

Cinétique chimique

Cours de sciences physiques - niveau Terminale

*Une pomme coupée brunit en quelques minutes, le fer rouille en quelques mois, une roche se transforme en millions d'années : toutes ces transformations chimiques n'ont pas la même durée. La **cinétique chimique** étudie l'évolution au cours du temps d'un système qui réagit, mesure sa vitesse et cherche à la maîtriser, pour conserver un aliment, fabriquer un médicament ou accélérer une synthèse industrielle.*

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Cinétique chimique : transformations lentes et rapides, suivi temporel

Une transformation est **rapide** si elle semble terminée dès que les réactifs sont mélangés (précipitation d'un sel, réaction acide-base), et **lente** si elle dure de quelques secondes à plusieurs jours. Pour la décrire, on suit l'évolution d'une **grandeur physique** liée à la composition du système, mesurée à intervalles réguliers sans perturber la transformation.

- **Spectrophotométrie** (espèce colorée) : loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$, avec A l'absorbance (sans unité), ε le coefficient d'absorption molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), ℓ l'épaisseur de la cuve (cm) et c la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- **Conductimétrie** (ions) : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, où λ_i est la conductivité molaire ionique.
- **Mesure d'un volume ou d'une pression de gaz** : $n = P V \div (R T)$ pour un gaz parfait, d'où la quantité de gaz formé.
- **pH-métrie** lorsque des ions H_3O^+ sont consommés ou produits.

EXEMPLE

Une solution colorée absorbe $A = 0,60$ dans une cuve de $\ell = 1,00$ cm, avec $\varepsilon = 4,0 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Alors $c = A \div (\varepsilon \ell) = 0,60 \div (4,0 \times 10^2 \times 1,00) = \mathbf{1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$. La loi n'est valable que pour des solutions diluées (A en général inférieure à 1,5).

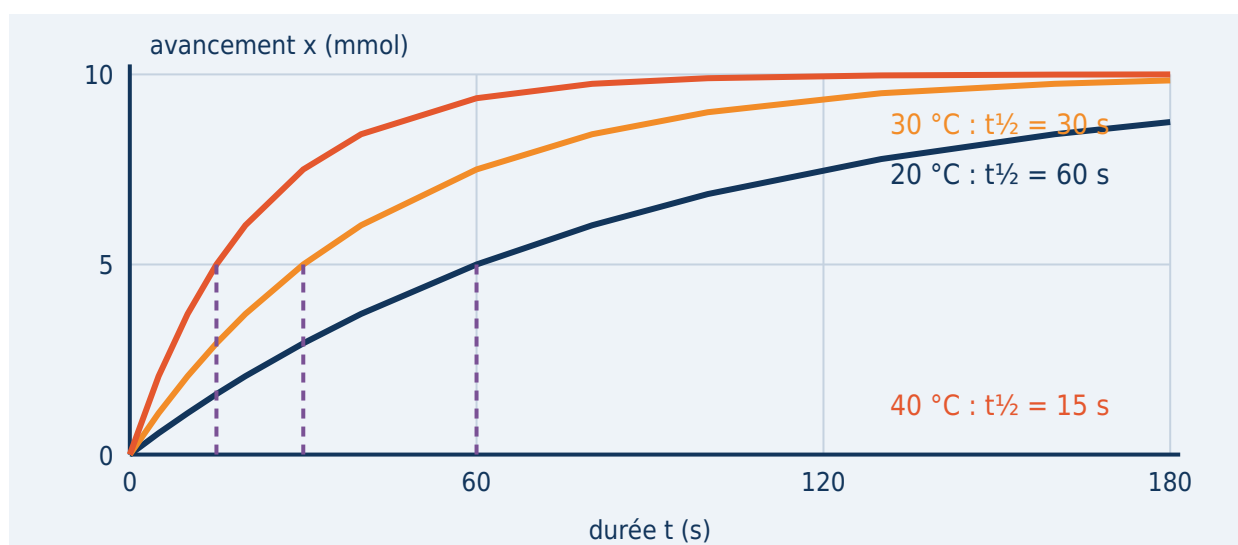
Facteurs cinétiques et catalyse

Un **facteur cinétique** est une grandeur qui modifie la vitesse d'évolution d'un système chimique sans changer son état final : la **concentration** des réactifs, la **température**, la présence d'un **catalyseur**, l'état de division d'un solide. À l'échelle microscopique, une

réaction exige des **chocs efficaces** entre entités ; plus les concentrations sont grandes, plus les chocs sont fréquents, et plus la température est élevée, plus ils sont nombreux et énergétiques. Une élévation de 10 °C double souvent la vitesse d'une transformation (règle empirique, non universelle).

