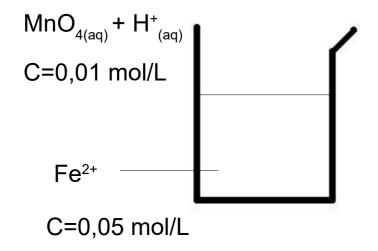
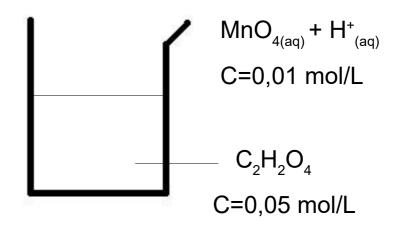
## LC15 – Cinétique homogène

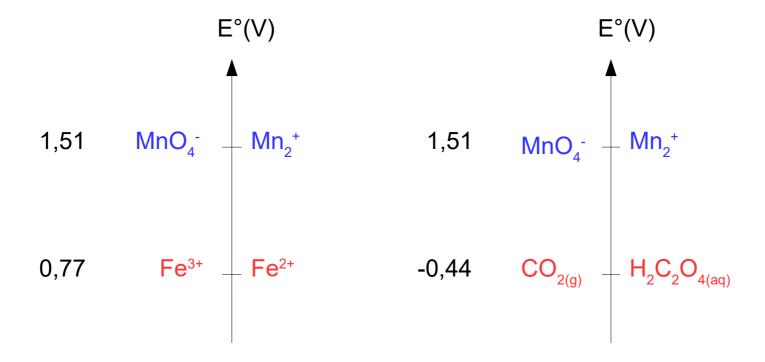
Maria Ubero Gonzalez

## Introduction





### Introduction



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

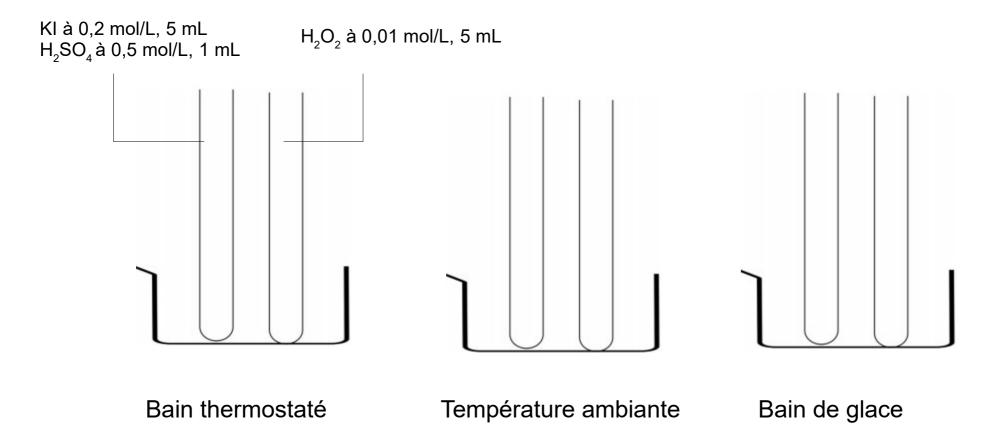
$$2\mathrm{MnO}_{4}^{-} + 5\mathrm{H}_{2}\mathrm{C}_{2}\mathrm{O}_{4,(aq)} + 6\mathrm{H}^{+} = 2\mathrm{Mn}^{2+} + 10\mathrm{CO}_{2,(g)} + 8\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$$

 $\mathrm{MnO_4^-} + 5\mathrm{Fe^{2+}} + 8\mathrm{H^+} = 5\mathrm{Fe^{3+}} + \mathrm{Mn^{2+}} + 4\mathrm{H_2O}$ 

## Facteurs cinétiques

Influence de la température

PAS LE TEMPS



Plus la température est élévée, plus la vitesse de la réaction est grande

$$C_3H_6O + I_2 \xrightarrow{H^+} C_3H_5OI + I^- + H^+$$

$$v = k(T)[C_3H_6O]^{\alpha}[I_2]^{\beta}[H^+]^{\gamma}$$

Loi d'Arrhénius 
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

# II. Etude expérimentale de la iodation de la propanone

$$C_3H_6O + I_2 \xrightarrow{H^+} C_3H_5OI + I^- + H^+$$

Espèces colorées, spectrophotométrie. Loi de Beer-Lambert

$$A = \ell \sum_{i} \epsilon_{i}(\lambda)[X_{i}]$$

Dans notre cas, seul le diiode est coloré (jaune orangé)

