

Cinétique chimique

Pourquoi le lait tourne-t-il moins vite au réfrigérateur, et comment un simple morceau de navet peut-il faire mousser de l'eau oxygénée en quelques secondes ?

Ce que tu vas savoir faire

- Identifier les facteurs cinétiques et le rôle d'un catalyseur à partir d'expériences
- Choisir une technique de suivi temporel et déterminer une vitesse volumique ou un temps de demi-réaction à partir de mesures
- Établir et exploiter la loi d'évolution d'ordre 1 et reconnaître si des données la vérifient
- Analyser un mécanisme réactionnel : actes élémentaires, intermédiaires, catalyseur, flèches courbes
- Interpréter l'influence de la température et des concentrations en termes de chocs efficaces
- Tester une loi de vitesse avec Python à partir de données expérimentales

À revoir avant de commencer

- Avancement, tableau d'avancement, réactif limitant (1re)
- Loi de Beer-Lambert et conductimétrie (fiche 02)
- Dérivée et tangente à une courbe ; fonctions exponentielle et logarithme népérien (maths)
- Schéma de Lewis, électronégativité et polarisation d'une liaison (1re)

1 Le cours

1. Lente ou rapide ? Une question de durée

Quand tu verses du nitrate d'argent dans de l'eau salée, un précipité blanc apparaît **instantanément**. Un clou, lui, met des semaines à rouiller. Et si tu mélanges de l'eau oxygénée avec une solution d'iodure de potassium acidifiée, la solution jaunit puis brunit **progressivement**, en quelques minutes. Toutes ces transformations aboutissent à un état final, mais pas à la même allure : c'est l'objet de la **cinétique chimique**.

Définitions – Transformation rapide, transformation lente

- Une transformation est **rapide** si elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact : on ne peut pas suivre son évolution à l'œil nu ou avec un appareil de mesure usuel (précipitation, réaction acide-base, combustion explosive...).
- Une transformation est **lente** si son évolution peut être suivie pendant quelques secondes, minutes, heures (voire années) : l'avancement x augmente progressivement jusqu'à sa valeur finale x_f .

La **cinétique chimique** étudie l'évolution temporelle des systèmes chimiques : à quelle vitesse les réactifs disparaissent et les produits apparaissent.

Pour suivre une transformation lente, on mesure au cours du temps une grandeur physique liée à une concentration : c'est le **suivi temporel**.

Méthode – Choisir la technique de suivi (le « capteur »)

- **Spectrophotométrie** : si une espèce **colorée** est consommée ou formée. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance $A = \varepsilon \ell c$ est proportionnelle à sa concentration (fiche 02).
- **Conductimétrie** : si des **ions** sont formés ou consommés, la conductivité σ de la solution varie.
- **Mesure de pression ou de volume** : si un **gaz** est produit ou consommé ($pV = nRT$).
- **Titrages après prélèvements** : on prélève régulièrement un échantillon qu'on « fige » par une **trempe** (dilution dans l'eau glacée), puis on le titre (fiche 03).

Dans tous les cas, la mesure doit être **rapide devant la durée de la transformation** (quelques secondes pour une réaction qui dure plusieurs minutes), et elle ne doit pas perturber le système.

2. Les facteurs cinétiques

Définition – Facteur cinétique

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui modifie la vitesse d'évolution d'un système chimique. Les principaux sont **la température** et **la concentration des réactifs** (en général, plus elles sont élevées, plus la transformation est rapide), ainsi que **la présence d'un catalyseur**.

C'est pour cela qu'on range les aliments au réfrigérateur (on ralentit les réactions de dégradation) et qu'on utilise une cocotte-minute (l'eau y bout vers 120 °C au lieu de 100 °C, la cuisson est plus rapide). À l'inverse, la **trempe** consiste à refroidir brutalement et à diluer un mélange pour bloquer son évolution : on agit sur les deux premiers facteurs à la fois.

Définition – Catalyseur, catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui **accélère** une transformation **sans être consommée** par celle-ci. Il n'apparaît donc **pas dans l'équation de la réaction** et il ne modifie **pas l'état final** du système : il permet seulement de l'atteindre plus vite. La **catalyse** est l'action d'un catalyseur. On distingue :

- la catalyse **homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (ex. : ions fer(III) Fe^{3+} dissous dans l'eau oxygénée) ;
- la catalyse **hétérogène** : le catalyseur est dans une autre phase, souvent un solide (ex. : fil de platine, pot catalytique d'une voiture) ;
- la catalyse **enzymatique** : le catalyseur est une **enzyme**, une protéine produite par les êtres vivants (ex. : la catalase présente dans le sang ou dans le navet).

Un catalyseur est souvent **sélectif** : il n'accélère qu'une réaction parmi plusieurs possibles.

