

S-5 : Cinétique : révisions SUP

I- Vitesse de réaction

- Ex : $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \delta D + \eta E$
- par définition $v = \frac{\xi}{v} = \frac{1}{v} \frac{d\xi}{dt}$ ou $v = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt}$
- En introduisant les coefficients **stœchiométriques algébriques** : v_i
 - v_i est compté positivement pour les produits et négativement pour les réactifs
 - $v_A = -\alpha$; $v_B = -\beta$; $v_C = -\gamma$; $v_D = +\delta$; $v_E = +\eta$
- A V constant (isochore) $v = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}$

II- Influence de T

- Loi d'Arrhenius
 - $k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
 - A facteur préexponentiel d'Arrhenius ou facteur de fréquence : même dimension que k
 - E_a : énergie d'activation > 0 en J/mol, ordg $E_a \approx 20-100$ kJ/mol
- E_a représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler.
- $\Rightarrow + E_a$ 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 E_a ?
 - on détermine k pour plusieurs valeurs de T
 - On trace $\ln k = f(1/T)$
 - Puisque $\ln k = \ln A + \frac{1}{T} \times \left(-\frac{E_a}{R}\right)$

Ordonnée à l'origine : oo

pente

III- Hyp 1 : La réaction admet un ordre

- $H_2O_2 + 2 I^- + 2 H^+ \rightarrow I_2 + 2 H_2O$
- $v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} =$
- Si la réaction admet un ordre alors on peut écrire :
 - $v = k [H_2O_2]^p [I^-]^q [H^+]^r$
 - p, q et r sont les ordres partiels
 - $p + q + r =$ ordre global

IV- simplification du système

Proportion stœchiométrique



ORDRE GLOBAL

Dégénérescence de l'ordre



ORDRE PARTIEL du composé en défaut

A- Proportions stœchiométriques

- pour la réaction $\alpha A + \beta B + \gamma C + \dots \rightarrow \dots$
 - $\frac{[A]}{\alpha} = \frac{[B]}{\beta} = \frac{[C]}{\gamma}$
- Dans notre exemple :

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

- $v = k(C_0 - \xi)^p (2(C_0 - \xi))^q (2(C_0 - \xi))^r = k(2)^{q+r} (C_0 - \xi)^{p+q+r}$
- $v = k_{app} [H_2O_2]^{p+q+r} = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$ avec $k_{app} = k(2)^{q+r}$
- 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.

S-5 : Cinétique

V- 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 : $v = k'_{app}[H_2O_2]^p$
 - On trace $\ln(v) = f(\ln[A])$
 - Alors $\ln v = \ln(k_{app}) + p \times \ln[A]$



VI- Expériences : Comment déterminer [A] ?

- Absorbance : $A = \epsilon \cdot l \cdot c = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être
- Conductivité : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être

- Polarimétrie : $\alpha = \sum_i [\alpha_i] \cdot l \cdot c_i$
 - Les espèces doivent être
- Pression : $P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = RT \sum_i C_i$
 - Les espèces doivent être

VII- 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

VIII- 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 $v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A] = k_{-1}[IR]$