

- Justifier le choix d'un capteur de suivi temporel de l'évolution d'un système.
- Identifier, à partir de données expérimentales, des facteurs cinétiques.
- Citer les propriétés d'un catalyseur et identifier un catalyseur à partir de données expérimentales.
- Déterminer une vitesse volumique de disparition d'un réactif et celle de la formation d'un produit
- Identifier si l'évolution d'une concentration suit ou non une loi de vitesse d'ordre 1.

**Chapitre 8**  
**Cinétique chimique**

**I. Transformations rapides ou lentes**

- La cinétique chimique étudie l'évolution dans le temps des systèmes chimiques. On peut suivre l'évolution temporelle de ce système en connaissant à chaque instant sa composition.
- Une transformation chimique est dite rapide lorsqu'elle est achevée dès que les réactifs sont mis en contact.  
Exemple : Transformation chimique entre l'ion chlorure et le nitrate d'argent.
- Une transformation chimique est dite lente lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.  
Exemple : La transformation du fer en rouille sous l'action de l'eau et du dioxygène et une réaction lente.

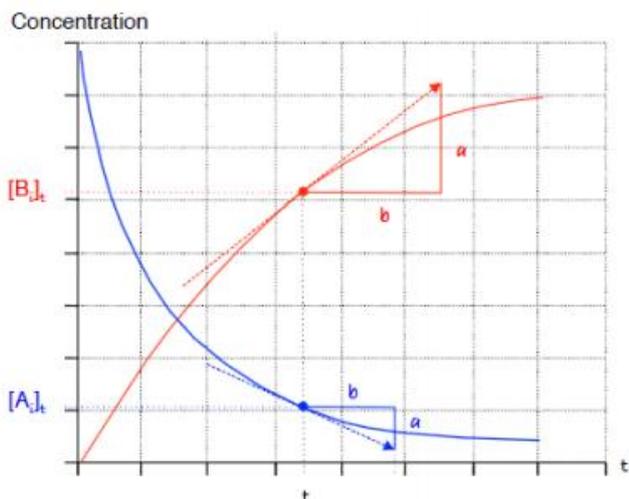
**II. Modélisation macroscopique**

**II.1 Vitesse volumique**

- En chimie, la vitesse volumique est toujours positive (ce qui justifie la présence éventuelle d'un signe - )
- Elle s'exprime en mol/L/s ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).
- On distingue la « disparition d'un réactif » et « la formation d'un produit » :

<p><b>Disparition d'un réactif</b></p> <p>Pour le réactif R de concentration <math>[R](t)</math> et de quantité de matière <math>n_R(t)</math>, la <b>vitesse volumique de disparition</b> :</p> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <math display="block">v_d = - \frac{1}{V} \frac{dn_R(t)}{dt} = - \frac{d[R](t)}{dt}</math> </div>	<p><b>Formation d'un produit</b></p> <p>Pour le produit P de concentration <math>[P](t)</math> et de de de matière <math>n_p(t)</math>, la <b>vitesse volumique de formation</b></p> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <math display="block">v_f = \frac{1}{V} \frac{dn_p(t)}{dt} = \frac{d[P](t)}{dt}</math> </div>
--	--

- Graphiquement , cette vitesse correspond au coefficient directeur de la tangente au point de la courbe  $[X]= f(t)$

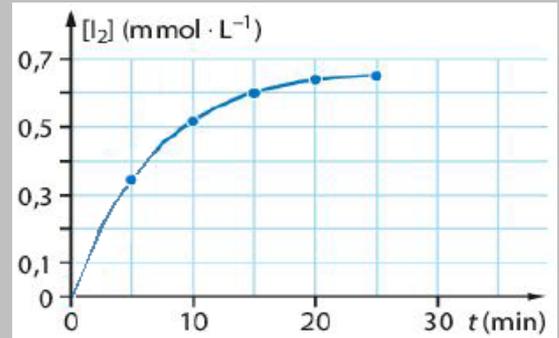


- [A] diminue au cours du temps (réactif)
  - [B] augmente au cours du temps (produit).
  - Dans les 2 cas , la valeur absolue de la pente décroît au cours du temps :
- La vitesse d'une transformation est toujours MAXIMALE à t=0**

