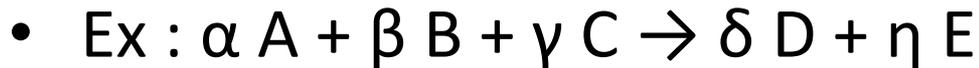


S5-Cinétique : révisions SUP

1- Vitesse de réaction



- par définition $v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ ou $v = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt}$

- En introduisant les coefficients **stœchiométriques algébriques** : ν_i

- ν_i est compté positivement pour les produits et négativement pour les réactifs

- $\nu_A = -\alpha$; $\nu_B = -\beta$; $\nu_C = -\gamma$; $\nu_D = +\delta$; $\nu_E = +\eta$

- A V constant (isochore) $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$

2- Influence de T

- Loi d'Arrhenius

- $k = A \times \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$

- A facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence : même dimension que k
 - Ea : énergie d'activation > 0 en j/mol, odg Ea ≈ 20-100 kJ/mol

Ea représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler.

⇒ + Ea est grande + la réaction est lente

- R : constante des gaz parfaits : 8.31 j/K/mol
 - T : température absolue en K ($T_K = 273.15 + T_C$)

- csqce** : comment déterminer Ea ?

- on détermine k pour plusieurs valeurs de T
 - On trace $\ln k = f(1/T)$

- puisque $\ln k = \ln A + \frac{1}{T} \times \left(-\frac{Ea}{R}\right)$

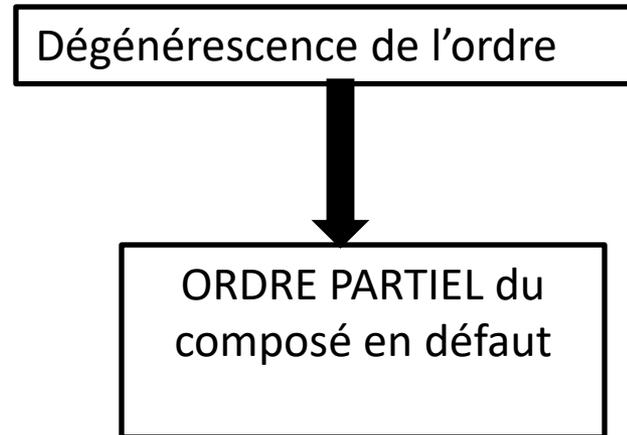
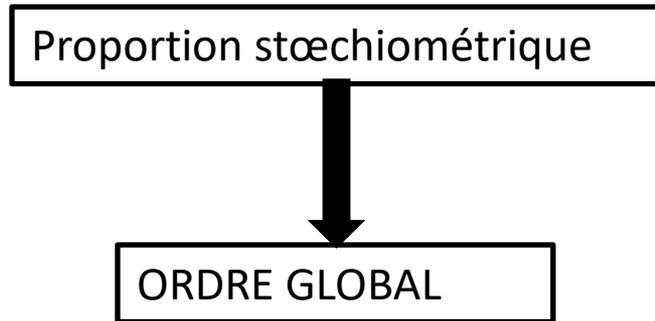
Ordonnée à l'origine : oo

pente

3- Hyp 1 : La réaction admet un ordre

- $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} =$$
- Si la réaction admet un ordre alors on peut écrire :
 - $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p [\text{I}^-]^q [\text{H}^+]^r$
 - p, q et r sont les ordres partiels
 - $p + q + r =$ ordre global

4- simplification du système



A- Proportions stœchiométriques

- pour la réaction $\alpha A + \beta B + \gamma C + \dots \rightarrow \dots$

- $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta} = \frac{[C]}{\gamma} = \dots$

- Dans notre exemple :

■		H_2O_2	+ 2 I ⁻	+ 2 H ⁺	→ I ₂	+ H ₂ O
EI		C ₀	2C ₀	2C ₀	0	ex
EF		C ₀ - ξ			ξ	ex

- $$v = k(C_0 - \xi)^p (2(C_0 - \xi))^q (2(C_0 - \xi))^r = k(2)^{q+r} (C_0 - \xi)^{p+q+r}$$

- $$v = k_{app} [\text{H}_2\text{O}_2]^{p+q+r} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \quad \text{avec} \quad k_{app} = k(2)^{q+r}$$

- EQUA DIFF à variables séparables, FACILE à intégrer !!!
- ceci donne accès à l'ordre global : **p+q+r**

B- Dégénérescence de l'ordre

- On place **1 réactif en défaut** et les autres en excès.