Au labo – Mettre en évidence les facteurs cinétiques et la catalyse

Température et concentration. On mélange une solution de thiosulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Le soufre solide trouble peu à peu la solution ; on mesure la durée au bout de laquelle une croix tracée sous le bécher n'est plus visible. Cette

durée diminue quand on chauffe le mélange ou quand on augmente la concentration en thiosulfate.

Catalyse. L'eau oxygénée se décompose très lentement : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Dans trois tubes, on ajoute respectivement quelques gouttes de solution de chlorure de fer(III), un fil de platine, un morceau de navet. Un dégagement gazeux vif apparaît dans chaque tube (le dioxygène ravive une bûchette incandescente). En fin d'expérience, on retrouve le fil de platine intact et la couleur des ions fer(III) : le catalyseur n'a pas été consommé.

3. Vitesse volumique et temps de demi-réaction

Au cours d'une transformation, la concentration d'un réactif diminue et celle d'un produit augmente. La **vitesse** mesure à quel rythme : c'est la **dérivée** de la concentration par rapport au temps, c'est-à-dire, graphiquement, la **pente de la tangente** à la courbe.

Définition – Vitesses volumiques

À la date t , pour un réactif R et un produit P dans un volume V constant :

$$v_{\text{disp}}(\text{R})(t) = -\frac{d[\text{R}]}{dt} \quad v_{\text{app}}(\text{P})(t) = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

- $[\text{R}]$, $[\text{P}]$: concentrations en quantité de matière, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (unité SI : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) ;
- t : temps en secondes (s), parfois en minutes ;
- v : vitesse volumique en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Le signe « $-$ » rend la vitesse de disparition **positive**, car $[\text{R}]$ diminue ($\frac{d[\text{R}]}{dt} < 0$).

Définition – Temps de demi-réaction

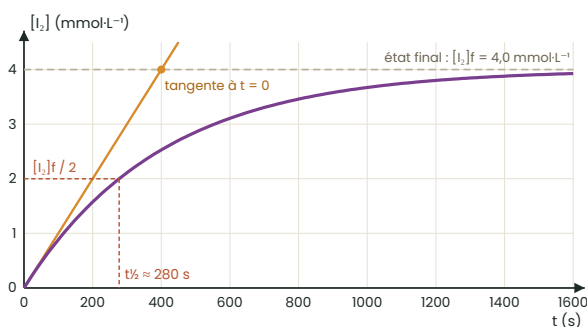
Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la **moitié de sa valeur finale** : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

Pour une transformation totale, c'est la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommée. Il donne un **ordre de grandeur** de la durée de la transformation : on considère qu'elle est pratiquement terminée au bout de quelques $t_{1/2}$.

Exemple résolu – Lire une vitesse et un temps de demi-réaction sur un graphique

On suit par spectrophotométrie la formation du diiode lors de la réaction

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, l'eau oxygénée étant le réactif limitant. On obtient la courbe ci-dessous.



Concentration du diiode formé au cours du temps. En orange :
tangente à $t = 0$.

1. Déterminer la vitesse volumique d'apparition du diiode à $t = 0$.
2. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Justifier.
3. Déterminer le temps de demi-réaction.

Solution

1. $v_{\text{app}}(\text{I}_2)(0)$ est la pente de la tangente à $t = 0$. Elle passe par les points $(0 \text{ s} ; 0)$ et $(400 \text{ s} ; 4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$:

$$v_{\text{app}}(\text{I}_2)(0) = \frac{4,0 \times 10^{-3} - 0}{400 - 0} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2. La pente des tangentes **diminue** au cours du temps : la vitesse diminue car les réactifs sont consommés, donc leur concentration (facteur cinétique) baisse. Elle devient nulle quand l'état final est atteint (palier).

3. La transformation est totale et $[\text{I}_2]_f = 4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On cherche la date à laquelle $[\text{I}_2] = \frac{[\text{I}_2]_f}{2} = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. On lit $t_{1/2} \approx 2,8 \times 10^2 \text{ s}$ (environ 5 minutes).

Remarque : une mole de I_2 se forme quand une mole de H_2O_2 et **deux** moles de I^- disparaissent : $v_{\text{disp}}(\text{H}_2\text{O}_2) = v_{\text{app}}(\text{I}_2)$ mais $v_{\text{disp}}(\text{I}^-) = 2 v_{\text{app}}(\text{I}_2)$. Précise toujours **de quelle espèce** tu parles.

4. La loi de vitesse d'ordre 1

L'expérience montre que, pour de nombreuses réactions, la vitesse de disparition d'un réactif est **proportionnelle** à sa concentration : deux fois plus de réactif, deux fois plus vite. On parle de loi de vitesse d'ordre 1.

