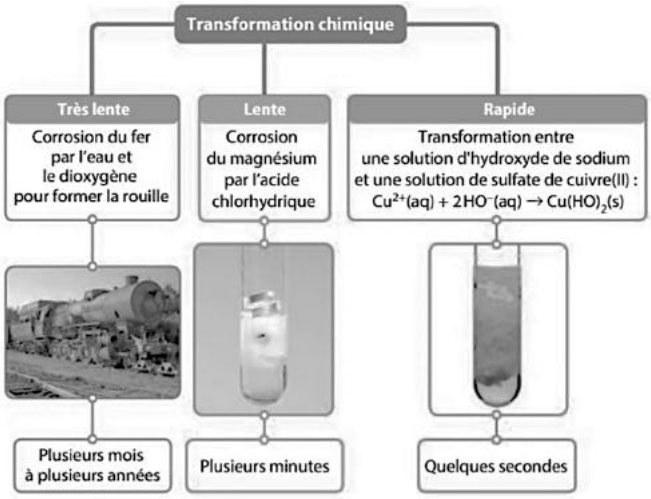
Cinétique chimique

« Comprendre la chimie, c'est lire l'invisible dans ce que l'on mesure.»

1 Transformation lente ou rapide

Une transformation **rapide** se déroule en un temps trop court pour être suivie à l'œil nu ou avec les instruments usuels du laboratoire (conductimètre, spectrophotomètre, pH-mètre…).

Une transformation **lente**, au contraire, dure suffisamment longtemps pour être observée à l'œil nu ou mesurée avec ces appareils.



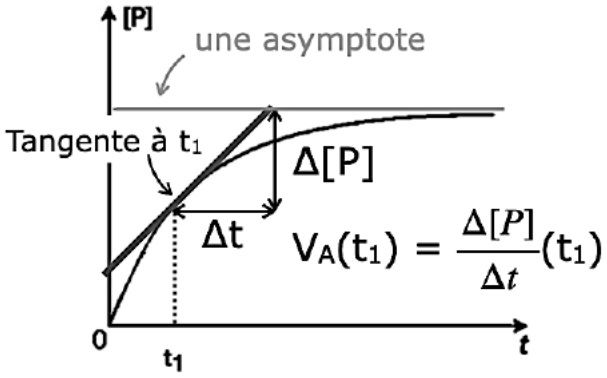
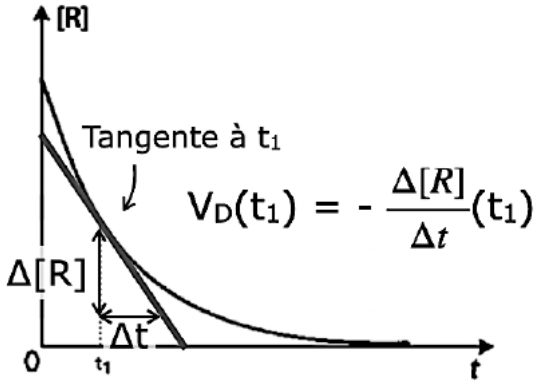
2 Évolution des concentrations

Dans la suite de ce cours, on considère que les transformations chimiques ont lieu à **volume constant**.

A. *Vitesse volumique d'apparition ou de disparition*

Voir fiche méthode « Dérivée d'une fon ction – notation de Leibniz »

Les **vitesses volumiques de disparition** (v_D) d'un réactif et **d'apparition** (v_A) d'un produit sont des grandeurs qui quantifient la variation des concentrations au cours du temps, dans une solution où se déroule une réaction chimique. Elles s'expriment en $mol.L^{-1}.s^{-1}$