DÉFINITION

Un **catalyseur** est une espèce qui **accélère** une transformation sans figurer dans son équation et sans modifier l'état final du système. Il est régénéré à la fin. La catalyse est **homogène** si le catalyseur est dans la même phase que les réactifs, **hétérogène** s'il est dans une phase différente (le platine d'un pot catalytique) et **enzymatique** si le catalyseur est une enzyme. Un catalyseur est souvent **sélectif** : il accélère une réaction précise.



Une température plus élevée accélère la transformation : le temps de demi-réaction diminue, mais l'avancement final reste le même.

Vitesse volumique de réaction et temps de demi-réaction

Pour une transformation dans un volume V , l'avancement $x(t)$ augmente au cours du temps. La **vitesse volumique de réaction** mesure la rapidité de cette évolution rapportée au volume.

FORMULE À RETENIR

$$v = (1 \div V) \cdot dx \div dt$$

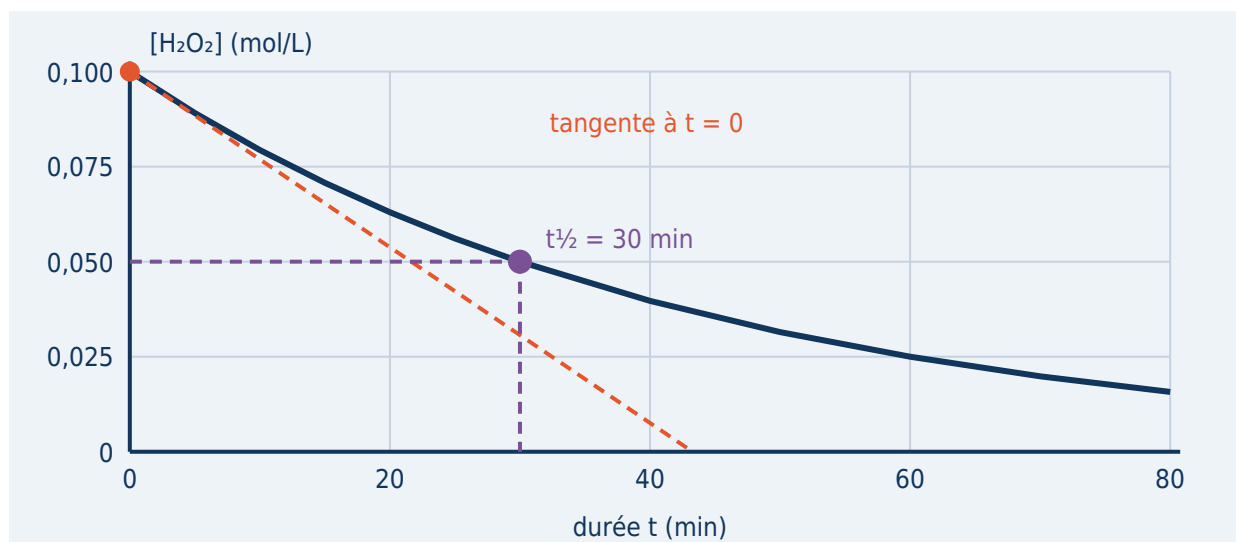
v en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ; x en mol ; V en L ; t en s. Pour $a A + b B \rightarrow c C + d D$: $v = -(1 \div a) d[A] \div dt = -(1 \div b) d[B] \div dt = (1 \div c) d[C] \div dt$.

La dérivée dx/dt est le **coefficient directeur de la tangente** à la courbe $x(t)$ à l'instant considéré. Comme les réactifs se consomment, leur concentration diminue : **la vitesse**

volumique décroît au cours du temps.

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 : $x(t_{1/2}) = x_f \div 2$ (soit $x_{\max} \div 2$ si la transformation est totale). Il permet d'estimer la durée d'une transformation : elle est pratiquement terminée après 5 à 7 $t_{1/2}$.



Décomposition catalysée de l'eau oxygénée : la concentration est divisée par deux toutes les 30 minutes ; la pente de la tangente diminue au cours du temps.

APPLICATION NUMÉRIQUE

Pour la courbe ci-dessus, la tangente à $t = 0$ coupe l'axe du temps à 43 min. Sa pente vaut $-0,100 \div 43 = -2,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Avec $2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$, $v = -(1 \div 2) d[H_2O_2] \div dt = \mathbf{1,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}$.