Loi de vitesse d'ordre 1

Une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A si, à chaque instant :

$$v_{\text{disp}}(\text{A}) = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}]$$

- $v_{\text{disp}}(\text{A})$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $[\text{A}]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- k : **constante de vitesse**, en s^{-1} (ou min^{-1}). Elle ne dépend que de la **température** (et d'un éventuel catalyseur) : elle augmente avec la température.

Établir l'évolution de $[\text{A}]$ et l'expression de $t_{1/2}$ À SAVOIR ÉTABLIR

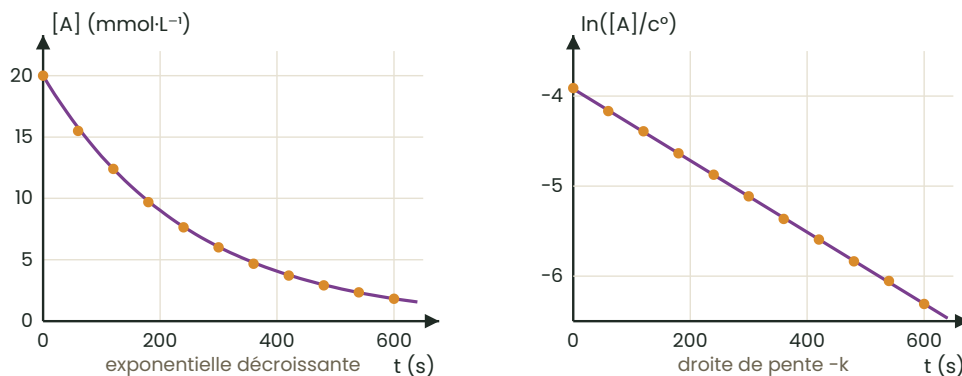
La relation s'écrit $\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k [\text{A}]$: c'est une équation différentielle du type $y' = ay$ avec $a = -k$ (cours de mathématiques). Ses solutions sont de la forme $[\text{A}](t) = C e^{-kt}$. À $t = 0$: $[\text{A}](0) = C = [\text{A}]_0$. D'où :

$$[\text{A}](t) = [\text{A}]_0 e^{-kt} \quad \text{et} \quad \ln\left(\frac{[\text{A}](t)}{c^\circ}\right) = \ln\left(\frac{[\text{A}]_0}{c^\circ}\right) - k t$$

avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration standard, qui rend l'argument du logarithme sans unité).

Si la réaction est totale, $x_f = x_{\text{max}}$ et à $t_{1/2}$ la moitié de A a disparu : $[\text{A}]_0 e^{-k t_{1/2}} = \frac{[\text{A}]_0}{2}$, soit $e^{-k t_{1/2}} = \frac{1}{2}$, donc $-k t_{1/2} = -\ln 2$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{: il ne dépend pas de la concentration initiale.}$$



Hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (mesures de la partie Python) : à gauche la concentration décroît exponentiellement, à droite $\ln([A]/c^\circ)$ est une fonction affine du temps.

Méthode – Tester si une réaction est d'ordre 1

À partir des mesures de $[A]$ au cours du temps, trois tests équivalents :

1. **Tracer $\ln([A]/c^\circ)$ en fonction de t** : on doit obtenir une **droite** de pente $-k$ (le test le plus utilisé).
2. **Tracer $v_{\text{disp}}(A)$ en fonction de $[A]$** (vitesses obtenues par les tangentes ou par le calcul) : on doit obtenir une **droite passant par l'origine**, de pente k .
3. **Mesurer des temps de demi-réaction successifs** (durée pour passer de $[A]_0$ à $[A]_0/2$, puis de $[A]_0/2$ à $[A]_0/4$...) : ils doivent être **égaux**.

Si le test échoue (courbe et non droite, demi-temps qui s'allongent...), la réaction **ne suit pas** une loi d'ordre 1.

Exemple résolu – Exploiter une loi d'ordre 1

À température fixée, la décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions fer(III) suit une loi d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 , de constante de vitesse $k = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On part de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer le temps de demi-réaction.
2. Calculer la concentration en eau oxygénée au bout de 10 min.
3. Au bout de combien de temps ne reste-t-il que 10 % de l'eau oxygénée initiale ?
4. Calculer la vitesse volumique de disparition de H_2O_2 à $t = 0$.