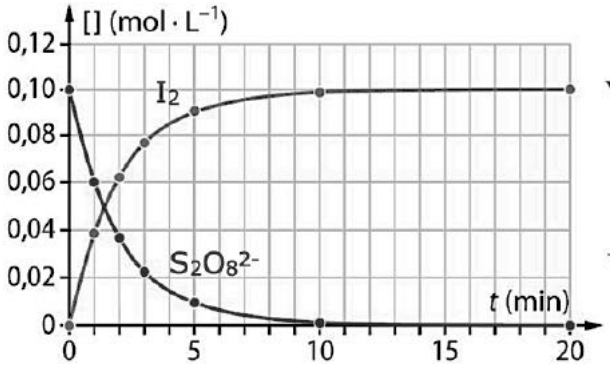
La vitesse volumique d'apparition v_A d'un produit P correspond à la dérivée de sa concentration par rapport au temps $$v_A(t) = \frac{d[P]}{dt}(t)$$ [P] en $mol.L^{-1}$, t en s ou min et v_A en $mol.L^{-1}.s^{-1}$ ou $mol.L^{-1}.min^{-1}$	**La vitesse volumique de disparition V_D** d'un réactif R est l'opposé de la dérivée de sa concentration par rapport au temps $$v_D(t) = -\frac{d[R]}{dt}(t)$$ [R] en $mol.L^{-1}$, t en s ou min et v_D en $mol.L^{-1}.s^{-1}$ ou $mol.L^{-1}.min^{-1}$
Détermination graphique v_A  Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$ à l'instant t_1 correspond à la vitesse d'apparition d'un produit P à cet instant.	Détermination graphique v_D  Au cours du temps [R] diminue, donc sa dérivée est négative. Or, une vitesse est toujours positive, ce qui explique la présence du signe « - » devant la dérivée pour que la vitesse de disparition V_D soit positive. Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$ à l'instant t_1 est l'opposé de la vitesse de disparition du réactif R à cet instant.

Application 1 : vitesses volumiques d'apparition et de disparition

Comment varient les vitesses volumiques d'apparition et de disparition au cours du temps ? On s'appuiera sur les courbes ci-dessus, qui représentent les évolutions des concentrations au cours du temps

⏱ Application 2 : Évolution des concentrations au cours du temps

Les courbes ci-contre représentent l'évolution des concentrations des ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et des molécules de diiode I_2 en fonction du temps lorsqu'on mélange des ions peroxodisulfate avec des ions iodure I^-.



$V_A = \frac{d[I_2]}{dt}$

$V_D = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$

La réaction mise en jeu est la suivante :

$$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} \rightarrow 2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\ (aq)}$$

1- Quelle est la vitesse d'apparition du diiode I_2 après 5 minutes, V_A(5 min) en mol.L^{-1}.min^{-1} ?

2 - Quelle est la vitesse de disparition du peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ après 2 minutes, V_D(2 min) en mol.L^{-1}.min^{-1} ?

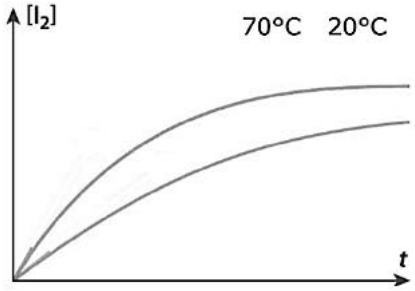
3 - À quel instant la vitesse de disparition du peroxodisulfate est-elle maximale ? Quelle est la valeur de cette vitesse à ce moment-là ?

Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$, les ions iodure I^- et les ions sulfate SO_4^{2-} sont incolores. En revanche, les molécules de diiode I_2 présentent une couleur jaune en solution.

4 - Indiquer la méthode expérimentale permettant de suivre l'évolution de la concentration de I_2 dans la solution.

5 - Expliquer comment tracer la courbe $[I_2] = f(t)$ à partir des données expérimentales.

6 – Deux séries de mesures ont été réalisées (figure ci-contre), l'une à 20 °C et l'autre à 70 °C. Attribuer à chaque courbe la température correspondante et justifier.



B. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement x de la réaction atteigne la moitié de sa valeur finale x_f.

👉 La "moitié" se réfère à l'avancement, et non pas à la moitié d'un temps total.

Cas pratiques :

- Dans le cas d'une transformation totale, si l'on suit la concentration du réactif limitant, alors $t_{1/2}$ correspond à la durée nécessaire pour que sa concentration diminue de moitié par rapport à sa valeurs initiale.
- Si l'on suit la concentration d'un produit formé, alors $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la concentration finale du produit, soit $\frac{C_f}{2}$, où $C_f = \frac{x_f}{V}$ est la concentration finale atteinte à la fin de la réaction.

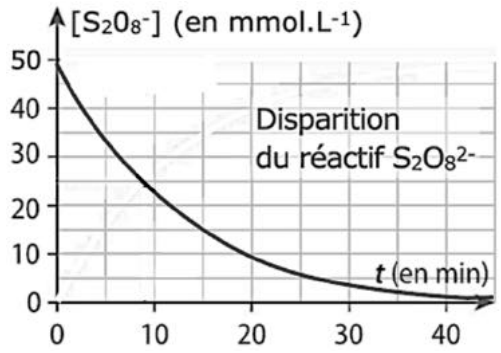
⚠ Attention : $t_{1/2}$ n'est pas égal à la moitié du temps nécessaire pour atteindre l'asymptote (valeur finale).

