

Cinétique chimique

TERMINALE

1 Suivre une transformation dans le temps

Définition

Une transformation est dite **rapide** lorsqu'elle paraît instantanée à l'échelle de l'observateur, **lente** lorsque son évolution s'étale sur une durée mesurable — de la seconde à plusieurs heures.

Propriété

Choisir un capteur de suivi. On mesure une grandeur physique liée à une concentration, et qui *varie* au cours de la transformation :

Capteur	Grandeur mesurée	Quand l'utiliser
Spectrophotomètre	absorbance A	une espèce est colorée
Conductimètre	conductivité σ	les ions présents changent
pH-mètre	pH	des ions H_3O^+ sont formés ou consommés
Manomètre	pression P	un gaz est produit à volume constant

Ces méthodes sont toutes **non destructives** (chapitre 2) : c'est indispensable ici, puisqu'on suit le *même* système pendant toute la transformation. Un titrage, lui, consommerait l'échantillon.

2 Vitesse volumique de disparition et d'apparition

Définition

Pour un réactif A et un produit P, on définit les **vitesse volumiques**

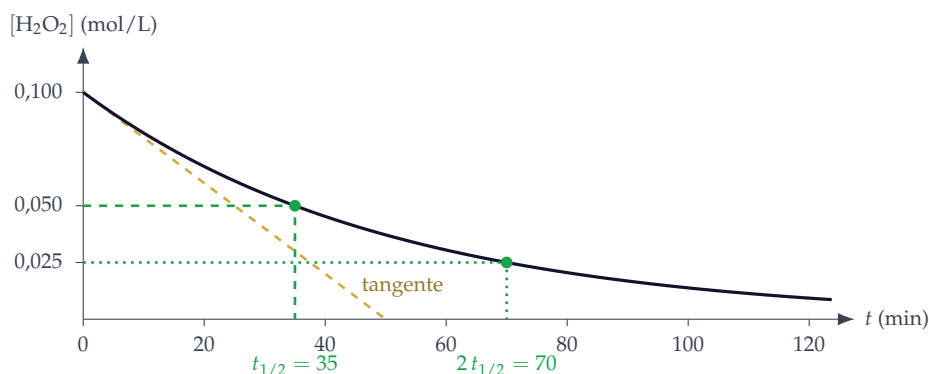
$$v_{\text{disp}}(\text{A}) = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$$

$$v_{\text{app}}(\text{P}) = +\frac{d[\text{P}]}{dt}$$

en $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (ou par minute). Le signe $-$ rend la vitesse de disparition **positive**, puisque $[\text{A}]$ décroît.

Propriété

Graphiquement, la vitesse à l'instant t est la valeur absolue du **coefficient directeur de la tangente** à la courbe $[\text{A}] = f(t)$ en ce point. Elle est maximale au départ, quand les réactifs sont les plus concentrés, et tend vers zéro à la fin.



Méthode — Déterminer une vitesse volumique

On suit la décomposition de l'eau oxygénée, $2 H_2O_2 \longrightarrow 2 H_2O + O_2$, à partir de $[H_2O_2]_0 = 0,100 \text{ mol/L}$.

1. On trace la **tangente** à la courbe en $t = 0$. Elle part du point $(0; 0,100)$ et coupe l'axe des temps à $t = 50 \text{ min}$.

2. Son coefficient directeur se lit sur ces deux points :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{0 - 0,100}{50 - 0} = -2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L min)}$$

3. La vitesse volumique de disparition est l'opposé :

$$v_{\text{disp}}(H_2O_2) = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L min)}$$

4. L'équation indique 1 mole de O_2 formée pour 2 moles de H_2O_2 consommées :

$$v_{\text{app}}(O_2) = \frac{v_{\text{disp}}(H_2O_2)}{2} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L min)}$$

3 Les facteurs cinétiques

Définition

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui modifie la vitesse d'une transformation sans changer son état final. Les deux facteurs au programme sont la **température** et la **concentration des réactifs**.

Propriété

- **Élever la température** accélère la transformation : les entités se rencontrent plus souvent *et* plus violemment, donc les chocs efficaces sont plus nombreux.
- **Augmenter la concentration** des réactifs l'accélère aussi : les entités sont plus proches, les chocs plus fréquents.
- Inversement, **refroidir brutalement** un mélange fige son évolution : c'est la **trempe**, qui permet de bloquer une transformation avant de l'analyser.

Un facteur cinétique agit sur la *durée*, jamais sur la *destination*. La composition de l'état final, le taux d'avancement final et la constante K (chapitre 4) restent inchangés — on arrive au même

endroit, plus ou moins vite.

4 Catalyse et catalyseur

Définition

Un **catalyseur** est une espèce qui **accélère** une transformation sans figurer dans l'équation de réaction : il est consommé à une étape et **régénéré** à une autre. On le retrouve intact à la fin.

Propriété

Propriétés d'un catalyseur :

- il augmente la vitesse, sans modifier l'état final ;
- il est **spécifique** d'une transformation donnée ;
- il agit en faible quantité ;
- il n'apparaît pas dans le bilan, mais bien dans le mécanisme.

On distingue la catalyse **homogène** (catalyseur dans la même phase que les réactifs), **hétérogène** (phases différentes, comme le platine d'un pot catalytique) et **enzymatique** (catalyseur biologique).