Solution

$$1. t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,2 \times 10^{-3}} = 5,8 \times 10^2 \text{ s, soit environ 9,6 min.}$$

$$2. \text{Attention aux unités : } t = 10 \text{ min} = 600 \text{ s. } [\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt} = 0,50 \times e^{-1,2 \times 10^{-3} \times 600} = 0,50 \times e^{-0,72} = 0,24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$3. \text{On cherche } t \text{ tel que } [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,10 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 : e^{-kt} = 0,10, \text{ donc } t = \frac{\ln 10}{k} = \frac{\ln 10}{1,2 \times 10^{-3}} = 1,9 \times 10^3 \text{ s (environ 32 min).}$$

$$4. v_{\text{disp}}(\text{H}_2\text{O}_2)(0) = k [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,2 \times 10^{-3} \times 0,50 = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

5. Ce qui se passe à l'échelle microscopique

L'équation de réaction ne dit rien de **comment** les molécules se transforment. En réalité, une réaction se déroule souvent en plusieurs étapes simples, qui se produisent lors de **chocs** entre entités.

Définitions – Mécanisme réactionnel

- Un **acte élémentaire** est une réaction qui se produit **en une seule étape** à l'échelle microscopique, lors d'un choc entre entités (ou par rupture d'une seule entité) : quelques liaisons se forment ou se rompent simultanément.
- Le **mécanisme réactionnel** est la suite des actes élémentaires qui modélise une transformation. La somme des actes élémentaires (en simplifiant les espèces qui apparaissent des deux côtés) redonne l'**équation de la réaction**.
- Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce **formée** dans une étape puis **consommée** dans une étape ultérieure. Elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction (souvent instable et de courte durée de vie : carbocation, ion...).

Définition – Flèche courbe

Une **flèche courbe** représente le **déplacement d'un doublet d'électrons** au cours d'un acte élémentaire. Elle part toujours d'un **doublet d'électrons** (doublet non liant ou liaison) situé sur un **site donneur** (souvent un atome portant une charge $-$ ou δ^-) et pointe vers un **site accepteur** (atome portant une charge $+$ ou δ^+ , ou atome qui va recevoir le doublet lors d'une rupture de liaison). Elle traduit la formation ou la rupture d'une liaison.

Exemple – Mécanisme de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

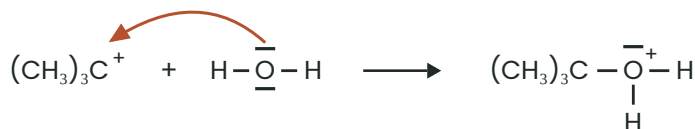
Équation de la réaction : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Le mécanisme comporte trois actes élémentaires (schéma ci-dessous) :

- Étape 1** : la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ est polarisée (Cl plus électronégatif que C) ; son doublet part entièrement sur l'atome de chlore. Il se forme un **carbocation** $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ et un ion chlorure.
- Étape 2** : un doublet non liant de l'oxygène de l'eau (site donneur) forme une liaison avec le carbone chargé $+$ (site accepteur).
- Étape 3** : une molécule d'eau capte un ion H^+ (transfert acide-base) ; le doublet de la liaison $\text{O}-\text{H}$ rompue revient sur l'oxygène.

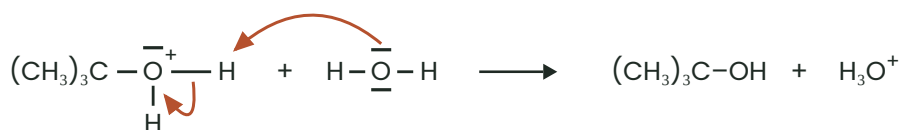
Étape 1 (lente)



Étape 2



Étape 3



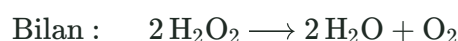
Chaque flèche courbe part d'un doublet d'électrons (liaison ou doublet non liant, représenté par un tiret) et pointe vers l'atome qui le reçoit.

Les intermédiaires réactionnels sont $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ et $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}_2^+$. En additionnant les trois étapes et en simplifiant, on retrouve bien l'équation de la réaction.

Propriété – Rôle du catalyseur dans le mécanisme

Un catalyseur **modifie le mécanisme** : il propose un autre chemin, fait d'étapes plus rapides. Il est **consommé dans une étape** puis **régénéré dans une étape ultérieure** : il est présent au départ et se retrouve intact à la fin.

Exemple : décomposition de l'eau oxygénée catalysée par les ions iodure.



I^- est le **catalyseur** (consommé à l'étape 1, régénéré à l'étape 2) ; IO^- est un **intermédiaire réactionnel** (formé à l'étape 1, consommé à l'étape 2).

Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

Un acte élémentaire se produit lors d'un choc entre entités, mais **tous les chocs ne sont pas efficaces** : il faut que les entités se rencontrent avec une **énergie suffisante** et une **bonne orientation**. On parle de **chocs efficaces**.

- **Concentration** : plus les entités réactives sont nombreuses par unité de volume, plus les chocs sont **fréquents**, donc plus il y a de chocs efficaces par seconde.
- **Température** : elle mesure l'agitation thermique. Quand elle augmente, les entités se déplacent plus vite : les chocs sont plus **fréquents** et surtout plus souvent **assez énergétiques** pour être efficaces.
- **Catalyseur** : il remplace le chemin réactionnel par un autre dont les étapes exigent moins d'énergie : une plus grande proportion de chocs est efficace.

