
 ← à redémontrer

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

$$v = k[A]^{\alpha} \Rightarrow \ln v = \alpha \ln [A] + \ln k$$

Variante : $\ln v_0 = \alpha \ln [A]_0 + \ln k$



6 Déterminer une énergie d'activation :

2 valeurs :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A_2 e^{-E_a/RT_2}}{A_1 e^{-E_a/RT_1}} \Rightarrow E_a \dots$$

tableau de valeurs =

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A$$

A graph with $\ln k$ on the vertical axis and $1/T$ on the horizontal axis. A straight line is drawn with a negative slope labeled $-\frac{E_a}{R}$ and a y-intercept labeled $\ln A$.

7 S'entraîner : coef 1 pour BM^+ dans l'équation bilan avec H_2Asc .

$$v = (k_0 + k_3 \cdot [HCl]^{\gamma}) \cdot [H_2Asc]^{\beta} [BM^+]^{\alpha}$$

Expérience 1 : $[BM^+]_{0,1} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[HCl]_{0,1} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[H_2Asc]_{0,1} = 0,023 \text{ mol.L}^{-1}$

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

$$v = k'_1 [BM^+]_{0,1}^{\alpha} \text{ avec } k'_1 = (k_0 + k_3 [HCl]_{0,1}^{\gamma}) [H_2Asc]_{0,1}^{\beta}$$

$\alpha = 1 \rightarrow \ln A = -k'_1 t + \ln A_0$ (cf TP)

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

$[H_2Asc]_{0,2} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$6,70 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$
$k'_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7,58 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-2}$	$3,65 \times 10^{-2}$	$7,13 \times 10^{-2}$

$$k'_1 = (k_0 + k_3 [HCl]_{0,2}^{\gamma}) [H_2Asc]_{0,2}^{\beta} \xrightarrow{[HCl]_{0,2} = \text{cte}} k'_1 = k'' [H_2Asc]_{0,2}^{\beta}$$

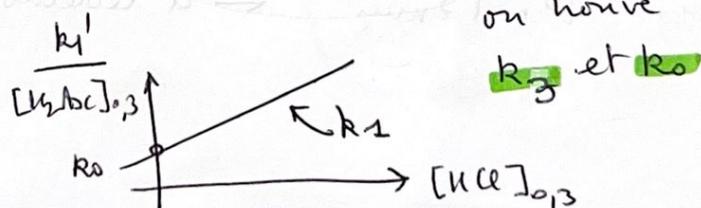
$\beta = 1 \rightarrow \ln k'_1 = \beta \ln [H_2Asc]_{0,2} + \ln k''$

Expériences 3 : $[BM^+]_{0,3} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2Asc]_{0,3} = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}$

$[HCl]_{0,3} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,11	0,22	0,44	0,55
$k'_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,057	0,083	0,134	0,160

$$\frac{k'_1}{[H_2Asc]_{0,3}^{\beta}} = k_0 + k_3 [HCl]_{0,3}^{\gamma}$$

postule $\gamma = 1$



$$[Cr^{3+}] = C_0 - x = C_0 \left(1 - \frac{x}{C_0}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{x}{C_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$

$$\Rightarrow [Cr^{3+}] = \left(1 - \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right) C_0 = C_0 \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma}{\sigma_\infty - \sigma_0}\right)$$

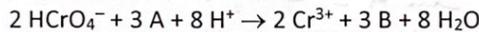
• **Absorbance** : on donne un tableau avec A et t ; $v = k[Cr^{3+}]$. À 580 nm, seuls Cr^{3+} et le complexe X absorbent. On notera ϵ_1 le coefficient d'absorbance molaire de Cr^{3+} et ϵ_2 le coefficient d'absorbance molaire de X.

