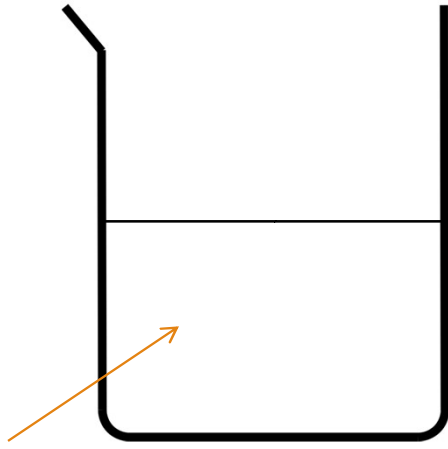
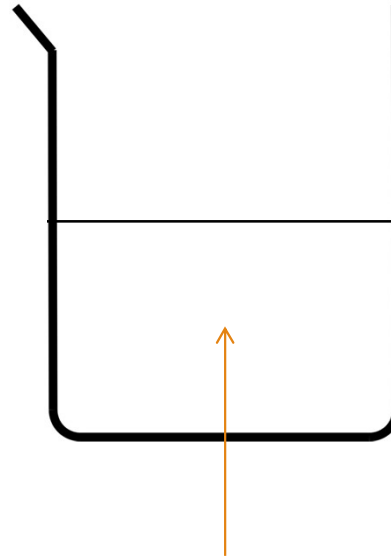
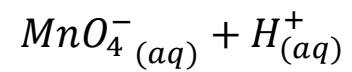


LC22-Cinétique homogène

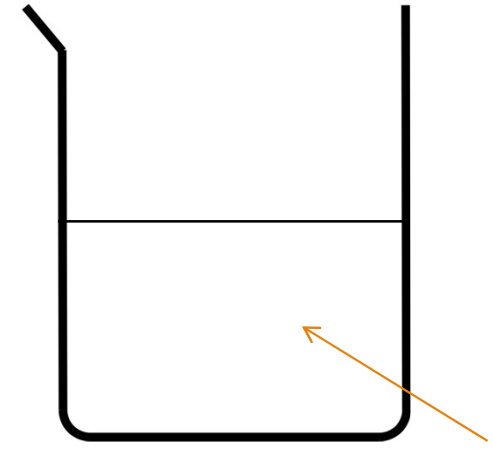
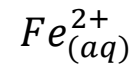
Introduction