2 Les pièges à éviter

Attention – Les erreurs classiques

- **Oublier le signe « - »** dans $v_{\text{disp}} = -\frac{d[\text{R}]}{dt}$. Une vitesse de disparition négative est le signe d'une erreur.
- **Croire que $t_{1/2}$ est la moitié de la durée totale.** Au bout de $t_{1/2}$, l'avancement vaut la moitié de sa valeur **finale** x_f ; il faut ensuite beaucoup plus que $t_{1/2}$ pour finir (pour l'ordre 1, il reste 25 % du réactif au bout de $2 t_{1/2}$, 12,5 % au bout de $3 t_{1/2}$).
- **Mélanger les unités de temps.** Si k est en s^{-1} , le produit kt n'est sans unité que si t est en secondes. Convertis avant de calculer e^{-kt} .
- **Penser qu'un catalyseur augmente la quantité de produit.** Il ne modifie ni l'état final ni le rendement : on obtient la même chose, plus vite.
- **Confondre catalyseur et intermédiaire réactionnel.** Le catalyseur est présent **au début et à la fin** (consommé puis régénéré) ; l'intermédiaire est absent au début et à la fin (formé puis consommé).

- **Faire partir une flèche courbe d'un atome ou vers un doublet.** Elle part toujours d'un **doublet d'électrons** (liaison ou doublet non liant) et va vers le site accepteur, jamais l'inverse. Un ion H^+ ne « porte » pas de flèche : c'est le doublet qui va vers lui.

3 Avec Python

On a suivi l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (noté A) par conductimétrie et on en a déduit $[A]$ au cours du temps. Le programme teste l'ordre 1 de deux façons : régression linéaire de $\ln([A]/c^\circ)$ en fonction de t , puis calcul des vitesses par **différences centrées** ($v_i \approx -\frac{[A]_{i+1}-[A]_{i-1}}{t_{i+1}-t_{i-1}}$) et test de la relation $v = k[A]$.

```
import numpy as np

# Mesures : hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane (noté A)
t = np.array([0, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600]) # en s
C = np.array([20.0, 15.5, 12.4, 9.70, 7.64, 6.02, 4.68, 3.72, 2.92, 2.35, 1.82])
C = C * 1e-3 # [A] en mol/L

# 1) Test de l'ordre 1 : ln[A] doit être une fonction affine de t
a, b = np.polyfit(t, np.log(C), 1) # ln[A] = a*t + b
k = -a
print(f"k = {k:.2e} s^-1 ; t1/2 = {np.log(2)/k:.0f} s")

# 2) Vitesse volumique de disparition par différences centrées
v = -(C[2:] - C[:-2]) / (t[2:] - t[:-2]) # en mol/L/s
Cm = C[1:-1] # [A] aux mêmes dates
for ti, ci, vi in zip(t[1:-1:2], Cm[:,2:], v[:,2:]): # un point sur deux
    print(f"t = {ti:3d} s    [A] = {ci:.2e}    v = {vi:.2e}    v/[A] = {vi/ci:.2e}")

# 3) Test de la relation v = k[A] : droite passant par l'origine ?
pente, ordo = np.polyfit(Cm, v, 1)
print(f"v = {pente:.2e} x [A] + ({ordo:.1e})")
```

Affichage obtenu :

```
k = 3.98e-03 s^-1 ; t1/2 = 174 s
t = 60 s    [A] = 1.55e-02    v = 6.33e-05    v/[A] = 4.09e-03
t = 180 s   [A] = 9.70e-03    v = 3.97e-05    v/[A] = 4.09e-03
t = 300 s   [A] = 6.02e-03    v = 2.47e-05    v/[A] = 4.10e-03
t = 420 s   [A] = 3.72e-03    v = 1.47e-05    v/[A] = 3.94e-03
t = 540 s   [A] = 2.35e-03    v = 9.17e-06    v/[A] = 3.90e-03
v = 4.05e-03 x [A] + (-1.9e-07)
```

Le rapport $v/[A]$ est pratiquement constant (entre $3,9 \times 10^{-3}$ et $4,1 \times 10^{-3} s^{-1}$: les écarts viennent des incertitudes de mesure) et la droite $v = f([A])$ passe pratiquement par l'origine ($-1,9 \times 10^{-7}$ est négligeable devant les vitesses mesurées) : la loi d'ordre 1 est validée, avec $k \approx 4,0 \times 10^{-3} s^{-1}$ et $t_{1/2} \approx 1,7 \times 10^2 s$. Avec matplotlib, `plt.plot(t, np.log(C), 'o')` affiche des points alignés (figure de la partie 4).

