

TERMINALE · CINÉTIQUE CHIMIQUE

La *cinétique* chimique

Transformations lentes et rapides, facteurs cinétiques, catalyse, vitesse volumique de disparition et d'apparition, temps de demi-réaction, et loi de vitesse d'ordre 1.

Dans ce cours :

[1. Définitions](#)[2. Facteurs cinétiques et catalyse](#)[3. Suivre une transformation](#)[4. Vitesse volumique](#)[5. Temps de demi-réaction](#)[6. Loi de vitesse d'ordre 1](#)[7. Identifier un ordre 1](#)[8. Application](#)

PARTIE 01

Transformations lentes et rapides

DÉFINITION

Une transformation chimique est qualifiée de **lente** s'il est possible de suivre son évolution à l'œil nu (quelques secondes à quelques jours). Elle est qualifiée de **rapide** s'il est impossible de suivre son évolution à l'œil nu (elle semble instantanée).

La cinétique chimique est l'étude de la **vitesse** à laquelle une transformation chimique se produit, et des paramètres qui influencent cette vitesse.

PARTIE 02

Facteurs cinétiques et catalyse

DÉFINITION

Les **facteurs cinétiques** sont des paramètres qui agissent sur la vitesse d'une transformation chimique :

Température

Plus la température est élevée, plus la transformation est rapide (agitation moléculaire accrue).

Concentration des réactifs

Plus les réactifs sont concentrés, plus les chocs efficaces entre espèces sont fréquents.

Catalyseur

Une espèce chimique qui accélère la transformation sans être consommée.

Le catalyseur

DÉFINITION

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui ne figure pas dans l'équation de la réaction et qui permet de diminuer la durée de la réaction (accélérer la transformation chimique). Le catalyseur peut réagir avec les espèces en présence dans la solution, mais il est **régénéré** à la fin de la réaction.

Une réaction chimique peut mener à la formation de plusieurs produits différents. Un catalyseur peut

privilégier la formation d'un produit en particulier : on parle alors de la **sélectivité** d'un catalyseur.

Les trois types de catalyse

Catalyse homogène

Le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase, souvent liquide ou gazeuse.

Catalyse hétérogène

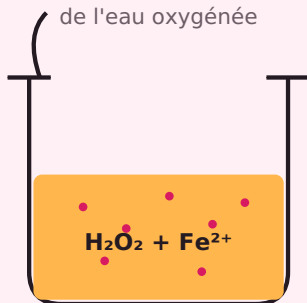
Le catalyseur et les réactifs forment deux phases distinctes. Le catalyseur est souvent un solide.

Catalyse enzymatique

Le catalyseur est une macromolécule organique, généralement une protéine appelée enzyme.

Catalyse homogène

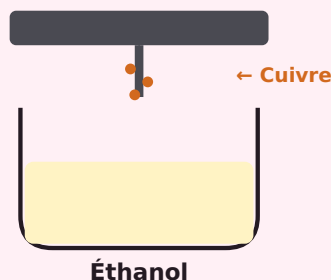
de l'eau oxygénée



Le catalyseur Fe^{2+} est dissous dans la même phase liquide que l'eau oxygénée H_2O_2 .

Catalyse hétérogène

de l'éthanol avec le cuivre solide



Le cuivre solide (catalyseur) forme une phase distincte de l'éthanol liquide.

PARTIE 03

Suivre l'évolution d'une transformation

Le suivi de l'évolution des concentrations au cours du temps peut se faire par plusieurs méthodes expérimentales :

Conductimétrie

Suivi de la conductivité d'une solution ionique.

Spectrophotométrie

Suivi de l'absorbance d'une espèce colorée (loi de Beer-Lambert).

Pression

Suivi de la pression, notamment pour les réactions produisant un gaz.

Titrage

Dosage d'une espèce à différents instants de la réaction.