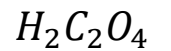
Permanganate
acidifié, à
0,01mol/L



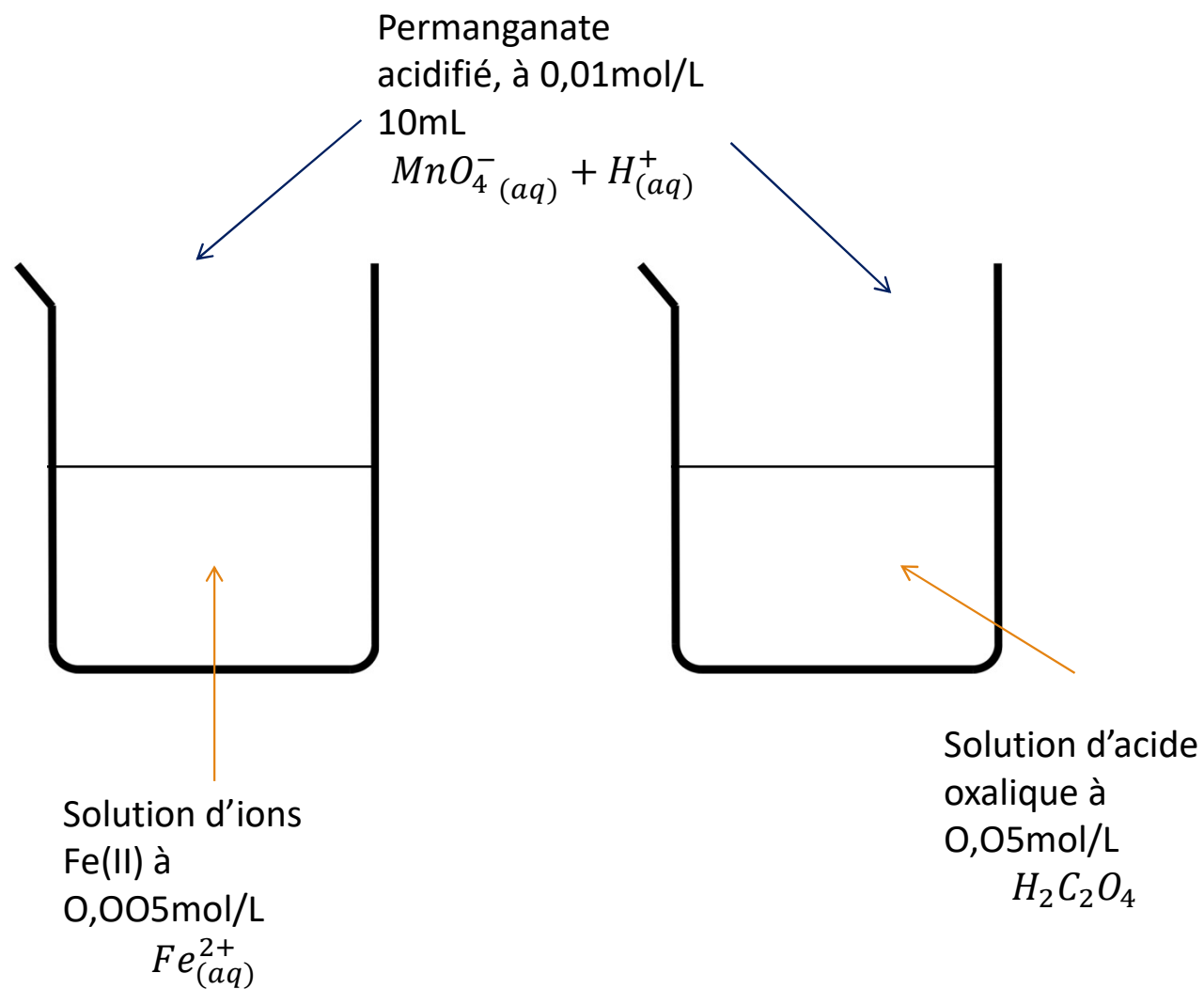
Solution d'ions
Fe(II) à 0,05mol/L



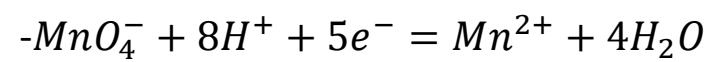
Solution d'acide
oxalique à
0,05mol/L



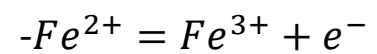
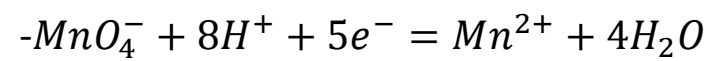
Introduction



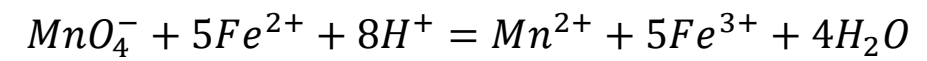
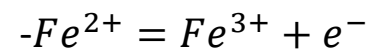
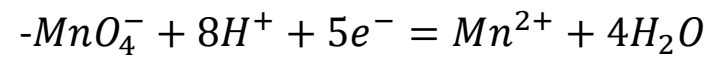
Introduction



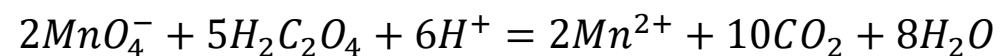
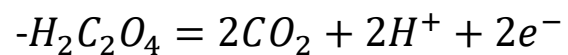
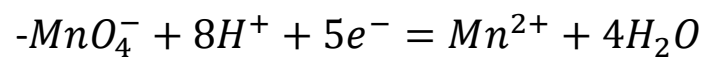
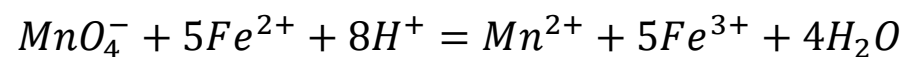
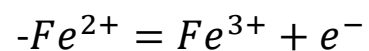
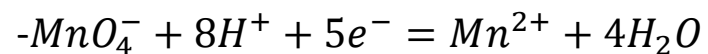
Introduction