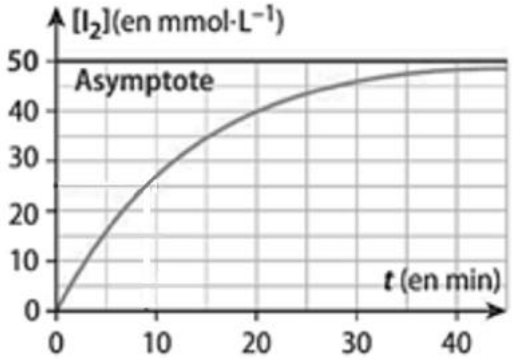
⏱ Application 3 : Temps de demi-réaction

On suit les concentrations de $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ et $I_{2\ (aq)}$ dans la réaction $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2\ I^-_{(aq)} \rightarrow 2\ SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2\ (aq)}$

1 - Quel est le temps de demi-réaction lors du suivi de la disparition des ions de peroxodisulfate ci-dessous ?

2 - Quel est le temps de demi-réaction lors du suivi de l'apparition des ions de diiode ci-dessous ?





C. *Loi de vitesse d'ordre 1*

i. Réaction d'ordre 1

De façon générale, la vitesse d'une réaction chimique dépend des concentrations de **tous** les réactifs.

Mais au lycée, on se limite à l'étude de la vitesse en fonction d'un seul réactif, noté ici R.

Une réaction suit une **loi de vitesse d'ordre 1** par rapport à R si la vitesse volumique de disparition de R est proportionnelle à sa concentration :

$$\boxed{V_D(t) = k \cdot [R]}$$ k est la constante de vitesse, exprimée en s^{-1} ou min^{-1}.

🔍 Si l'on trace $V_D(t)$ en fonction de [R], on obtient une droite, caractéristique d'une loi d'ordre 1.

ii. Loi d'évolution pour une réaction d'ordre 1

Voir fiche méthode « Équation différentielle »

On cherche à établir la loi de variation de la concentration d'un réactif limitant R pour une réaction d'ordre 1. On notera $[R](t=0) = [R]_0$ la concentration initiale du réactif R au temps t = 0.

🛠 A savoir faire :

✅ Étape 1 : Définitions

- Définition de la vitesse de disparition d'un réactif : $V_D(R) = -\frac{d[R]}{dt}$ Ⓐ
- Définition d'une réaction d'ordre 1 par rapport au reactif limitant R : $V_D(R) = k \cdot [R]$ Ⓑ

✅ Étape 2 : combinaison des équations Ⓐ et Ⓑ

On égalise les deux expressions de la vitesse :

$V_D(R) = -\frac{d[R]}{dt} = k \cdot [R] \quad \Rightarrow \quad \frac{d[R]}{dt} = -k \cdot [R]$ Ⓒ

✅ Étape 3 : résolution de l'équation différentielle

On reconnaît en Ⓒ une équation différentielle de la forme connue « standard » (voir fiche méthode) :

$$\frac{dy}{dt} = -k \cdot y \quad \Rightarrow \quad y(t) = \text{constante} \times e^{-kt}$$

Par analogie : $[R] = \text{constante} \times e^{-k.t}$ Ⓓ

✅ Étape 4 : détermination de la constante

On utilise la condition initiale : $[R]_{t=0} = [R]_0$

On remplace dans l'équation Ⓓ : $[R]_0 = \text{constante} \cdot e^{-k \cdot 0} = \text{constante} \cdot 1 \quad \Rightarrow \quad \text{constante} = [R]_0$

✅ Étape 6 : expression finale

En remplaçant la constante dans Ⓓ, on obtient : $\boxed{[R] = [R]_0 \cdot e^{-kt}}$

🏁 Application 4 : Vérification d'une loi de vitesse d'ordre 1

On suit par spectrophotométrie l'évolution de la concentration d'un réactif R au cours d'une réaction chimique.