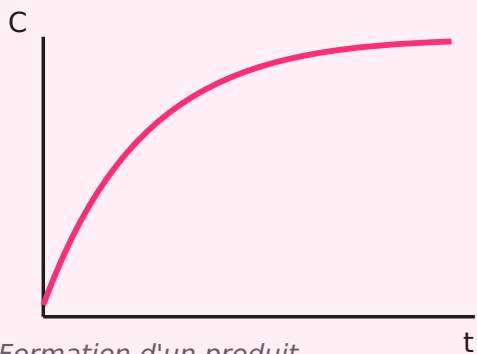
LA TREMPE

La **trempe** est utilisée si les mesures prennent du temps : on bloque la réaction, c'est-à-dire qu'on la stoppe en refroidissant ou en diluant fortement la solution. L'objectif est de figer l'évolution de la réaction à un stade choisi, pour pouvoir analyser le mélange réactionnel ultérieurement.

PARTIE 04

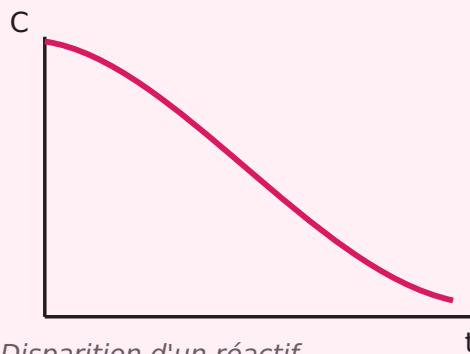
Vitesse volumique de disparition et d'apparition

La **vitesse volumique** d'un réactif ou d'un produit donne l'évolution de sa concentration au cours du temps.



Formation d'un produit

Apparition d'un produit : concentration croissante.



Disparition d'un réactif

Disparition d'un réactif : concentration décroissante.

La vitesse volumique à un instant t correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe $C(t)$ en ce point.

$$v = ([C]_{t_2} - [C]_{t_1}) / (t_2 - t_1) = d[C]/dt$$

UNITÉS

v en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ · $[C]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ · d/dt : opérateur dérivée

Vitesse d'apparition d'un produit

$$v = d[C]/dt$$

Vitesse de disparition d'un réactif

$$v = - d[C]/dt$$

Or $C = n/V = x/V$, où x est l'avancement de la réaction. Donc :

$$v = (1/V) \times dx/dt$$

avec V le volume et dx/dt la variation de l'avancement en fonction du temps.

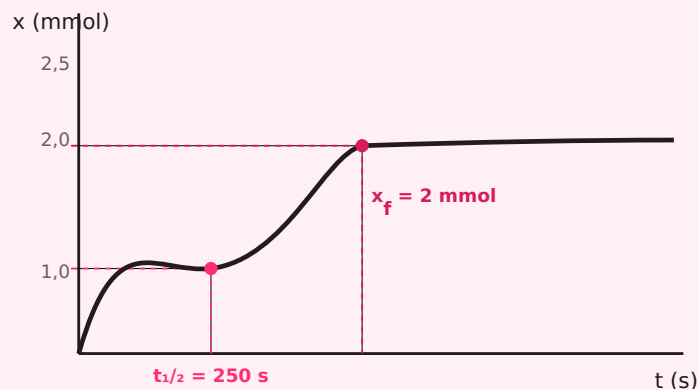
La vitesse volumique de la réaction varie pendant la réaction chimique : l'avancement augmente rapidement au début de la réaction, puis de plus en plus lentement à mesure qu'on se rapproche de l'état final.

PARTIE 05

Le temps de demi-réaction

DÉFINITION

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement de la transformation chimique est égal à la **moitié** de son avancement final : $x(t_{1/2}) = x_f / 2$.



Avancement d'une réaction chimique au cours du temps : lecture graphique de $t_{1/2}$.

EXEMPLE

Sur ce graphique, on repère que l'avancement final est $x_f = 2 \text{ mmol}$. Le temps de demi-réaction est donc celui pour lequel l'avancement vaut $x_{1/2} = x_f/2 = 2/2 = 1 \text{ mmol}$, soit $t_{1/2} \approx 250 \text{ s}$.