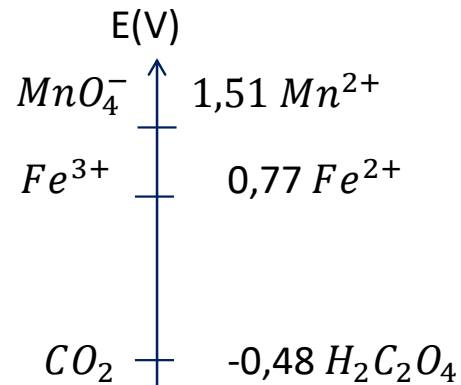
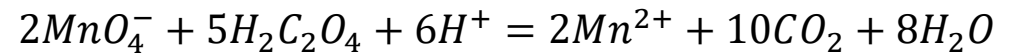
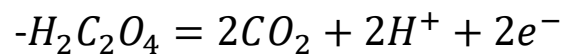
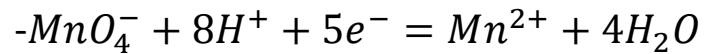
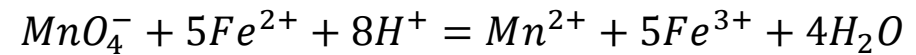
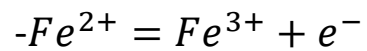
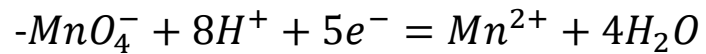
Introduction