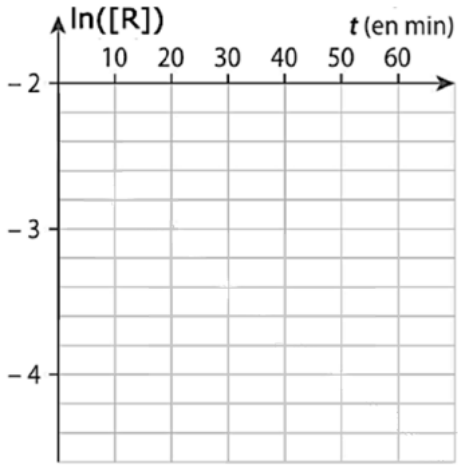
La concentration initiale est : $[R]_0 = 8{,}2 \times 10^{-2}$ mol·L^{-1}

La réaction est d'ordre 1 par rapport à R, avec une constante de vitesse :

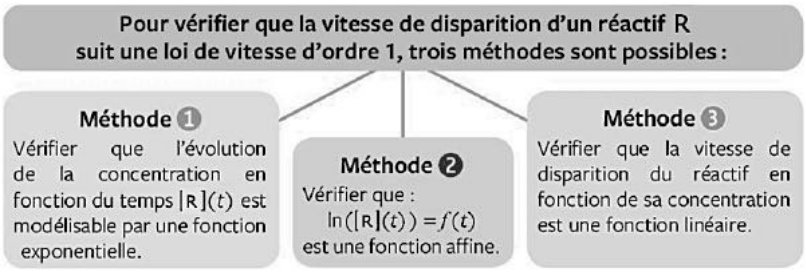
$$k = 2{,}0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

📈 Consigne : Tracer ci-contre la courbe ln([R]) en fonction du temps t.

🔍 Question : Que constate-t-on pour une réaction d'ordre 1 ?



Méthodes pour vérifier que la vitesse de disparition suit une loi de vitesse d'ordre 1 :



Application 5 : Temps de demi-réaction pour une loi de vitesse d'ordre 1

Montrer que, pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est : $\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}}$

où k est la constante de vitesse.

Application 6 : cinétique d'une réaction d'odre 1.

On étudie la réaction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et les ions iodure I^-, en milieu acide, modélisée par l'équation :

$$H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(\ell)}$$

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est le réactif limitant. La réaction est d'ordre 1 par rapport à ce réactif.

On note :

- $[H_2O_2]_0$ la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ;
- $[I_2]_f$ la concentration finale en diiode ;
- k la constante de vitesse de la réaction.

On suppose que la concentration initiale en diiode est nulle et que le volume du mélange réactionnel reste constant.

1. Établir l'expression de la concentration $[H_2O_2](t)$ en fonction du temps, de $[H_2O_2]_0$ et de k.

2. En déduire l'expression de la concentration [I_2](t) en fonction du temps, de $[I_2]_f$ et de k.

3 Les facteurs cinétiques

Un facteur cinétique est un paramètre expérimental contrôlable qui modifie la vitesse d'une transformation chimique.

Exemples : - **Température** : l'augmentation de la température accélère la réaction.
- **Concentration des réactifs** : plus les concentrations sont élevées, plus la vitesse augmente.
- **Catalyseur** : un catalyseur accélère la réaction sans être consommé.

Application 7 : Explication des facteurs cinétiques

Pourquoi la température et la concentration des réactifs modifient-elles la vitesse d'une transformation chimique ?

4 Les catalyseurs

A. *Définition d'une catalyseur*

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction chimique en diminuant sa durée.

On dit alors que la réaction est catalysée.

Le catalyseur intervient dans la réaction, mais n'est pas consommé : Il peut être transformé temporairement au cours de la réaction, puis est régénéré à la fin.

C'est pourquoi il n'apparaît pas dans l'équation globale.

Ex : oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée $\xrightarrow{Co^{2+}}$

$$C_4H_4O_6^{2-}{}_{(aq)} + 5\,H_2O_{2(aq)} \rightarrow 4\,CO_{2(g)} + 2\,OH^-{}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)}$$

À température ambiante, cette réaction est très lente. Elle est accélérée par les ions Co^{2+} utilisés comme catalyseur.

📌 Remarque : Le catalyseur Co^{2+} n'apparaît pas dans l'équation globale. Il est placé apparaît au-dessus de la flèche pour préciser qu'il participe à la réaction mais n'est pas consommé.

B. Les trois types de catalyse

On distingue trois grands types de catalyse, selon la nature et la phase du catalyseur :

- **Catalyse homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (généralement tous en solution aqueuse).