4 Exercices

Exercice 1 – Facteurs cinétiques ★

On réalise trois fois la réaction entre les ions thiosulfate et l'acide chlorhydrique (voir « Au labo »), avec le même volume d'acide de même concentration. On note Δt la durée au bout de laquelle la croix disparaît.

Expérience	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	Température ($^{\circ}\text{C}$)
A	0,10	20
B	0,050	20
C	0,10	40

1. Les durées mesurées sont, dans le désordre : 14 s, 52 s et 110 s. Attribuer chaque durée à une expérience en justifiant.
2. Quel facteur cinétique met-on en évidence en comparant A et B ? A et C ?
3. Pour arrêter la réaction à un instant donné, on verse le mélange dans un grand volume d'eau glacée. Comment s'appelle cette opération ? Sur quels facteurs agit-elle ?

Exercice 2 – Lire un mécanisme ★

a) À haute température, la réaction entre le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone suit le mécanisme : (1) $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$ puis (2) $\text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$.

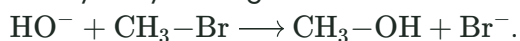
b) Dans la stratosphère, les atomes de chlore issus des CFC détruisent l'ozone :

(1) $\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ puis (2) $\text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$.

Pour chaque mécanisme : écrire l'équation de la réaction modélisée, puis identifier le ou les intermédiaires réactionnels et, s'il y en a un, le catalyseur. Pourquoi un seul atome de chlore peut-il détruire des milliers de molécules d'ozone ?

Exercice 3 – Flèches courbes ★★

L'ion hydroxyde réagit avec le bromométhane en un seul acte élémentaire :



Électronégativités : $\chi(\text{C}) = 2,55$; $\chi(\text{O}) = 3,44$; $\chi(\text{Br}) = 2,96$; $\chi(\text{H}) = 2,20$.

1. Donner le schéma de Lewis de l'ion hydroxyde.
2. Indiquer la polarisation de la liaison C--Br . En déduire le site accepteur du bromométhane.
3. Identifier le site donneur de doublet. Représenter les flèches courbes de l'acte élémentaire.
4. On double la concentration en ions hydroxyde, à température constante. Comment évolue la vitesse ? Interpréter à l'échelle microscopique.

Exercice 4 – Ordre 1 ou pas ? ★★

On a suivi deux réactions de disparition d'un réactif A, à température constante.

$t \text{ (min)}$	0	10	20	30	40	60
Réaction X : $[A] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,080	0,057	0,040	0,028	0,020	0,010
Réaction Y : $[A] \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,080	0,053	0,040	0,032	0,027	0,020

1. Pour chaque réaction, déterminer la durée nécessaire pour que $[A]$ passe de 0,080 à 0,040 mol · L⁻¹, puis de 0,040 à 0,020 mol · L⁻¹.
2. Laquelle de ces réactions suit une loi de vitesse d'ordre 1 ? Justifier.
3. Pour cette réaction, calculer la constante de vitesse k en min⁻¹ puis en s⁻¹.
4. Vérifier la valeur de $[A]$ à $t = 30 \text{ min}$ à l'aide de la loi de décroissance.
5. Calculer la vitesse volumique de disparition de A à $t = 0$, en mol · L⁻¹ · s⁻¹.

Exercice 5 – Type bac : décoloration d'un colorant alimentaire ★★★

Le bleu brillant (colorant alimentaire E133, noté B) est décoloré par les ions hypochlorite ClO⁻ de l'eau de Javel. Les produits de la réaction sont incolores. On mélange, à 25 °C, une solution de E133 et une solution d'eau de Javel, les ions hypochlorite étant introduits en **large excès**. On place aussitôt le mélange dans un spectrophotomètre réglé sur $\lambda = 630 \text{ nm}$.

Document 1 – Données. Seul le colorant absorbe à 630 nm, longueur d'onde de son maximum d'absorption. Coefficient d'absorption molaire de B à 630 nm : $\varepsilon = 1,30 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Largeur de la cuve : $\ell = 1,0 \text{ cm}$.

Document 2 – Mesures.

$t \text{ (s)}$	0	120	240	360	480	600	720
A	0,650	0,512	0,401	0,317	0,248	0,197	0,153
$\ln A$	-0,43	-0,67	-0,91	-1,15	-1,39	-1,62	-1,88

1. Justifier le choix de la spectrophotométrie pour suivre cette transformation, et celui de la longueur d'onde 630 nm.
2. Calculer la concentration initiale $[B]_0$ du colorant dans le mélange.
3. Déterminer graphiquement ou par interpolation le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
4. On suppose une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à B. Montrer que $\ln A$ est alors une fonction affine du temps. Vérifier l'hypothèse (document 2) et en déduire k .
5. Vérifier la cohérence entre k et la valeur de $t_{1/2}$ trouvée à la question 3.
6. Calculer la vitesse volumique initiale de disparition du colorant.
7. À 35 °C, $t_{1/2} = 1,5 \times 10^2 \text{ s}$. Calculer la nouvelle constante de vitesse ; interpréter.
8. Pourquoi introduit-on les ions hypochlorite en large excès ?