PARTIE 06

La loi de vitesse d'ordre 1

Une **loi de vitesse** relie la vitesse volumique d'une transformation chimique aux concentrations des réactifs.

DÉFINITION

La loi de vitesse est **d'ordre 1** si la vitesse volumique dépend uniquement de la concentration d'un seul réactif, et qu'elle lui est proportionnelle. C'est le cas de la plupart des réactions chimiques à un seul réactif, et de certaines réactions à deux réactifs.

Pour une réaction d'ordre 1, $aA \rightarrow \text{produits}$ (réactif A, produits B, C) :

$$v = - d[A]/dt = k[A]$$

UNITÉS

k : constante de vitesse, en s^{-1} · $[A]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ · v en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE

Loi d'évolution : $d[A]/dt + k[A] = 0$ — équation différentielle d'ordre 1 à coefficient constant.

La solution est de la forme $[A]_t = C \cdot e^{-kt}$, où C est une constante.

Aux conditions initiales, à $t = 0$: $[A]_{t=0} = C \cdot e^0 = C$.

D'où la **loi d'évolution de la concentration du réactif** :

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

PARTIE 07

Identifier une réaction d'ordre 1

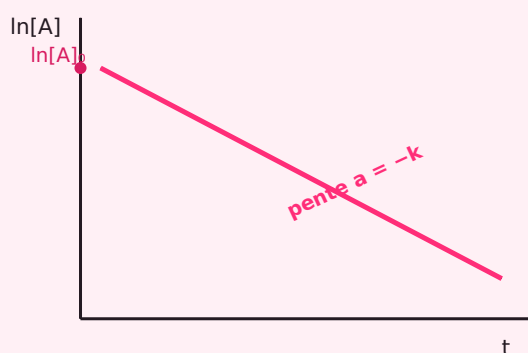
Pour vérifier si une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1, on trace $\ln[A]_t$ en fonction du temps t . Si le tracé est une droite, la réaction est d'ordre 1.

DÉMONSTRATION

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$\ln[A]_t = \ln([A]_0 \cdot e^{-kt}) = \ln[A]_0 + \ln(e^{-kt}) = \ln[A]_0 - kt$$

On retrouve une expression de la forme $y = b + at$, avec $a = -k$ et $b = \ln[A]_0$.



Droite $\ln[A]_t = f(t)$: ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$, coefficient directeur $-k$.

Le coefficient directeur de cette droite donne directement la constante de vitesse : $a = -k$, et l'ordonnée à l'origine donne $\ln[A]_0$, c'est-à-dire la concentration initiale du réactif.

PARTIE 08

Application : demi-vie d'une réaction d'ordre 1

PROPRIÉTÉ À RETENIR

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.

Par définition, à $t = t_{1/2}$: $[A]_{t_{1/2}} = [A]_0 / 2$. En reportant dans la loi d'évolution :

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

En simplifiant par $[A]_0$, puis en passant au logarithme népérien :

$$1/2 = e^{-k \cdot t_{1/2}} \Rightarrow \ln(1/2) = -k \cdot t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln(2) / k$$

Ce résultat est caractéristique d'une cinétique d'ordre 1 : le temps de demi-réaction est une **constante**, indépendante de la concentration initiale $[A]_0$ — ce qui n'est pas le cas pour les autres ordres de réaction.

À retenir

Facteurs cinétiques

Température, concentration des réactifs, catalyseur.

Catalyseur

Accélère la réaction sans être consommé ; homogène, hétérogène ou enzymatique.

Vitesse volumique

$v = \pm d[C]/dt$ = coefficient directeur de la tangente à $C(t)$.

Temps de demi-réaction

$t_{1/2}$: durée pour atteindre la moitié de l'avancement final.

Ordre 1

$v = k[A]$; $[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-kt}$; $t_{1/2} = \ln(2)/k$.

Identifier l'ordre 1

$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$ est une droite de pente $-k$.