$$\ln \frac{[Cr^{3+}]}{C_2'} = -kt$$

Cr^{3+}	EDTA	X	A
C_2'	C_1'	0	$A_0 = \epsilon_1 C_2'$
$C_2' - x$	C_1'	x	$A = \epsilon_1 (C_2' - x) + \epsilon_2 x$
0	C_1'	C_2'	$A_\infty = \epsilon_2 C_2'$

$$\frac{[Cr^{3+}]}{C_2'} = \frac{C_2' - x}{C_2'} = \frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0} \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{A_\infty - A}{A_\infty - A_0} \right) = -kt$$

• **Autre concentration** : on donne $[Cr^{3+}]$ et t ; $v = k_2[A]^2$: $\frac{1}{[A]} = 3k_2t + \frac{1}{[A]_{0,2}}$



$$\left. \begin{array}{l} [A] = [A]_{0,2} - 3x \\ [Cr^{3+}] = 2x \end{array} \right\} [A] = [A]_{0,2} - \frac{3}{2} [Cr^{3+}]$$

$$\frac{1}{[A]_{0,2} - \frac{3}{2} [Cr^{3+}]} = 3k_2t + \frac{1}{[A]_{0,2}}$$

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

Ordre 1 : min^{-1}

Ordre 2 : $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$

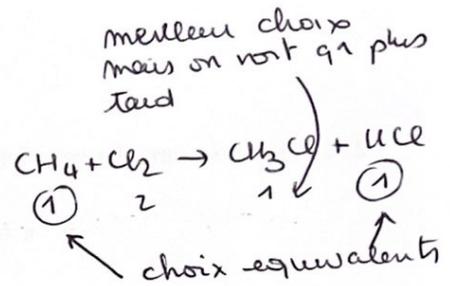
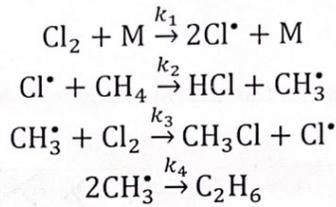
Ordre 4 : $\text{L}^3 \text{mol}^{-3} \text{min}^{-1}$

} à connaître

← à retenir

RAPPELS DE CINETIQUE MICROSCOPIQUE

1 Méthode sur un cas simple et choix JUDICIEUX du réactif



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

$$v = \frac{d[\text{CH}_3\text{Cl}]}{dt}$$

- **Étape 2 :** Lien entre v et les v_i

$$v = v_3 = k_3 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

- **Étape 3 :** Approximations et expressions de $[\text{IR}]$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 - v_3 \\ \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - 2v_4 \end{array} \right\} v_1 = v_4 \rightarrow [\text{CH}_3^\bullet] = \dots$$

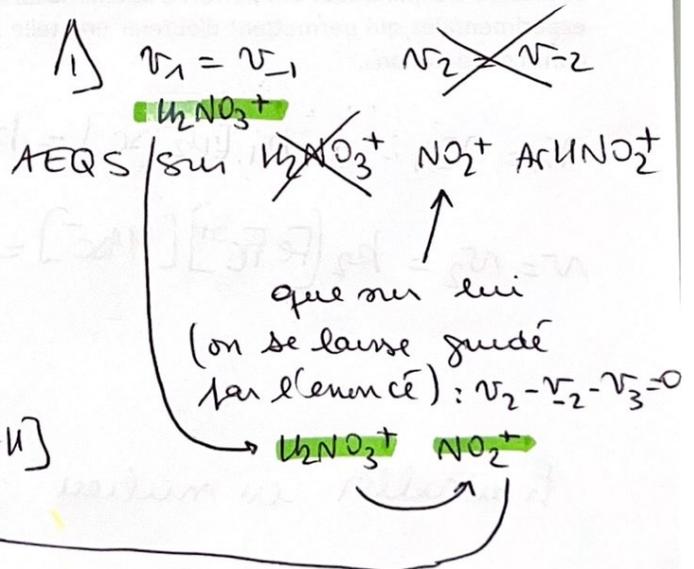
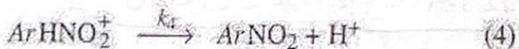
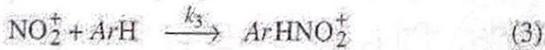
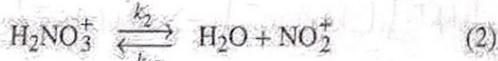
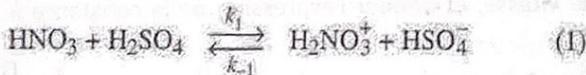
- **Étape 4 :** Expression de v

solution : $v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [\text{M}]^{1/2} [\text{Cl}_2]^{3/2}$