Identifier un catalyseur

Trois béchers contiennent la même eau oxygénée à 0,100 mol/L. Dans le second, on ajoute quelques gouttes de solution de chlorure de fer(III) ; dans le troisième, un morceau de foie (riche en catalase).

Bécher	témoin	+ Fe ³⁺	+ catalase
$t_{1/2}$ observé	35 min	4 min	10 s
[O ₂] finale	identique	identique	identique

Les ions Fe³⁺ sont retrouvés intacts en fin d'expérience et l'état final est le même dans les trois cas : ce sont bien des **catalyseurs**, et non des réactifs.

5 Temps de demi-réaction

Définition

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la **moitié** de sa valeur finale. Lorsque la transformation est totale et qu'il n'y a qu'un réactif, cela revient à dire que sa concentration a été divisée par deux.

Méthode — Lire un temps de demi-réaction

Sur la courbe précédente, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,100 \text{ mol/L}$.

1. On repère l'ordonnée $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} = 0,050 \text{ mol/L}$ sur l'axe vertical.
2. On projette horizontalement jusqu'à la courbe, puis verticalement sur l'axe des temps : on lit

$$t_{1/2} = 35 \text{ min.}$$

3. On recommence à partir de $\frac{0,100}{4} = 0,025 \text{ mol/L}$: on lit 70 min, soit exactement $2 t_{1/2}$.

4. La concentration est donc divisée par deux à intervalles de temps **égaux** — indice décisif pour la suite.

6 La loi de vitesse d'ordre 1

Définition

Une transformation suit une **loi de vitesse d'ordre 1** par rapport au réactif A lorsque la vitesse volumique de disparition lui est **proportionnelle** :

$$v_{\text{disp}}(\text{A}) = k [\text{A}]$$

k est la **constante de vitesse**, en 1/min ou 1/s. Elle ne dépend que de la température et du catalyseur éventuel.

Propriété

Deux conséquences que l'on utilise pour *tester* l'ordre 1 :

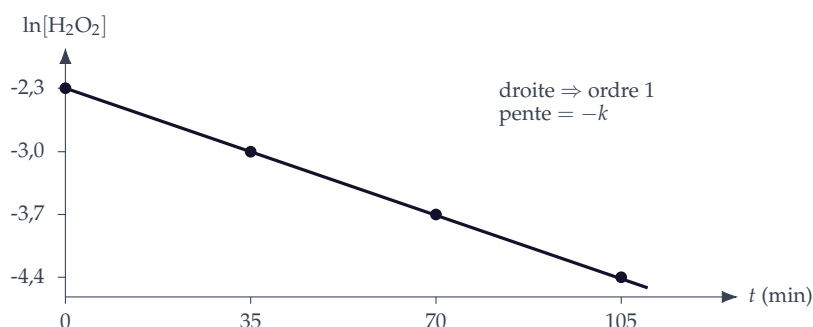
- la concentration décroît exponentiellement, $[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt}$, donc

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - k t$$

et le graphe de $\ln[\text{A}]$ en fonction de t est une **droite** de coefficient directeur $-k$;

- le temps de demi-réaction est **constant** et **indépendant** de la concentration initiale :

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



Méthode — Tester l'ordre 1 et calculer k

1. On calcule $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ pour chaque mesure :

t (min)	0	35	70	105
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	0,100	0,050	0,025	0,0125
$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$	-2,30	-3,00	-3,69	-4,38

2. Les points sont **alignés** : la loi de vitesse est bien d'ordre 1.

3. Le coefficient directeur donne la constante de vitesse :

$$-k = \frac{-4,38 - (-2,30)}{105 - 0} = -1,98 \times 10^{-2} \quad k = 2,0 \times 10^{-2} \text{ 1/min}$$

4. Contrôle par le temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{1,98 \times 10^{-2}} = 35 \text{ min} \quad \checkmark$$

5. On peut aussi vérifier la définition directement : à $t = 0$, $v = k [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,98 \times 10^{-2} \times 0,100 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L min)}$, la valeur lue sur la tangente. $\checkmark$

! Un $t_{1/2}$ constant d'une demi-vie à la suivante signe l'ordre 1. Si le second $t_{1/2}$ est plus long que le premier, la loi n'est pas d'ordre 1 — c'est le test le plus rapide, avant même de tracer $\ln[A]$.

À retenir

- $v_{\text{disp}}(\text{A}) = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$ et $v_{\text{app}}(\text{P}) = +\frac{d[\text{P}]}{dt}$, en mol/(L s). On les lit sur la **tangente**.
- **Facteurs cinétiques** : température et concentration. Ils changent la durée, **jamais l'état final**.
- Un **catalyseur** accélère, n'apparaît pas dans le bilan, est régénéré et ne modifie pas l'état final.
- $t_{1/2}$: durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale.
- **Ordre 1** : $v = k[\text{A}]$, donc $[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt}$, $\ln[\text{A}]$ affine en t de pente $-k$, et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ **indépendant** de $[\text{A}]_0$.
- **Piège** : la vitesse volumique se calcule sur la *concentration*, pas sur la quantité de matière — d'où son indépendance vis-à-vis du volume du récipient.