	H_2O_2	+ $2 I^-$	+ $2 H^+$	$\rightarrow I_2$	+ H_2O
EI	C_0	$200C_0$	$100C_0$	0	ex
EF	$C_0 - \xi$	$200C_0 - 2\xi$	$100C_0 - 2\xi$	ξ	ex
		\approx	\approx		

- $$v \approx k[H_2O_2]^p [I^-]_0^q [H^+]_0^r = k'_{app} [H_2O_2]^p$$

- avec $k'_{app} = k[I^-]_0^q [H^+]_0^r$

- $$v = k'_{app} [H_2O_2]^p = - \frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

- EQUA DIFF à variables séparables, FACILE à intégrer !!!
- ceci donne accès à **l'ordre partiel p du réactif en défaut.**

5- Résolution dans les cas simples

- $-\frac{1}{\alpha} \times \frac{d[A]}{dt} = k[A]^p$
- Équation différentielle à variables séparables :

- $$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^p} = \int_0^t -\alpha \cdot k \cdot dt$$

p	Résolution	$t_{1/2}$	Méthode intégrale	Unité de k
0	$[A] = C_0 - \alpha \cdot kt$	$\frac{C_0}{2\alpha \cdot k}$	$[A] = f(t)$	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
1	$\ln[A] = \ln C_0 - \alpha \cdot kt$	$\frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$	$\ln[A] = f(t)$	s^{-1}
2	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{C_0} + \alpha \cdot kt$	$\frac{1}{C_0 \cdot \alpha \cdot k}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

- $t_{1/2}$: t où la moitié du réactif limitant a disparu c'est-à-dire $[A]_{t_{1/2}} = \frac{C_0}{2}$
- $t_{3/4}$: t où les $\frac{3}{4}$ du réactif limitant a disparu c'est à dire $[A]_{t_{3/4}} = \frac{C_0}{4}$

Pour trouver p :

- Méthode du $t_{1/2}$
- Méthode intégrale :
 - supposer un ordre
 - tracer la courbe correspondante :
 - C'est une droite \Rightarrow ordre supposé confirmé
 - Ce n'est pas une droite \Rightarrow prendre un autre ordre
- Méthode différentielle :

- $v = k_{app}[A]^p$

- On trace $\ln(v) = f(\ln[A])$

- Alors $\ln v = \ln(k_{app}) + p \times \ln[A]$

oo

pente

6- Expériences

Comment déterminer [A] ?

- Absorbance : $A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \sum \varepsilon_i \cdot l \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être
- Conductivité : $\sigma = \sum \lambda_i \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être
- Polarimétrie : $\alpha = \sum [\alpha_i] \cdot l \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être
- Pression : $P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = RT \sum_i C_i$
 - Les espèces doivent être

7- Actes élémentaires

- Définition : Étape telle que le bilan macroscopique traduit le bilan microscopique : montre ce qu'il se passe microscopiquement.
- Conditions nécessaires mais non suffisantes :
 - Peu de changement structurel
 - $m \leq 3$ (m : molécularité : $m = \sum$ **coefficients stœchiométriques des réactifs** = nombre de molécules de réactifs qui doivent se rencontrer à un instant donné)
 - Coefficients stœchiométriques entiers
 - Suit la loi de Van't Hoff :
 - Ordre partiel = Coefficient Stœchiométrique

8- Mécanisme réactionnel

- Mécanisme réactionnel : décomposition du bilan macroscopique en étapes élémentaires.
- 2 grands types de mécanismes :
 - Par Stade (chaque IR est consommé et NON régénéré)
 - En chaîne (1 IR est régénéré pour former une boucle appelée la propagation)

Approximations classiques

- AEQS : $\frac{d[IR]}{dt} = 0$
 - Valable que si l'IR est :
 - difficilement formé
 - rapidement détruit.
- AECD : On ne considère que l'étape la plus lente.
- Approximation du pré-équilibre rapide :
 - $A \xrightleftharpoons[k_1]{k_{-1}} IR$: équilibre rapide
 - AEQS impossible car l'IR est rapidement formé !!!
 - On introduit $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[IR]}{[A]}$
 - Car à l'équilibre $v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A] = k_{-1}[IR]$