$$A(t) = \ell \epsilon(\lambda)[I_2](t)$$

# II. Etude expérimentale de la iodation de la propanone

#### Dégénérescence de l'ordre

$$v = k(T)[C_3H_6O]^{\alpha}[I_2]^{\beta}[H^+]^{\gamma}$$

Conditions expérimentales : seule la concentration de l'espèce colorée va varier de façon significative. On met un large excès de propanone et d'acide chlorydrique. Au long de la réaction :

$$[\mathrm{C_3H_6O}] \simeq [\mathrm{C_3H_6O}]_0$$
 et  $[\mathrm{H^+}] \simeq [\mathrm{H^+}]_0$ , et donc  $v \simeq k_{\mathrm{app}}[\mathrm{I_2}]^{\beta}$  avec  $k_{\mathrm{app}} \equiv k(T)[\mathrm{C_3H_6O}]_0[\mathrm{H^+}]_0$ 

Loi des vitesses : 
$$v=k_{
m app}[{
m I}_2]^{eta}=-rac{d}{dt}[{
m I}_2]$$

Solution	Propanone	$[H_3O^+, Cl^-+]$	$[KI, I_2]$
$S_1$	$20~\mathrm{mL}$ à $2~\mathrm{mol/L}$	$10~\mathrm{mL}$ à $0.1~\mathrm{mol/L}$	$20~\mathrm{mL}~\mathrm{\grave{a}}~10^{-4}~\mathrm{mol/L}$
$S_2$	$20~\mathrm{mL}$ à $2~\mathrm{mol/L}$	$10~\mathrm{mL}$ à $0.05~\mathrm{mol/L}$	$20~\mathrm{mL}$ à $10^{-4}~\mathrm{mol/L}$
$S_3$	$20~\mathrm{mL}$ à $1~\mathrm{mol/L}$	$10~\mathrm{mL}~\mathrm{\grave{a}}~0.1~\mathrm{mol/L}$	n26honyL à 10 <sup>−4</sup> mol/L
$S_4$	$20~\mathrm{mL}$ à $1~\mathrm{mol/L}$	$10~\mathrm{mL}$ à $0.05~\mathrm{mol/L}$	$20~\mathrm{mL}$ à $10^{-4}~\mathrm{mol/L}$

Solution	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O]	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	$[l_2]$
S1	0,8	0,02	4.0× 10 <sup>-5</sup>
S2	0,8	0,01	4.0× 10 <sup>-5</sup>
S3	0,4	0,02	4.0× 10 <sup>-5</sup>
S4	0,4	0,01	4.0× 10 <sup>-5</sup>

Le diiode est le réactif limitant.

#### Hypothèse sur l'ordre partiel

Ordre 0:

$$v = k_{\rm app} = -\frac{d}{dt}[I_2]$$

$$[I_2](t) = [I_2]_0 - k_{app}t$$
 et à  $A(t) = A_0 - k_{app}\ell\epsilon(\lambda)t \equiv A_0 - Kt$ 

$$t_{1/2} = \frac{[I_2]_0}{2k_{app}}$$

Ordre 1:

$$\ln [I_2](t) = \ln [I_2]_0 - k_{app}t$$
 avec  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}}$  pour l'ordre 1

Ordre 2: 
$$\left| \frac{1}{[I_2]} = \frac{1}{[I_2]_0} + k_{app}t \text{ avec } t_{1/2} = \frac{1}{[I_2]_0 k_{app}} \right|$$
 pour l'ordre 2

#### Exploitation des résultats

$$K_i = \epsilon \ell k_{\text{app,i}}, \quad \text{d'où}$$

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,\text{manip 1}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,\text{manip 2}}}\right)^{\gamma} = 2^{\gamma}$$

$$\frac{K_1}{K_3} = \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{0,\text{manip 3}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{0,\text{manip 3}}}\right)^{\alpha} = 2^{\alpha}$$

#### Interprétation microscopique

#### On propose le mécanisme suivant :

$$CH_3-CO-CH_3$$
 +  $H^+$   $\xrightarrow{k_1}$   $CH_3-COH-CH_3$   $CH_3-COH-CH_3$   $\xrightarrow{k_2}$   $CH_3-COH-CH_2$  +  $H^+$   $CH_3-COH-CH_2$  +  $I_2$   $\xrightarrow{k_3}$   $CH_3-CO-CH_2-I$  +  $HI$ 