5 Teste-toi (QCM)

- 1 Un catalyseur :
- A. est consommé par la réaction
 - B. modifie l'état final du système
 - C. accélère la réaction sans être consommé
 - D. apparaît dans l'équation de la réaction
- 2 Une flèche courbe part :
- A. d'un site accepteur
 - B. d'un doublet d'électrons
 - C. d'un atome d'hydrogène
 - D. d'un atome chargé +
- 3 Ordre 1 avec $t_{1/2} = 10 \text{ min}$: au bout de 30 min, $[A]$ vaut :
- A. $[A]_0/3$
 - B. $[A]_0/6$
 - C. $[A]_0/8$
 - D. 0
- 4 Une réaction est d'ordre 1 par rapport à A si ce graphe est une droite :
- A. $[A]$ en fonction de t
 - B. $\ln([A]/c^\circ)$ en fonction de t
 - C. v_{disp} en fonction de t
 - D. $[A]$ en fonction de $\ln t$
- 5 Une élévation de température accélère une réaction car :
- A. la concentration des réactifs augmente
 - B. l'état final est modifié
 - C. le nombre d'entités augmente
 - D. plus de chocs, et plus souvent efficaces
- 6 Espèce formée dans une étape du mécanisme, puis consommée dans une étape suivante :
- A. un catalyseur
 - B. un intermédiaire réactionnel
 - C. un réactif
 - D. un produit

L'essentiel à retenir

- **Facteurs cinétiques** : température, concentration des réactifs, catalyseur.
- **Catalyseur** : accélère sans être consommé ; ne modifie pas l'état final.
- $v_{\text{disp}}(\text{R}) = -\frac{d[\text{R}]}{dt}$, $v_{\text{app}}(\text{P}) = \frac{d[\text{P}]}{dt}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$: pente de la tangente.
- $t_{1/2}$: durée pour que $x = x_f/2$.
- **Ordre 1** : $v_{\text{disp}}(\text{A}) = k[\text{A}]$ (k en s^{-1} , dépend de T) ; $[\text{A}] = [\text{A}]_0 e^{-kt}$; $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.
- Test de l'ordre 1 : $\ln([A]/c^\circ) = f(t)$ est une droite de pente $-k$.
- **Mécanisme** : suite d'actes élémentaires dont la somme donne l'équation.
- **Intermédiaire** : formé puis consommé ; **catalyseur** : consommé puis régénéré.
- **Flèche courbe** : d'un doublet (site donneur) vers un site accepteur.
- **Chocs** : plus fréquents si $[A]$ ou T augmente, plus souvent efficaces si T augmente.

6 Corrigés

Exercice 1

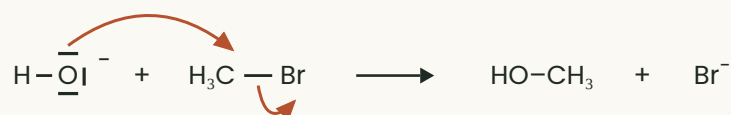
- La référence est A. B a une concentration en thiosulfate plus faible, donc la réaction y est plus lente : $\Delta t_B = 110$ s. C est à plus haute température, donc plus rapide : $\Delta t_C = 14$ s. Il reste $\Delta t_A = 52$ s.
- A et B ne diffèrent que par la concentration initiale d'un réactif : facteur **concentration**. A et C ne diffèrent que par la température : facteur **température**. (On ne fait varier qu'un paramètre à la fois.)
- C'est une **trempe**. Elle agit sur la **température** (refroidissement brutal) et sur la **concentration** des réactifs (dilution) : la réaction devient si lente qu'on la considère comme stoppée.

Exercice 2

- a)** Somme : $2\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$. On simplifie NO_3 et un NO_2 :
 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$. NO_3 est un intermédiaire réactionnel (formé en 1, consommé en 2). Pas de catalyseur : aucune espèce n'est consommée puis régénérée (NO_2 est un réactif : deux sont consommés, un seul est reformé).
- b)** Somme : $\text{Cl} + \text{O}_3 + \text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2 + \text{Cl} + \text{O}_2$, soit $\text{O}_3 + \text{O} \longrightarrow 2\text{O}_2$. ClO est l'intermédiaire réactionnel ; Cl est le catalyseur (consommé en 1, régénéré en 2). Comme il est régénéré à chaque cycle, un même atome de chlore peut recommencer le cycle un très grand nombre de fois : c'est pour cela que les CFC sont si dangereux pour la couche d'ozone.

