

Fiche de cours Cinétique chimique

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 TRANSFORMATIONS LENTES, RAPIDES, ET SUIVI TEMPOREL

Définition. Une transformation est **rapide** lorsqu'elle paraît achevée dès que les réactifs sont mis en contact ; elle est **lente** lorsque son évolution peut être suivie à l'œil ou par un appareil de mesure pendant quelques minutes à quelques heures. Certaines sont si lentes qu'elles semblent ne pas avoir lieu : la transformation est alors dite **bloquée cinétiquement**.

Méthode — choisir un capteur pour un suivi temporel. on mesure, *sans perturber le système*, une grandeur physique liée à la composition du système : **absorbance** si une espèce est colorée, **conductivité** si le nombre ou la nature des ions change, **pression** si un gaz se forme en récipient fermé, **volume de gaz** dégagé, ou **pH**. Un titrage n'est possible qu'après **trempe** (dilution ou refroidissement brutal), qui bloque la réaction dans le prélèvement.

2 FACTEURS CINÉTIQUES ET CATALYSE

Définition. Un **facteur cinétique** est une grandeur qui modifie la vitesse d'évolution d'un système : la **température** (une élévation accélère la transformation), la **concentration** des réactifs (ou la pression pour des gaz), l'**état de division** d'un solide et la nature du **solvant**.

Définition. Un **catalyseur** est une espèce qui *accélère* une transformation sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état final : il est consommé puis régénéré. La catalyse est **homogène** (catalyseur et réactifs dans le même état physique), **hétérogène** (états physiques différents, la réaction a lieu en surface) ou **enzymatique** (le catalyseur est une enzyme, très sélective).

Remarque. Un facteur cinétique ou un catalyseur modifie la *durée* de la transformation, jamais la composition de l'état final ni l'avancement maximal.

3 VITESSE VOLUMIQUE ET TEMPS DE DEMI-RÉACTION

Définition. La **vitesse volumique** de disparition d'un réactif R et d'apparition d'un produit P valent

$$v_R = -\frac{d[R]}{dt}, \quad v_P = +\frac{d[P]}{dt},$$

en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Graphiquement, v est la **valeur absolue du coefficient directeur de la tangente** à la courbe de concentration à la date considérée.

Propriété. À température constante, la vitesse **diminue** en général : les réactifs se raréfient. Elle est maximale à $t = 0$ et nulle à l'état final.

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. Si A est le réactif limitant d'une transformation totale, $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$.

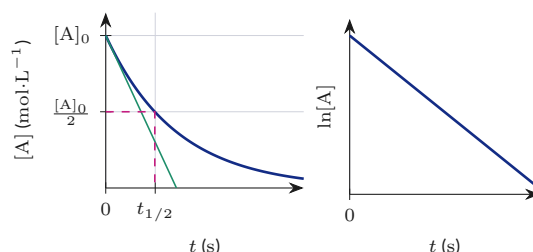


Figure 1 — Cinétique d'ordre 1 : décroissance exponentielle avec la tangente à l'origine (à gauche) et sa linéarisation $\ln[A] = f(t)$, droite de coefficient directeur $-k$ (à droite).

4 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 de A est *proportionnelle* à sa concentration : $v = k[A]$, où k est la **constante de vitesse**, en s^{-1} : elle ne dépend pas de $[A]$, mais dépend de la température et de la présence d'un catalyseur.

■ FORMULAIRE — Les trois écritures équivalentes de l'ordre 1

- $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \iff [A](t) = [A]_0 e^{-kt} \iff \ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ (droite de coefficient directeur $-k$).
- **Temps de demi-réaction** : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$: il est *constant*, indépendant de $[A]_0$. Au bout de $n t_{1/2}$, il reste $[A]_0/2^n$.

Méthode — tester un ordre 1. trois méthodes équivalentes : (1) tracer $\ln[A]$ en fonction de t et vérifier l'**alignement** des points ; (2) vérifier que v , lue sur les tangentes, est **proportionnelle** à $[A]$; (3) vérifier que $t_{1/2}$ est **constant**, quelle que soit la date de départ.

5 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Distinguer transformation lente et rapide ; identifier un facteur cinétique et le rôle d'un catalyseur, en précisant le type de catalyse.
- Justifier le choix d'un capteur pour un suivi temporel ; expliquer le rôle d'une trempe.
- Déterminer une vitesse volumique de disparition ou d'apparition par le coefficient directeur d'une tangente.
- Déterminer graphiquement un temps de demi-réaction.
- Tester une loi d'ordre 1 (linéarisation, proportionnalité, $t_{1/2}$ constant) puis exploiter $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$ et $t_{1/2} = \ln 2/k$.
- Tracer et modéliser un suivi cinétique avec un programme Python.

6 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — vitesse lue sur une tangente

Sur la courbe $[A] = f(t)$, la tangente à $t = 0$ passe par $(0 ; 0,100)$ et coupe l'axe des abscisses en $t = 50$ s. Son coefficient directeur vaut $\frac{0 - 0,100}{50 - 0} = -2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, donc $v_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

★ EXEMPLE — exploitation de l'ordre 1

Pour $[A]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la linéarisation donne une droite de coefficient directeur $-k = -2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, d'où $k = 2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 35 \text{ s}$. À $t = 60 \text{ s}$, $[A] = 0,100 \times e^{-0,020 \times 60} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour que 90 % de A ait disparu, il faut $t = \frac{\ln 10}{k} = 1,2 \times 10^2 \text{ s}$.

★ EXEMPLE — tester l'ordre 1 sur un tableau de mesures

Un suivi donne $[A]$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: 40 à $t = 0$, 20 à 35 s, 10 à 70 s, 5 à 105 s. La concentration est divisée par 2 toutes les 35 s : $t_{1/2}$ est **constant**, la transformation est d'ordre 1, avec $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

★ EXEMPLE — reconnaître le type de catalyse

Les ions Fe^{3+} dissous accélèrent la décomposition de l'eau oxygénée : catalyse **homogène**. Le platine du pot catalytique, solide, transforme les gaz CO et NO : catalyse **hétérogène**. La catalase, enzyme du sang, décompose H_2O_2 : catalyse **enzymatique**.

★ EXEMPLE — effet d'un facteur cinétique

Deux béchers contiennent les mêmes quantités de zinc et d'acide chlorhydrique, l'un à 20 °C, l'autre à 40 °C. Le dégagement de dihydrogène est bien plus rapide à 40 °C, mais la *quantité finale* de gaz formé est la *même* : la température est un facteur cinétique, elle ne change pas l'état final.

✗ PIÈGES

- Confondre vitesse et avancement : la vitesse est une *dérivée*, elle diminue alors que l'avancement augmente.
- Oublier le signe moins pour un réactif : une vitesse volumique est toujours *positive*.
- Croire qu'un catalyseur augmente le rendement : il ne modifie ni l'état final ni l'avancement maximal.
- Affirmer qu'une transformation suit l'ordre 1 sans l'avoir testée : il faut vérifier l'alignement de $\ln[A]$ ou la constance de $t_{1/2}$.
- Croire que $t_{1/2}$ est toujours indépendant de $[A]_0$: c'est une propriété *caractéristique* de l'ordre 1.