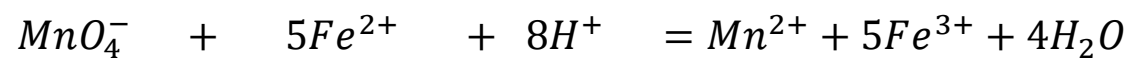
Introduction



Introduction

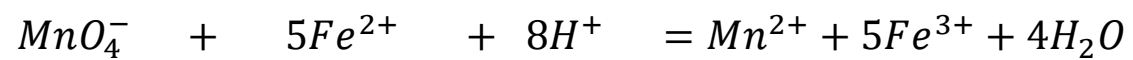


1-1-Vitesse de réaction

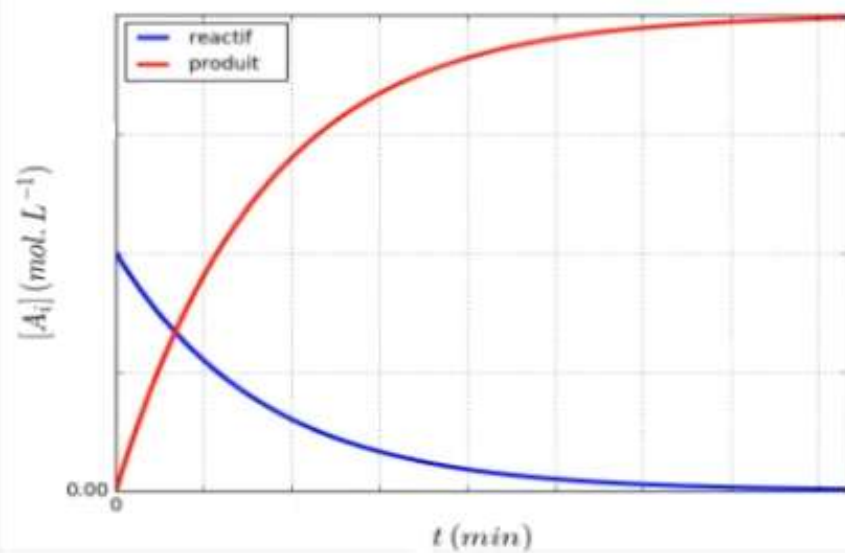


E.I.	$[MnO_4^-]_0$	$[Fe^{2+}]_0$	$[H^+]_0$	0	0	excès

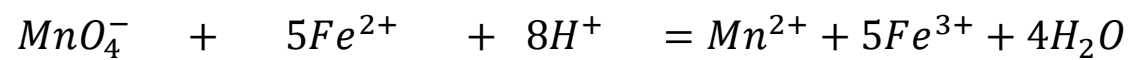
1-1-Vitesse de réaction



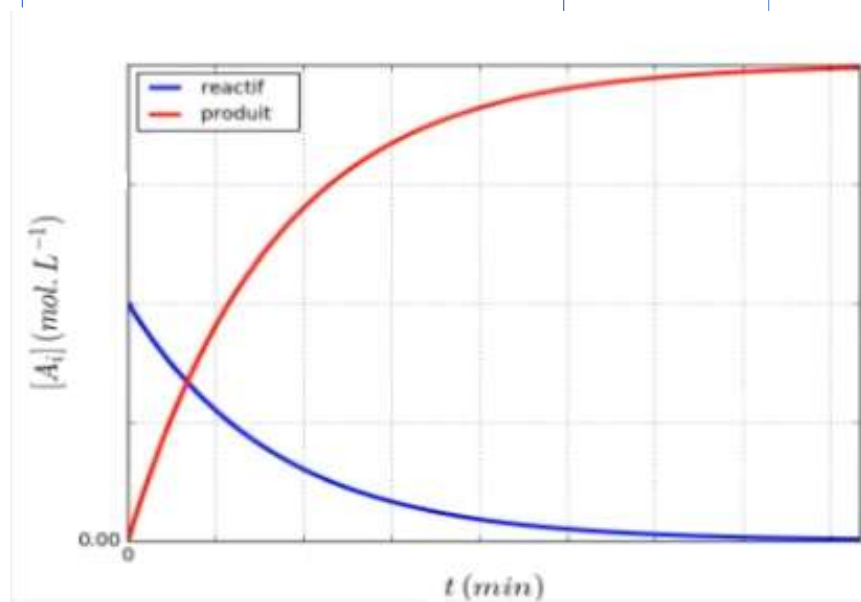
E.I.	$[\text{MnO}_4^-]_0$	$[\text{Fe}^{2+}]_0$	$[\text{H}^+]_0$	0	0	excès



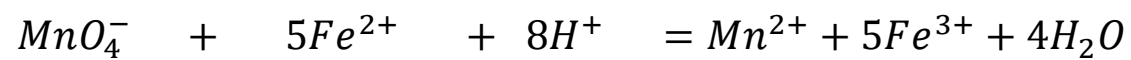
1-1-Vitesse de réaction



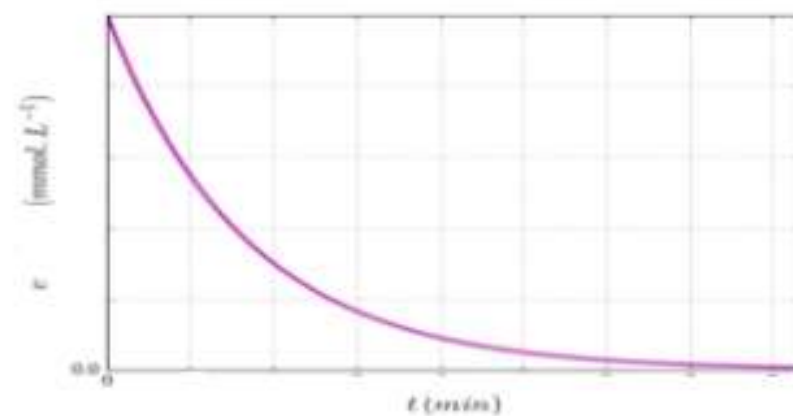
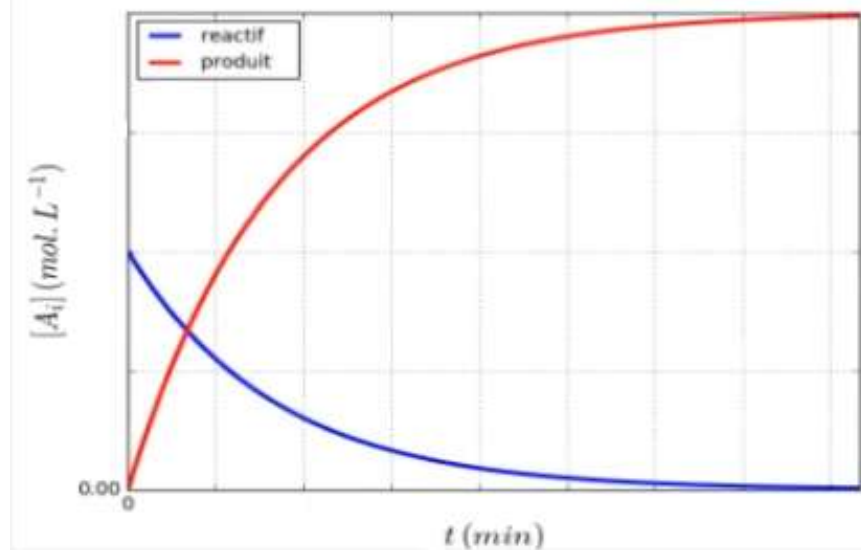
E.I.	$[\text{MnO}_4^-]_0$	$[\text{Fe}^{2+}]_0$	$[\text{H}^+]_0$	0	0	excès
À t	$[\text{MnO}_4^-]_0 - x$	$[\text{Fe}^{2+}]_0 - 5x$	$[\text{H}^+]_0 - 8x$	x	5x	excès