👉 Exemple : ions Co^{2+} en solution catalysant la réaction d'oxydation des ions tartrate par l'eau oxygénée.

- **Catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs (souvent un solide avec des réactifs en phase liquide ou gazeuse).

👉 Exemple : platine solide catalysant une réaction gazeuse.

- **Catalyse enzymatique** : le catalyseur est une enzyme, c'est-à-dire une macromolécule biologique (souvent une protéine), constituée d'un enchaînement d'acides α-aminés.

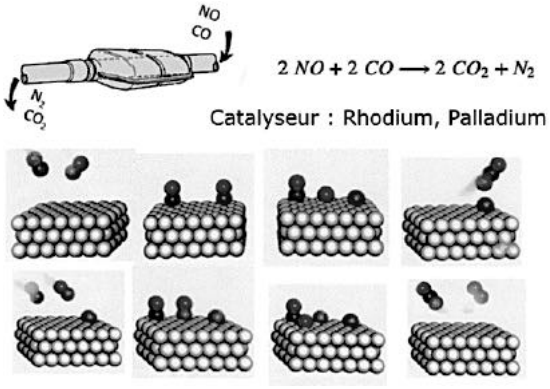
👉 Exemple : la catalase accélère la décomposition de l'eau oxygénée dans les cellules.

✏️ Application 8 : Exemples de catalyseur

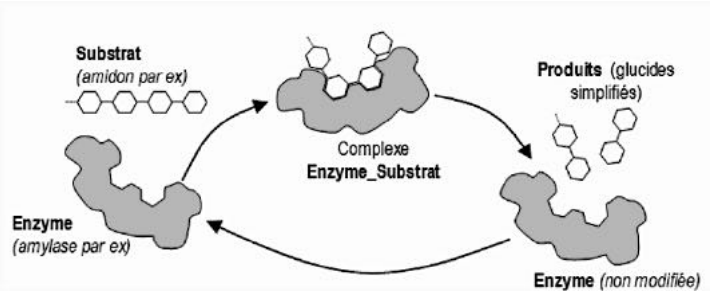
A – Transformation des gaz d'échappement dans les pots catalytiques

Des métaux précieux solides comme le palladium ou le rhodium sont utilisés comme catalyseurs dans les pots catalytiques.

Ces catalyseurs permettent de transformer les gaz polluants des gaz d'échappement (monoxyde de carbone, hydrocarbures imbrûlés, oxydes d'azote) en substances moins toxiques comme le dioxyde de carbone et le diazote.



B – Digestion : transformation de l'amidon en glucose



L'amylase est une enzyme produite par les glandes salivaires et le pancréas.

Elle catalyse la transformation des glucides complexes (comme l'amidon) en molécules plus simples (comme le glucose), que l'organisme peut assimiler.

Quel est le type de catalyse dans le cas des pots catalytiques et dans le cas de la digestion de l'amidon ?

👍👎Application 9 : Avantages et inconvénients des catalyses homogènes et hétérogènes

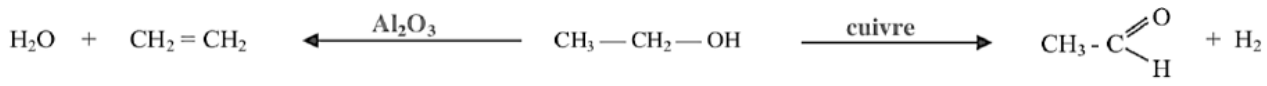
Compléter le tableau ci-dessous :

Catalyse	homogène	hétérogène
Avantage		
Inconvénient		

C. Sélectivité d'un catalyseur

Un **catalyseur** peut être **sélectif**, c'est-à-dire qu'il peut favoriser un seul type de réaction parmi plusieurs réactions possibles.

🧪 Exemple : Lorsqu'on chauffe de l'éthanol, on peut obtenir : de l'éthanal (par oxydation), ou de l'éthène (par déshydratation), selon le catalyseur utilisé.



