LC22 – Cinétique homogène

AGRÉGATION EXTERNE DE PHYSIQUE-CHIMIE, OPTION PHYSIQUE

Introduction

• Réaction rapide :

$$KI_{(aq)} + AgNO_{3(aq)} = AgI_{(s)} + K_{(aq)}^{+} + NO_{3(aq)}^{-}$$

• Réaction lente :

$$2I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

I. Décrire et analyser le déroulement d'une réaction chimique

2. Equation de vitesse, notion d'ordre

Ordre	Vitesse de réaction	Unité des constantes de vitesse
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	$mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$	s^{-1}
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$mol^{-1}.L.s^{-1}$

II. Déterminer l'ordre d'une réaction

1. Méthodes graphiques

Ordre	Vitesse de réaction	Unité des constantes de vitesse	Représentation linéarisée
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	$mol. L^{-1}. s^{-1}$	$[A] = [A]_0 - kt$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$	s^{-1}	$ ln[A] = ln[A]_0 - kt $
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$mol^{-1}.L.s^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

II. Déterminer l'ordre d'une réaction

2. Temps de demi-réaction

Ordre	Vitesse de réaction	Unité des constantes de vitesse	Représentation linéarisée	Temps de demi- réaction
0	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$	$mol.L^{-1}.s^{-1}$	$[A] = [A]_0 - kt$	$\tau_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$
1	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$	s^{-1}	$ ln[A] = ln[A]_0 - kt $	$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k}$
2	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$mol^{-1}.L.s^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \alpha k}$

A est un réactif

III. Influence de la température sur la vitesse de réaction

Détermination expérimentale de l'énergie d'activation :

Réaction d'ordre 1 :
$$Ln\left(\frac{C_1}{C_0}\right) = Ln\left(\frac{C_2}{C_0}\right) = k_1t_1 = k_2t_2$$

Energie d'activation :
$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)$$