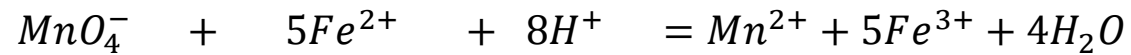
1-1-Vitesse de réaction



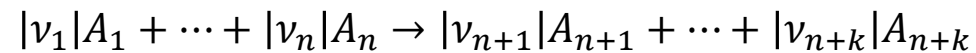
E.I.	$[\text{MnO}_4^-]_0$	$[\text{Fe}^{2+}]_0$	$[\text{H}^+]_0$	0	0	excès
À t	$[\text{MnO}_4^-]_0 - x$	$[\text{Fe}^{2+}]_0 - 5x$	$[\text{H}^+]_0 - 8x$	x	5x	excès



1-1-Vitesse de réaction



E.I.	$[MnO_4^-]_0$	$[Fe^{2+}]_0$	$[H^+]_0$	0	0	excès
À t	$[MnO_4^-]_0 - x$	$[Fe^{2+}]_0 - 5x$	$[H^+]_0 - 8x$	x	5x	excès



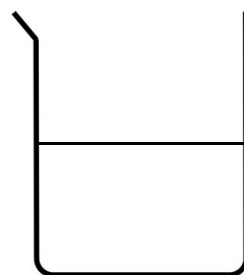
$v_i < 0$ réactifs

$v_i > 0$ produits

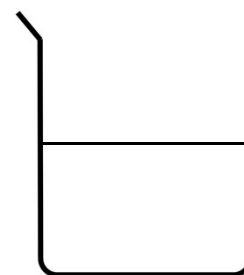
Vitesse de réaction volumique : $v = \frac{1}{v_i} \frac{d[A_i]}{dt}$

1-2-Facteurs cinétiques

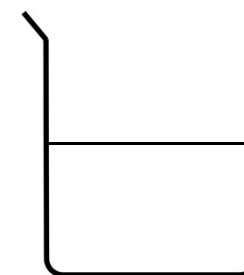
Bécher n°	1	2	3
Solution de KI à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ $V_{\text{KI}} \text{ (mL)}$	5	10	15
Solution de H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ $V \text{ (mL)}$	5	5	5
$V_{\text{eau distillée}} \text{ (mL)}$	15	10	5