### Exercice 1 :

La concentration en diiode formée a été déterminée au cours du temps

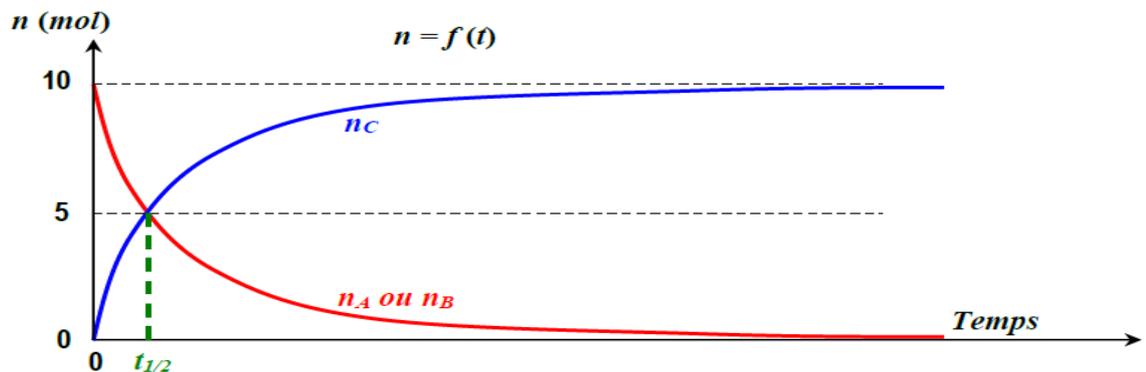
- Déterminer la vitesse volumique de formation a  $t = 0$  min
- Déterminer la vitesse volumique de formation a  $t = 25$  min



## II.2 Temps de demi-réaction

- Considérons la réaction suivante :  $1 A + 1 B \rightarrow 1 C$

On mélange à l'origine du temps ( $t_0 = 0$ ) 10 mol de A avec 10 mol de B. L'évolution du système chimique est alors telle que :



- On remarque que la pente de  $n = f(t)$  est variable : maximale au début, elle diminue au cours du temps
- On peut définir une grandeur définie à partir de la pente de la courbe : **la vitesse volumique de réaction.**
- **La vitesse est maximale au début et décroît au cours du temps.**

De même , on remarque que :

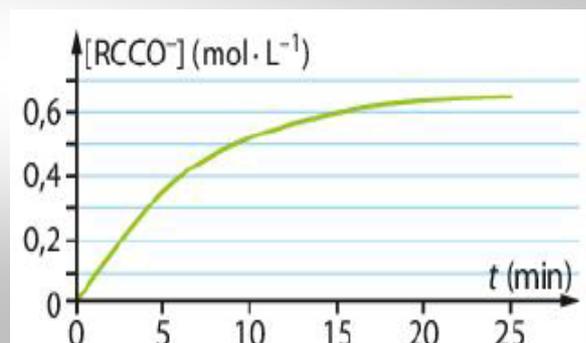
- La quantité de réactifs diminue de moins en moins vite au fil du temps.
- La quantité de produits augmente de moins en moins vite au fil du temps.
- **A la date  $t = t_{1/2}$  le réactif limitant a été à moitié consommé.**

**Le temps de demi-réaction est la date à laquelle l'avancement de la réaction a atteint la moitié de sa valeur maximale.**

### Exercice 2:

La concentration en ions carboxylate  $\text{RCOO}^-$  au cours de l'hydrolyse basique d'un ester est relevé au cours du temps sur le graphique ci-contre :

Déterminer le temps de demi-réaction de cette transformation chimique.



### III. Facteurs cinétiques

Si on veut modifier la vitesse d'une transformation, on peut agir sur certains paramètres contrôlables : les **facteurs cinétiques**. Pour étudier l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction, il faut prendre garde à ne faire varier que ce paramètre.