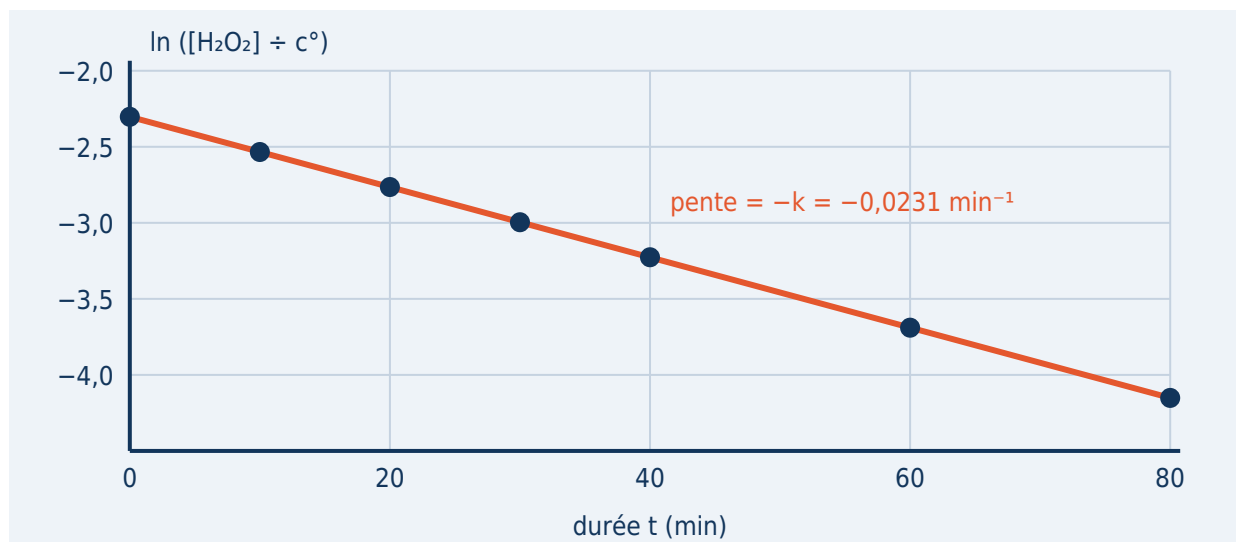
Loi de vitesse d'ordre 1

Pour de nombreuses transformations, la vitesse de disparition d'un réactif A est proportionnelle à sa concentration : on dit que la cinétique est **d'ordre 1** par rapport à A.

LOI

$-d[A] \div dt = k [A]$, où k est la **constante de vitesse** (en s^{-1} ou min^{-1}). La solution est $[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-kt}$, donc **$\ln [A] = \ln [A]_0 - k t$** : $\ln [A]$ est une fonction affine du temps, de pente $-k$. Le temps de demi-réaction ne dépend pas de $[A]_0$: **$t_{1/2} = \ln 2 \div k$** .

Pour tester un ordre 1, on trace $\ln [A]$ en fonction du temps : si les points sont **alignés**, la loi d'ordre 1 est vérifiée et la pente donne $-k$. Autre signature : $t_{1/2}$ est constant, c'est-à-dire que la concentration est divisée par 2 à chaque durée $t_{1/2}$.



Pour une cinétique d'ordre 1, $\ln [A]$ est une droite décroissante de pente $-k$.

APPLICATION NUMÉRIQUE

Avec $k = 0,0231 \text{ min}^{-1}$: $t_{1/2} = 0,693 \div 0,0231 = \mathbf{30,0 \text{ min}}$. Pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, après 90 min ($3 t_{1/2}$) : $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,100 \times e^{-0,0231 \times 90} = 0,100 \div 8 = \mathbf{1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$.

ERREUR FRÉQUENTE

Un catalyseur ne « déplace » pas l'équilibre et ne change pas x_f : il raccourcit seulement la durée. De même, une température plus élevée accélère la transformation mais ne modifie pas l'avancement maximal d'une transformation totale. Autre piège : confondre la vitesse de disparition d'un réactif et la vitesse volumique de réaction, qui tient compte du coefficient stœchiométrique.

L'essentiel à retenir

- On suit une transformation lente par une grandeur mesurable : absorbance ($A = \varepsilon \ell c$), conductivité, volume ou pression de gaz, pH.
- Facteurs cinétiques : concentration, température, catalyseur ; ils changent la durée, pas l'état final.
- Vitesse volumique : $v = (1 \div \nu) dx/dt$; elle décroît au cours du temps ; on la lit par la pente de la tangente.
- Temps de demi-réaction : $x(t_{1/2}) = x_f \div 2$; la réaction est terminée après environ 5 à 7 $t_{1/2}$.
- Loi d'ordre 1 : $-d[A] \div dt = k [A]$; $[A] = [A]_0 e^{-kt}$; $\ln [A]$ affine de pente $-k$; $t_{1/2} = \ln 2 \div k$.
- Catalyse homogène, hétérogène, enzymatique : le catalyseur est régénéré et sélectif.