1



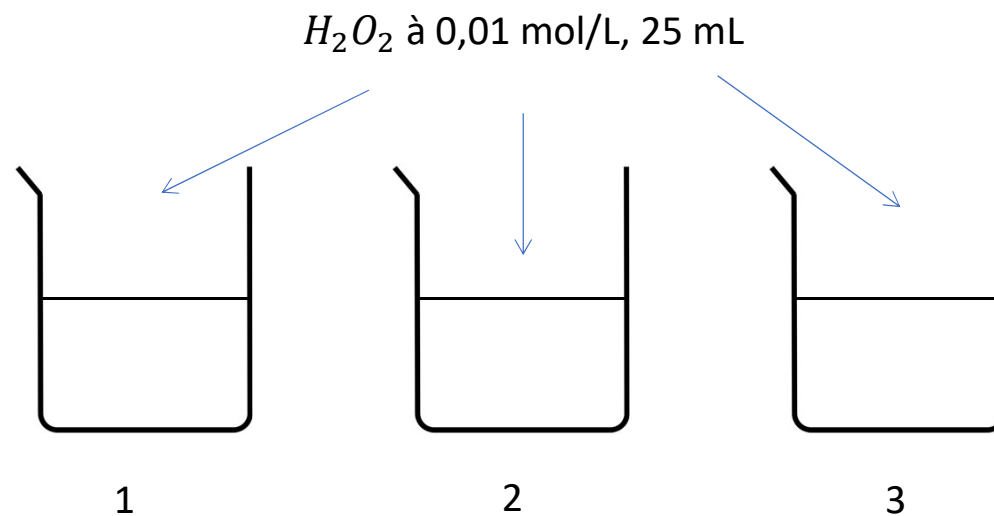
2



3

1-2-Facteurs cinétiques

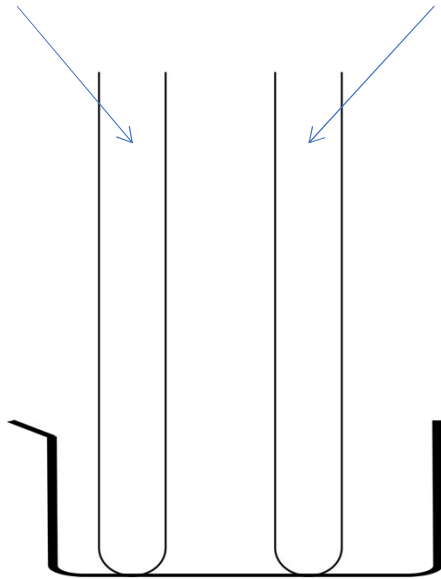
Bécher n°	1	2	3
Solution de KI à 0,2 mol.L ⁻¹ V _{KI} (mL)	5	10	15
Solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 mol.L ⁻¹ V (mL)	5	5	5
V _{eau distillée} (mL)	15	10	5



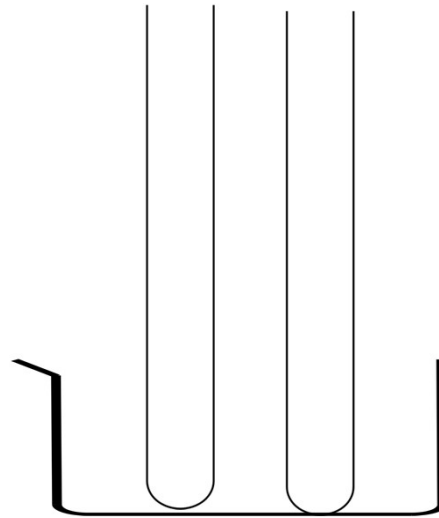
1-2-Facteurs cinétiques

KI à 0,2 mol/L, 5mL
 H_2SO_4 à 0,5mol/L, 1mL

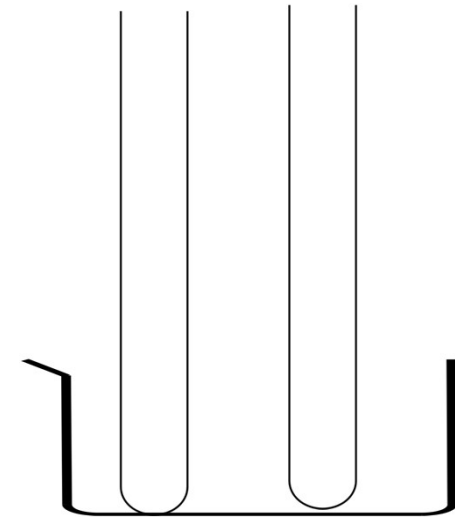
H_2O_2 à 0,01 mol/L,
5mL



Bain thermostaté

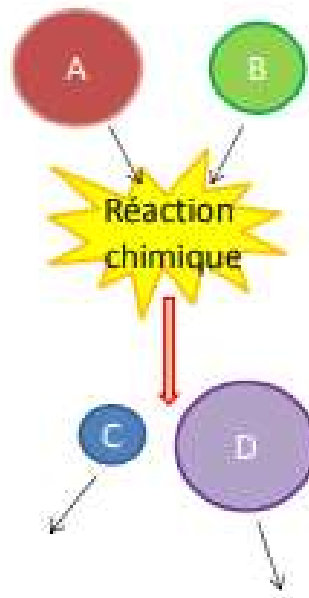


Température ambiante

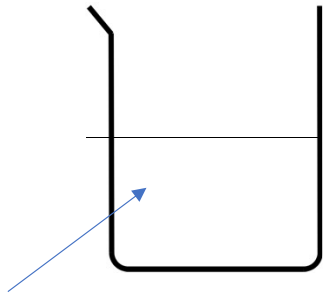


Bain de glace

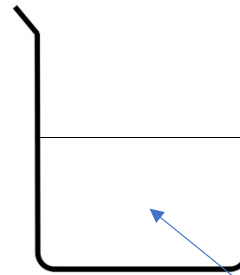
1-2-Facteurs cinétiques



2-1-Suivi cinétique



20 mL diiode
 I_2 à $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



10 mL acide chlorhydrique
HCL à 0,1 mol/L et 20mL
propanone à 2mol/L

2-2-Exploitation

Solution	Propanone	HCl	I ₂ dans KI
S ₁	20 mL à 2 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,1 mol.L ⁻¹	20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₂	20 mL à 2 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,05 mol.L ⁻¹	20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
S ₃	20 mL à 1 mol.L ⁻¹	10 mL à 0,1 mol.L ⁻¹	20 mL à 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