#### III.1 La concentration des réactifs

Dans un même volume de solvant, plus la concentration des réactifs est élevée, plus la probabilité qu'ils ont de se rencontrer pour réagir est grande.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique.

Plus la concentration des réactifs est grande plus l'évolution du système chimique est rapide.

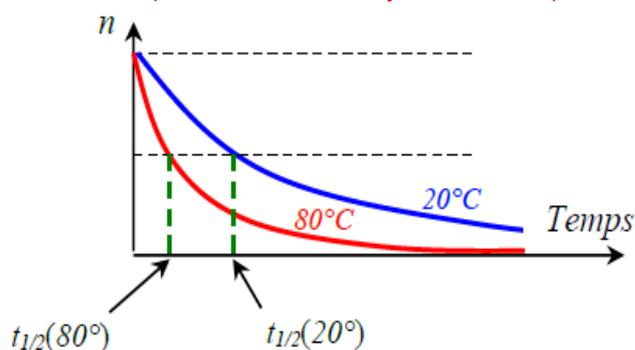
#### III.2 La température

Dans un solvant donné, plus la température est élevée, plus l'agitation des molécules (agitation thermique) est grande et leurs déplacements facilités. Ainsi la probabilité que les réactifs ont de se rencontrer pour réagir est augmentée.

La température est un facteur cinétique. Plus la température est élevée plus l'évolution du système chimique est rapide.

On voit ici que  $t_{1/2}(80^\circ) < t_{1/2}(20^\circ)$

La même transformation chimique se fait donc plus rapidement dans un milieu à  $80^\circ\text{C}$  que dans un milieu à  $20^\circ\text{C}$ .



#### Remarques :

- Lorsqu'on refroidit un milieu réactionnel on obtient donc un ralentissement voire un arrêt de l'évolution du système. C'est un procédé de conservation des aliments : les réactions de décomposition des matières organiques sont ralenties voire stoppées dans les réfrigérateurs et les congélateurs.

- **En chimie, pour ralentir un milieu réactionnel on peut effectuer une tremp** : on ajoute de l'eau très froide avec de la glace dans le milieu réactionnel. Les réactifs deviennent ainsi moins concentrés (facteur cinétique) et le milieu est refroidi (facteur cinétique).

#### III.3 Autres facteurs

- **L'état physique des réactifs est un facteur cinétique**. Un morceau de cuivre de 1g réagira moins vite avec de l'acide nitrique qu'un gramme de cuivre en poudre. Dans le cas de la poudre, la surface de contact entre les deux réactifs (cuivre et acide nitrique) est plus importante et donc la réaction plus rapide.

- Certaines réactions sont sensibles à la lumière (réactions photochimiques) et la **quantité de lumière devient alors un facteur cinétique**. (ex : photosynthèse, synthèse de la vitamine D sous la peau ...)

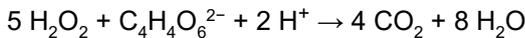
- **La nature du solvant est un facteur cinétique**, certains solvants facilitant davantage le déplacement des réactifs et donc leur rencontre.

## IV. Catalyse

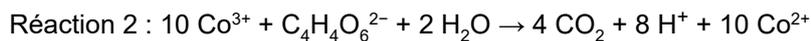
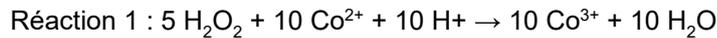
### IV.1 Catalyseur

- Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans apparaître dans l'équation bilan.

Exemple : Les ions tartrates  $C_4H_4O_6^{2-}$  réagissent avec l'eau oxygénée selon le bilan :



Cette réaction lente est catalysée par les ions Cobalt (II) qui participent 2 réactions rapides dont la combinaison présente le même bilan réactionnel :



- Selon la nature du catalyseur, un système chimique peut évoluer différemment : on parle de sélectivité du catalyseur.

Exemple : La décomposition à chaud de l'éthanol est différente selon le catalyseur :



### IV.2 Différents types de catalyse

- Lorsque le catalyseur est dans le même état physique que les réactifs, on parle de catalyse HOMOGENE.

