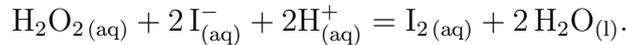


Cinétique des réactions chimiques

I – Notions et résultats essentiels :

On considère l'exemple de réaction suivant :



La réaction a lieu en réacteur fermé, de volume fixe V_0 .

- ₁ **La vitesse de réaction** est $v_\xi = \frac{d\xi}{dt}$, où $\xi(t)$ est l'avancement de la réaction (en moles).

On utilise plus souvent la **vitesse volumique de réaction** :

$$v = \frac{1}{V_0} \frac{d\xi}{dt} \quad [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$

- ₂ On montre alors qu'on a, pour chaque réactif ou produit B_i dont ν_i est le :

$$\frac{d[B_i]}{dt} = \nu_i \times v, \quad \text{avec } \nu_i \text{ le nombre stœchiométrique de } B_i$$

- ★ Si B_i est un produit, alors $\nu_i > 0$. On définit sa **vitesse de formation** $v_{\text{formation}} = \frac{d[B_i]}{dt}$.
- ★ Si B_i est un réactif, alors $\nu_i < 0$. On définit sa **vitesse de disparition** $v_{\text{disp}} = -\frac{d[B_i]}{dt}$.

Dans l'exemple :

- pour $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$, $\nu = -1$ et $v_{\text{disp}} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = v$;
- pour $\text{I}^-_{(\text{aq})}$: $\nu = -2$ et $v_{\text{disp}} = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = 2v$;
- pour $\text{I}_{2(\text{aq})}$: $\nu = +1$ et $v_{\text{formation}} = +\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v$; ...

- ₃ **Une réaction admet un ordre** si sa vitesse de réaction (volumique) s'écrit sous la forme

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs}} [\text{réactif } i]^{p_i}.$$

- k est la constante de vitesse de la réaction. Elle dépend de la température T et augmente si T augmente (sauf rares exceptions).
- p_i est l'ordre partiel par rapport au réactif i .
- $\sum_i p_i$ est l'ordre global.

Une réaction peut ne pas admettre d'ordre. Ou admettre un ordre seulement au départ.

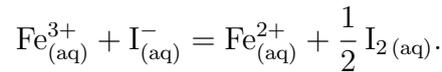
Dans l'exemple : si on annonce que la réaction admet un ordre, alors il existe k, p, q, r , tels que la vitesse volumique de réaction est $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p[\text{I}^-]^q[\text{H}^+]^r$.

On peut donc écrire des choses comme $-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = +v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^p[\text{I}^-]^q[\text{H}^+]^r$.

II – Application 1 : CCP 2016, Partie II.2.

III – Application 2 : reprise du DM 13

On étudie la réaction suivante, qui a lieu dans un réacteur fermé :



Il s'agit d'une réaction quasi-totale. On note ξ son avancement, V_0 le volume totale de solution (constant). On suppose que cette réaction admet un ordre.

2 - Détermination de l'ordre partiel en Fe^{3+} , méthode différentielle

On réalise une première série d'expériences en partant de la même valeur $[\text{I}^{-}]_0 = 3.45 \text{ mmol/L}$ ($1 \text{ mmol} = 1 \text{ millimole} = 10^{-3} \text{ mol}$), à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{Fe}^{3+}]$. On suit la réaction par mesure d'absorbance, ce qui est possible ici car le diiode est la seule espèce colorée. On mesure alors la vitesse volumique initiale de la réaction v_0 .

$[\text{Fe}^{3+}]_0$ (mmol/L)	1.42	7.51	17.31	24.21
v_0 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.15	0.79	1.82	2.54

- a - À partir de la relation écrite en 1.d, montrer que l'on a théoriquement une relation du type $\ln v_0 = A + p \ln[\text{Fe}^{3+}]_0$, où p est l'ordre partiel en Fe^{3+} , et A une constante pour la série d'expériences considérée.
- b - Quelle grandeur en fonction de quelle grandeur faut-il tracer pour déterminer p à l'aide d'une régression linéaire ?
Effectuer cette régression (à la calculatrice ou sur papier) et donner la valeur de p .

3 - Détermination de l'ordre partiel en I^{-} , méthode des temps de 1/2 réaction

Une étude préalable (avec la méthode différentielle) indique que l'ordre partiel en I^{-} est $q = 2$. On veut confirmer ceci par une étude des temps de demi réaction.

On réalise donc une autre série d'expériences en partant de la même valeur $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.10 \text{ mol/L}$, à 25°C , mais avec différentes valeurs initiales pour $[\text{I}^{-}]$. On a à chaque fois $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^{-}]_0$.

On détermine cette fois le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

- a - Quelle hypothèse peut-on effectuer suite au fait que $[\text{Fe}^{3+}]_0 \gg [\text{I}^{-}]_0$?
- b - On écrit la vitesse de réaction sous la forme $v = k'[\text{I}^{-}]^2$.
En déduire une équation différentielle portant sur $[\text{I}^{-}](t)$, puis l'expression de $[\text{I}^{-}](t)$.
En déduire l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de k' et de $[\text{I}^{-}]_0$.
- c - Le graphique ci-dessous est le tracé de $t_{1/2}$ en fonction de $1/[\text{I}^{-}]_0$ pour chacune des expériences.
Conclure sur l'ordre de la réaction. En déduire également la valeur de la constante k de la réaction.