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 NO_2^+ , exprimer cette vitesse en fonction des concentrations des espèces chimiques intervenant dans l'équation bilan et des constantes de vitesse.



$$v = -\frac{d[\text{Ar}]}{dt} = v_3 = k_3 [\text{NO}_2^+] [\text{ArH}]$$

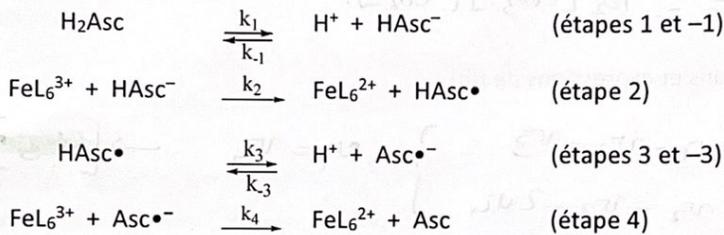
2. Comment se simplifie cette loi dans le cas d'un dérivé aromatique ArH très réactif ?

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

$k_3 \gg k_{-2}$ (ArH très réactif)

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.

$$v = \frac{d[\text{Asc}]}{dt} = v_4 = k_4 [\text{FeL}_6^{3+}] [\text{Asc}\bullet^-] = v_2 = k_2 [\text{FeL}_6^{3+}] [\text{HAsc}^-]$$

$\text{AER} : v_1 = v_{-1} \rightarrow \text{HAsc}^-$
 $\text{AERS sur HAsc}\bullet : v_2 - v_3 + v_{-3} = 0$
 $\text{AERS sur Asc}\bullet^- : v_3 - v_{-3} - v_4 = 0$

$\left. \begin{array}{l} v_2 = v_4 \rightarrow \text{Asc}\bullet^- ; \text{HAsc}^- \end{array} \right\}$

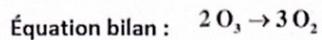
2. Plusieurs expériences ont permis d'obtenir la loi de vitesse $v = k \times [\text{FeL}_6^{3+}] \times [\text{H}_2\text{Asc}]$. Préciser les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une telle loi de vitesse, et donner l'expression de la constante k dans ces conditions.

$$v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1 [\text{H}_2\text{Asc}] = k_{-1} [\text{H}^+] [\text{HAsc}^-] \Rightarrow [\text{HAsc}^-] = \frac{k_1 [\text{H}_2\text{Asc}]}{k_{-1} [\text{H}^+]}$$

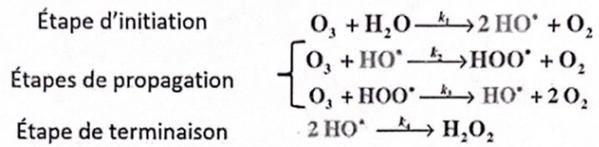
$$v = v_2 = k_2 [\text{FeL}_6^{3+}] [\text{HAsc}^-] = \frac{k_2 k_1 [\text{H}_2\text{Asc}] [\text{FeL}_6^{3+}]}{k_{-1} [\text{H}^+]}$$

travailler en milieu tamponné $[\text{H}^+] \approx \text{cte}$

3 Attention aux coefficients + expression finale



Mécanisme :



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

Solution :

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

Si $v_1 \ll v_2$
 $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{cte}$ car v_1 faible \Rightarrow $k = k_2 \sqrt{\frac{k_1 [\text{H}_2\text{O}]}{k_4}}$

• **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^{\bullet} :

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

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

• **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 $[HO^{\bullet}]$ dans celle de v , on obtient :

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