Exemple : La synthèse d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool est une réaction lente (plusieurs heures) qui est catalysée, en solution aqueuse, par les ions  $H_3O^+$

Remarque : La catalyse est d'autant plus efficace que la concentration en catalyseur est grande.

- Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans 2 phases distinctes, on parle de catalyse HÉTÉROGÈNE.

Exemple : le pot catalytique est recouvert de métaux nobles (platine, palladium). Lorsque les gaz d'échappement passent à travers le pot les métaux accélèrent l'oxydation du monoxyde de carbone  $CO$  en  $CO_2$ ,

- Lorsque le catalyseur est une enzyme (=protéine) on parle de catalyse ENZYMATIQUE.

Remarques :

- Le catalyseur interagit toujours avec les réactifs. Néanmoins il est toujours présent en début et en fin de réaction dans le même état physique et en même quantité.

- Les catalyses enzymatiques sont parmi les plus efficaces ( augmentent la vitesse d'un facteur allant jusqu'à 10<sup>17</sup> !!!) . Le catalyseur est alors une protéine dont le nom finit généralement par « ase ».  
(ex : amylase salivaire, uréase, ...)

- Industriellement, quasiment toutes les réactions sont catalysées !

- Une réaction catalysée utilise un chemin réactionnel différent de la réaction non catalysée

#### Exercice 3:

La décomposition du saccharose dans l'eau (hydrolyse) en glucose et en fructose est réalisée de trois manières différentes. A chaque fois, le temps de demi-réaction a été relevé:

Essai 1: à 4°C,  $t_{1/2} = 140$  mn

Essai 2: à 37°C,  $t_{1/2} = 28$  mn

Essai 3: à 37°C avec addition d'acide sulfurique (espèce non consommée),  $t_{1/2} = 4$  mn

1. Identifier le facteur cinétique utilisé et son influence
2. Identifier le catalyseur utilisé et son influence

## V. Loi de vitesse d'ordre 1

### V.1 Définition

On considère la transformation  $A \longrightarrow B + C$

La concentration du **réactif A** impliqué dans une transformation chimique suit **une loi de vitesse d'ordre 1 si sa vitesse de disparition évolue proportionnellement à sa concentration.**

$v_d$  vitesse de disparition  
du réactif A en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

$$v_d = k \times [A](t)$$

soit  $-\frac{d[A](t)}{dt} = k \times [A](t)$  équation différentielle

$k$  constante de vitesse en  $\text{s}^{-1}$   $[A]$  en  $\text{mol.L}^{-1}$

$k$  est la constante de vitesse de la réaction qui ne dépend que de la température  $T$ .

La résolution de l'équation différentielle montre que la concentration de A décroît exponentiellement

$$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \times t}$$

$$v_d = -\frac{d[A](t)}{dt} = +k \times [A]_0 \times e^{-k \times t} = k \times [A](t)$$

### V.2 Comment identifier une réaction d'ordre 1

Pour vérifier que la vitesse de disparition d'un réactif A suit une loi de vitesse d'ordre 1, trois méthodes sont possibles :

#### Méthode 1

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$ .

#### Méthode 2

Vérifier que :  
 $\ln([A](t)) = f(t)$  est une fonction affine

#### Méthode 3

Vérifier que la vitesse de disparition du réactif en fonction de sa concentration est une fonction linéaire.

#### Méthode 4:

L'évolution de la concentration  $[A](t)$  en fonction du temps est une exponentielle décroissante  $[A](t) = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$

### V.3 Temps de demi-réaction

$[A](t) = [A]_0 \cdot e^{-k \times t}$   $[A](t) / [A]_0 = e^{-k \times t}$  D'où  $\ln [A](t) / [A]_0 = -k \times t$   
Temps de demi réaction : à  $t = t_{1/2}$ ,  $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$  d'où  $\ln 2 = k \times t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \text{Constante}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale pour une loi de vitesse d'ordre 1.