2-2-Exploitation

Se ramener à une loi cinétique de la forme $v = k[A]^q$

Méthode de la dégénérescence de l'ordre

1. Soit une réaction de loi cinétique $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$.
2. On introduit B en large excès : $[B]_0 \gg [A]_0$.
3. Alors, au cours du temps $[B](t) \approx [B]_0$.
4. La loi cinétique apparente est alors :

$$v = k_{app}[A]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[B]_0^\beta$$

5. On détermine alors α

On peut déterminer la constante de vitesse comme $k = \frac{k_{app}}{[B_0]^\beta}$.

2-2-Exploitation

Se ramener à une loi cinétique de la forme $v = k[A]^q$

Méthode de la dégénérescence de l'ordre

1. Soit une réaction de loi cinétique $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$.
2. On introduit B en large excès : $[B]_0 \gg [A]_0$.
3. Alors, au cours du temps $[B](t) \approx [B]_0$.
4. La loi cinétique apparente est alors :

$$v = k_{app}[A]^\alpha \quad \text{avec} \quad k_{app} = k[B]_0^\beta$$

5. On détermine alors α

On peut déterminer la constante de vitesse comme $k = \frac{k_{app}}{[B]_0^\beta}$.

Méthode du mélange stœchiométrique

1. Soit une réaction de loi cinétique $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$.
2. Un mélange est stœchiométrique si les quantités de réactifs initiales sont telles que :

$$\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$$

où a et b sont les coefficients stœchiométriques absolues de A et B .

3. Dans ces conditions à chaque instant ultérieur :

$$\frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b}$$

4. La loi cinétique apparente est alors :

$$v = k_{app}[A]^q$$

avec $q = \alpha + \beta$ l'ordre global et $k_{app} = k \left(\frac{b}{a} \right)^\beta$

5. On détermine alors q

2-2-Exploitation

Méthode différentielle

$$v = k[A]^q \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$$

1. On mesure $[A](t)$.
2. On en déduit $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$ par dérivation numérique de $[A](t)$.
3. On trace alors la courbe représentative de la fonction $\ln(v) = f(\ln([A](t)))$.
4. Si la courbe n'est pas une droite, la réaction n'admet pas d'ordre
5. Si la courbe peut-être modélisée par une droite alors la réaction admet un ordre
 - le coefficient directeur est l'ordre q de la réaction,
 - l'ordonnée à l'origine vaut $\ln k$: on en déduit la valeur de la constante de vitesse k .

2-2-Exploitation

Méthode différentielle

$$v = k[A]^q \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$$

1. On mesure $[A](t)$.
2. On en déduit $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$ par dérivation numérique de $[A](t)$.
3. On trace alors la courbe représentative de la fonction $\ln(v) = f(\ln([A](t)))$.
4. Si la courbe n'est pas une droite, la réaction n'admet pas d'ordre
5. Si la courbe peut-être modélisée par une droite alors la réaction admet un ordre
 - le coefficient directeur est l'ordre q de la réaction,
 - l'ordonnée à l'origine vaut $\ln k$: on en déduit la valeur de la constante de vitesse k .

Méthode intégrale

1. On mesure la concentration d'un réactif ou d'un produit $[A](t)$ au cours du temps.
2. On suppose que la réaction admet un ordre et on émet une hypothèse sur sa valeur.
3. On teste ensuite cette hypothèse par un ajustement d'une certaine fonction de $f([A])$ variant linéairement avec t . la fonction f dépend de l'ordre testé.

$$\text{Ordre 0 : } [A](t) = [A]_0 + \nu_A k \quad t,$$

$$\text{Ordre 1 : } \ln[A](t) = \ln[A]_0 + \nu_A k \quad t,$$

$$\text{Ordre 2 : } \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \nu_A k \quad t.$$