Exercice 3

- L'oxygène porte trois doublets non liants, une liaison avec H et la charge $-$: $\text{H}-\overline{\text{O}}|^-$.
- $\chi(\text{Br}) > \chi(\text{C})$: la liaison est polarisée $\text{C}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$. Le carbone, déficitaire en électrons, est le **site accepteur**.
- Le site donneur est un doublet non liant de l'oxygène de HO^- (atome chargé $-$). Une flèche part de ce doublet vers le carbone (formation de la liaison $\text{C}-\text{O}$) ; une autre part de la liaison $\text{C}-\text{Br}$ vers le brome (rupture de la liaison, le doublet part avec Br qui devient Br^-) :



- La vitesse augmente (elle double, car il s'agit d'un acte élémentaire dont la fréquence est proportionnelle à $[\text{HO}^-]$) : les ions hydroxyde étant deux fois plus nombreux par unité de volume, les chocs avec les molécules de bromométhane sont plus fréquents, donc les chocs efficaces aussi.

Exercice 4

- X : de 0,080 à 0,040 en 20 min ; de 0,040 à 0,020 en 20 min (de 20 à 40 min). Y : de 0,080 à 0,040 en 20 min ; de 0,040 à 0,020 en 40 min (de 20 à 60 min).
- Pour X, les temps de demi-réaction successifs sont égaux : X est compatible avec une loi d'ordre 1. Pour Y, ils s'allongent : Y ne suit pas une loi d'ordre 1.
- $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{20} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; $k = \frac{\ln 2}{20 \times 60} = 5,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- $[\text{A}](30) = 0,080 \times e^{-(\ln 2/20) \times 30} = 0,080 \times 2^{-1,5} = 0,028 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est bien la valeur du tableau.

$$5. v_{\text{disp}}(0) = k [A]_0 = 5,78 \times 10^{-4} \times 0,080 = 4,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Exercice 5

1. Le colorant B est la seule espèce colorée et elle est consommée : l'absorbance, proportionnelle à [B] (loi de Beer-Lambert), diminue au cours de la réaction. On se place au maximum d'absorption (630 nm) pour avoir la meilleure sensibilité, et seul B y absorbe. La mesure est quasi instantanée, donc rapide devant la durée de la réaction.

$$2. [B]_0 = \frac{A_0}{\varepsilon \ell} = \frac{0,650}{1,30 \times 10^5 \times 1,0} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. La réaction est totale (les ions ClO^- sont en excès) : à $t_{1/2}$, $[B] = [B]_0/2$, donc $A = A_0/2 = 0,325$. Cette valeur est atteinte entre 240 s et 360 s ; par interpolation linéaire : $t_{1/2} \approx 240 + \frac{0,401 - 0,325}{0,401 - 0,317} \times 120 \approx 3,5 \times 10^2 \text{ s}$.

4. Pour l'ordre 1, $[B] = [B]_0 e^{-kt}$. Comme $A = \varepsilon \ell [B]$, on a $A = A_0 e^{-kt}$, donc $\ln A = \ln A_0 - kt$: fonction affine du temps, de pente $-k$. Dans le document 2, $\ln A$ diminue d'environ 0,24 (entre 0,23 et 0,26 selon les arrondis) tous les 120 s : les points sont alignés, l'hypothèse est validée. Pente : $\frac{-1,88 - (-0,43)}{720 - 0} = -2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, donc $k = 2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

$$5. \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,0 \times 10^{-3}} = 3,5 \times 10^2 \text{ s} : \text{cohérent avec la question 3.}$$

$$6. v_0 = k [B]_0 = 2,0 \times 10^{-3} \times 5,0 \times 10^{-6} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

7. $k' = \frac{\ln 2}{1,5 \times 10^2} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$: la constante de vitesse a plus que doublé. À plus haute température, l'agitation thermique est plus grande : les chocs entre entités sont plus fréquents et plus souvent efficaces (assez énergétiques).

8. Les ions ClO^- étant en large excès, leur concentration reste pratiquement constante pendant l'expérience : la vitesse ne dépend alors que de [B], ce qui permet d'étudier l'influence de cette seule concentration. De plus, cela garantit que B est le réactif limitant et que la décoloration est totale.

QCM

1. C (définition du catalyseur) · 2. B (la flèche représente le mouvement d'un doublet) · 3. C (30 min = $3 t_{1/2}$, la concentration est divisée par $2^3 = 8$) · 4. B ($\ln([A]/c^\circ) = \ln([A]_0/c^\circ) - kt$) · 5. D (les concentrations et le nombre d'entités ne changent pas avec la température, l'état final non plus) · 6. B.