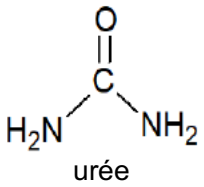
Plan de travail

QCM : hatier-clic.fr/pct129

Exigences et capacités exigibles du Chapitre 2 : Cinétique chimique	Exercices + TP	Exercices Hatier
Connaître et identifier des facteurs cinétiques (et leur influence sur une vitesse de réaction)	TP1 Exercices 1 et 2 Applications 5	28 p.134 50 p.138
Mettre en évidence l'effet d'un catalyseur. Être capable de l'identifier et de citer ses propriétés à partir de données expérimentales.	Exercice 1 Applications 6, 7	29 p.134 38 p.135 50 p.138
Savoir déterminer une vitesse volumique d'apparition ou de disparition ainsi qu'un temps de demi-réaction.	Exercices 1 et 2 Applications 2, 4	23 p.131 (corrigé) 25 p.133 32 p.134 39 p.135 50 p.138
Être capable d'identifier si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.	Exercice 1 Application 3	34 p.134 40 p.135 47 p.137
Choisir une méthode appropriée pour un suivi cinétique donné	TP2	43 p.136

Exercice BAC 1 : hydrolyse de l'urée *(extrait de l'exercice 1 Bac 2021 Asie)*

L'urée est un solide blanc, soluble dans l'eau, qui se forme dans le foie par dégradation des acides aminés. L'urée est filtrée par les reins et éliminée de l'organisme par l'urine.



urée

L'urée peut servir à la synthèse de l'acide barbiturique nécessaire à l'élaboration des médicaments barbituriques.

Dans le cadre d'un suivi médical, il peut être nécessaire de contrôler la teneur en urée dans les urines. Une méthode pour réaliser ce dosage consiste à procéder, dans un premier temps, à l'hydrolyse de l'urée en ions ammonium et carbonate. Ce sont les ions ammonium formés qui, par la suite, font l'objet d'une analyse en vue de remonter à la concentration initiale en urée.

Dans ce processus de dosage, l'hydrolyse de l'urée est une transformation lente. Une étude expérimentale est conduite pour établir les caractéristiques cinétiques de cette transformation et la manière de l'optimiser.

Pour simplifier l'étude, l'hydrolyse de l'urée est modélisée par la réaction (1) d'équation :

$CH_4N_2O_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ NH_4^+{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)}$ (réaction 1). L'eau est en large excès.

On suit l'évolution, au cours du temps, de la concentration en quantité de matière de l'urée, [urée]t, dans une solution aqueuse diluée et maintenue à la température constante de 37 °C.

Les mesures et leurs exploitations ont permis de tracer les **représentations en figures 1 et 2 en annexe à RENDRE AVEC LA COPIE.**

1. D'après les résultats expérimentaux (figure 1), indiquer si l'hydrolyse de l'urée est une transformation totale ou non. Justifier.
2. Indiquer de même si cette transformation est rapide ou lente.
3. Déterminer la concentration initiale en urée $[urée]_0$ et estimer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Expliquer la démarche.

Pour affiner la caractérisation de la cinétique de cette transformation, on cherche à identifier sa loi de vitesse.

4. **Définir** la vitesse volumique de disparition de l'urée en fonction de la concentration en urée, $[urée]_t$.
5. Montrer que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une loi de vitesse d'ordre 1 pour l'évolution de la vitesse volumique de disparition de l'urée. Justifier.
6. On note k la constante de vitesse de cette loi. Déterminer la valeur de k.

L'hydrolyse peut être réalisée en présence d'une enzyme : l'uréase.

Les résultats de deux expériences d'hydrolyse de l'urée sont regroupés dans le tableau suivant.

Expérience	Température en K	Constante de vitesse k en j^{-1} (avec j = jour)
Sans l'enzyme uréase	310	$2{,}2 \times 10^{-3}$
Avec l'enzyme uréase	310	$8{,}0 \times 10^{9}$

Lorsque l'évolution temporelle de la concentration suit une loi cinétique d'ordre 1, $t_{1/2}$ et k sont reliés par la relation : $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

7. Sachant que l'on récupère la totalité de l'uréase à la fin de l'hydrolyse, indiquer son rôle lors de cette hydrolyse.
8. Comparer les constantes de vitesse de l'hydrolyse de l'urée avec et sans uréase. Conclure quant à l'optimisation recherchée pour l'hydrolyse de l'urée.