2-2-Exploitation

Méthode différentielle

$$v = k[A]^q \Rightarrow \ln(v) = \ln(k) + q \ln([A])$$

1. On mesure $[A](t)$.
2. On en déduit $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$ par dérivation numérique de $[A](t)$.
3. On trace alors la courbe représentative de la fonction $\ln(v) = f(\ln([A](t)))$.
4. Si la courbe n'est pas une droite, la réaction n'admet pas d'ordre
5. Si la courbe peut-être modélisée par une droite alors la réaction admet un ordre
 - le coefficient directeur est l'ordre q de la réaction,
 - l'ordonnée à l'origine vaut $\ln k$: on en déduit la valeur de la constante de vitesse k .

Méthode intégrale

1. On mesure la concentration d'un réactif ou d'un produit $[A](t)$ au cours du temps.
2. On suppose que la réaction admet un ordre et on émet une hypothèse sur sa valeur.
3. On teste ensuite cette hypothèse par un ajustement d'une certaine fonction de $f([A])$ variant linéairement avec t . la fonction f dépend de l'ordre testé.

$$\text{Ordre 0 : } [A](t) = [A]_0 + \nu_A k \quad t,$$

$$\text{Ordre 1 : } \ln[A](t) = \ln[A]_0 + \nu_A k \quad t,$$

$$\text{Ordre 2 : } \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \nu_A k \quad t.$$

Méthode du temps de demi-réaction

Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 0

$$t_{1/2} = -\frac{[A]_0}{2k\nu_A}$$

Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1

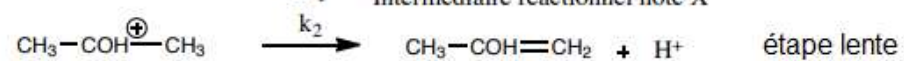
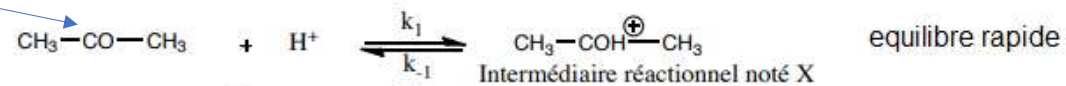
$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{k\nu_A}$$

Temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 2

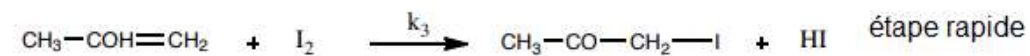
$$t_{1/2} = -\frac{1}{k\nu_A[A]_0}$$

2-3-Interpretation microscopique

Noté 1

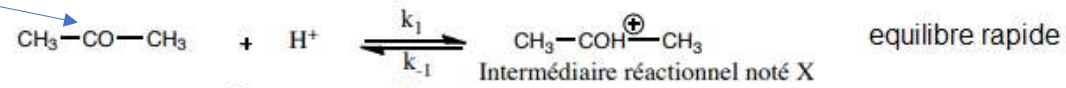


Noté 3

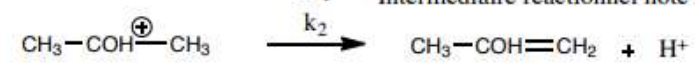


2-3-Interpretation microscopique

Noté 1

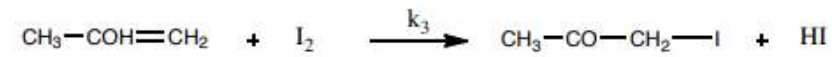


équilibre rapide



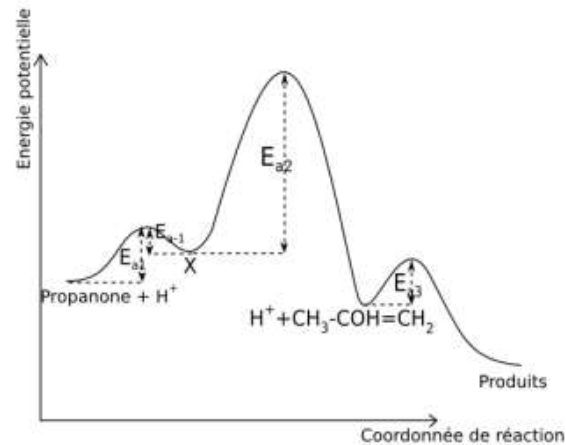
étape lente

Noté 3



étape rapide

Profil énergétique :



2-3-Interpretation microscopique