ANNEXES

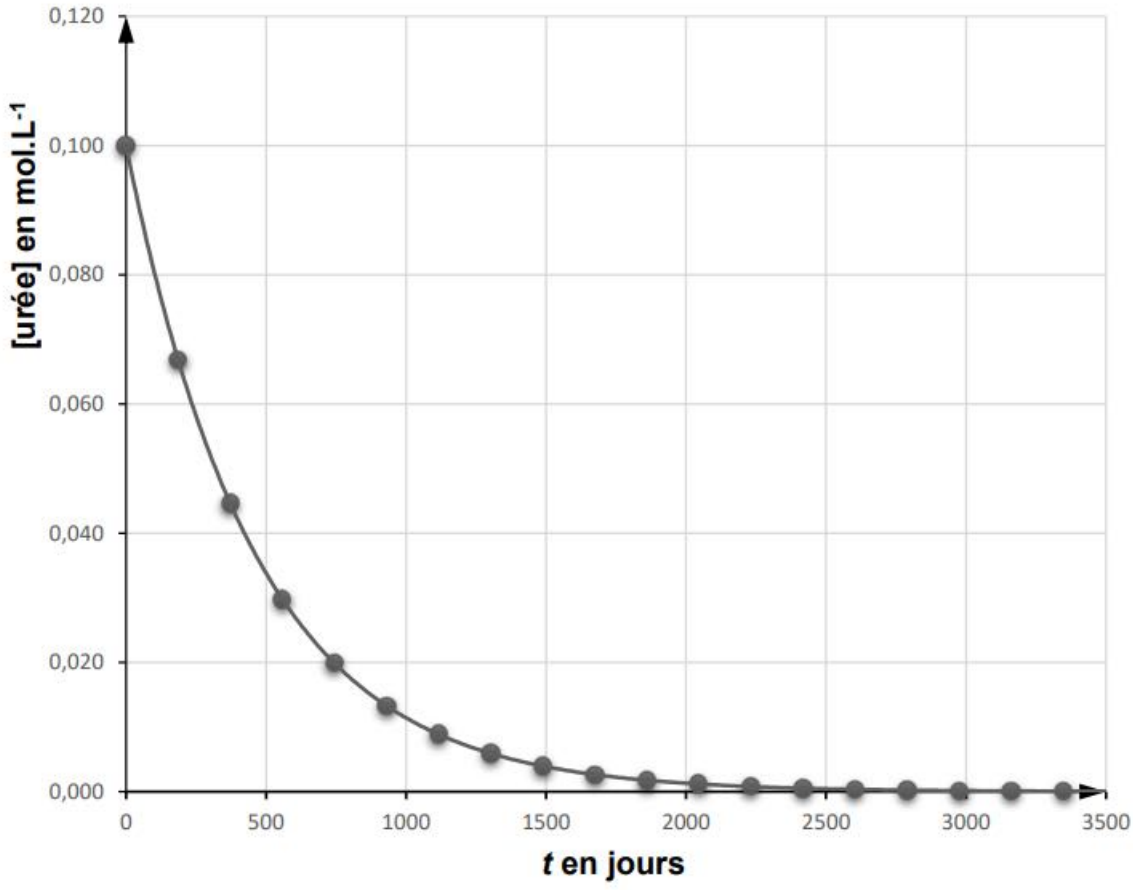


Figure 1 : Évolution temporelle de la concentration en urée $[urée]_t$

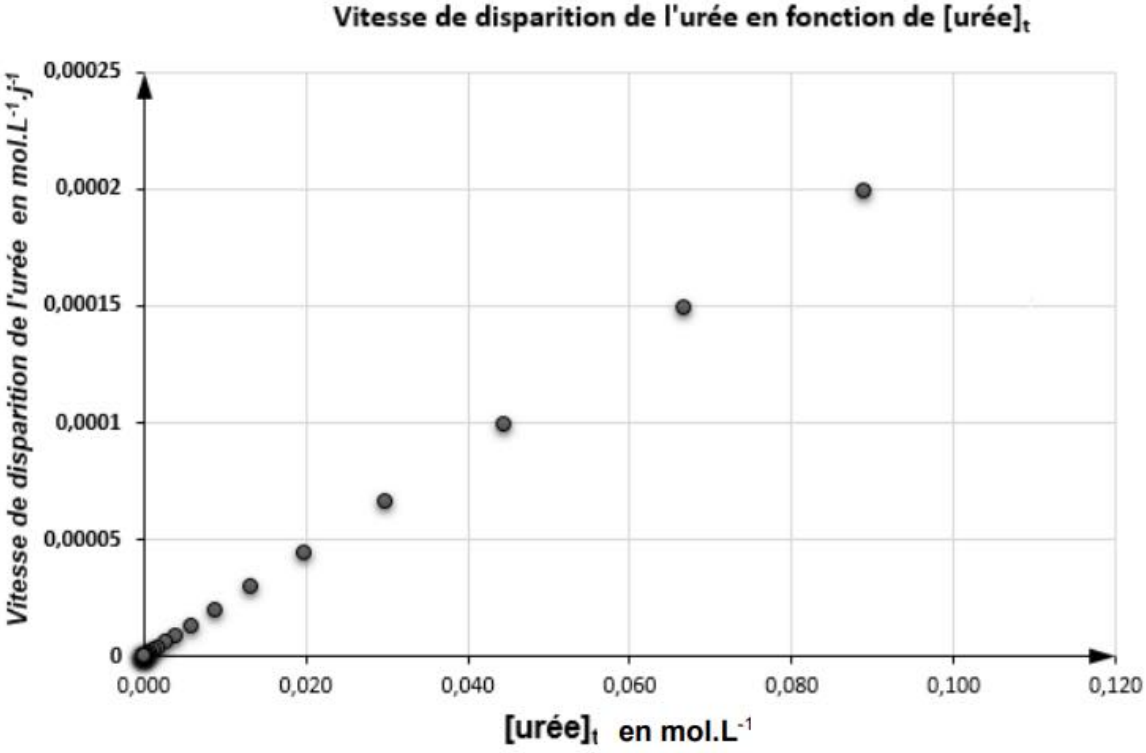


figure 2 : évolution de la vitesse volumique de disparition de l'urée en fonction de la concentration en urée $[urée]_t$

<u>Exercice 2</u> : Réaction autocatalysée

On mélange à la date t = 0 :

- 0,5 mL d'acide sulfurique à 1,0 mol·L⁻¹ ;
- 1,0 mL d'acide oxalique à 5,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹ ;
- 1,0 mL de permanganate de potassium à 2,0 × 10⁻³ mol·L⁻¹.

Les ions permanganate et l'acide oxalique réagissent selon la réaction suivante :

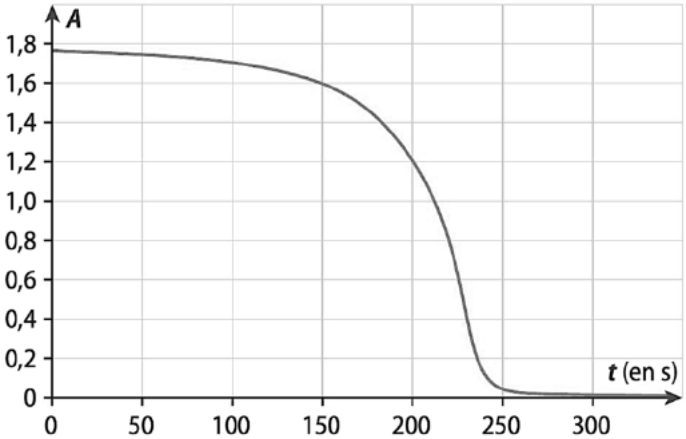
$$2\,MnO_{4\,(aq)}^{-} + 5\,H_2C_2O_{4(aq)} + 6\,H_{(aq)}^{+} \rightarrow 2\,Mn_{(aq)}^{2+} + 10\,CO_{2\,(aq)} + 8\,H_2O_{(\ell)}$$

On mesure l'absorbance A de la solution pour une longueur d'onde adaptée à la couleur violette de l'ion permanganate en solution.

La mesure d'étalonnage donne la relation :

$$A = 2\,200\,[MnO_4^-]$$

La courbe A=f(t) est représentée ci-contre.



a. Déterminer le temps de demi-réaction.

b. Rappeler la définition de la vitesse volumique de disparition de MnO_4^- et l'exprimer en fonction de A.

c. Déterminer les valeurs de la vitesse de disparition de MnO_4^- aux dates t = 0, t = 200 s et t = 300 s.

d. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? À quelle date est-elle maximale ?

e. Ici, l'un des produits de la réaction, l'ion manganèse Mn^{2+}, catalyse la réaction. Pourquoi est-elle qualifiée de réaction « autocatalysée » ?

f. Deux paramètres antagonistes d'évolution de la vitesse entrent en compte. L'un est la concentration du catalyseur dont l'augmentation permet d'accélérer la réaction. Quel est l'autre ?

g. Expliquer la forme singulière de la courbe.

© sciencespartout.fr