

**Compétences visées:**

- Transformations lentes et rapides.
- Facteurs cinétiques : température, concentration des réactifs.
- Vitesse volumique de disparition d'un réactif et d'apparition d'un produit.
- Temps de demi-réaction.
- Loi de vitesse d'ordre 0, 1 et 2.
- Établir et résoudre une équation différentiel d'ordre 1.

Table des matières

I Réaction lente et réaction rapide	3
II Vitesse de disparition des réactifs et apparition des produits	3
A Disparition de réactifs	3
B Apparition de produits	4
C Temps de demi-vie d'un réactif	4
D Vitesse de réaction	6
III Équation empirique de la vitesse et facteur cinétique	7
A Influence de la température sur la vitesse	9
B Loi empirique d'Arrhenius	9
C Détermination expérimentale de l'énergie d'activation	9
IV Réaction d'ordre usuel et influence de la concentration	11
A Réaction d'ordre 0	11
B Réaction d'ordre 1	11
C Réaction d'ordre 2	12
D Bilan de comparaison entre les différents ordres	13

I Réaction lente et réaction rapide

Définition : Réaction lente et réaction rapide

Une **réaction lente** est une réaction chimique dont l'évolution est perceptible à l'échelle humaine (ex. : rouille du fer, fermentation).

Une **réaction rapide** est une réaction chimique dont l'évolution est quasi instantanée (ex. : explosion, précipitation).

Exemple

La rouille du fer est une réaction lente, tandis que la combustion du butane est une réaction rapide.

Propriété : Facteurs de vitesse

Lors d'une transformation chimique, la vitesse d'une réaction va varier selon la fréquence à laquelle les réactifs sont mis en contact les uns des autres. En effet, plus la probabilité de rencontre entre deux molécules de réactifs est grande, plus la réaction se fera rapidement.

Un facteur cinétique est un paramètre ajustable qui permet de modifier la vitesse de réaction.

Les trois principaux facteurs cinétiques à connaître sont :

- La température
- La concentration des réactifs
- L'utilisation d'un catalyseur

Influence de la concentration des réactifs : Lorsque l'on augmente la concentration des réactifs, on diminue l'écart moyen entre deux molécules dans le milieu. Là encore, si la distance qui sépare deux réactifs est plus courte, alors leur probabilité de rencontre est plus grande, et la vitesse de réaction augmente.

II Vitesse de disparition des réactifs et apparition des produits

A Disparition de réactifs

Définition : Vitesse volumique de disparition d'un réactif

La **vitesse volumique de disparition d'un réactif** v_d est définie comme la dérivée de sa concentration par rapport au temps, prise avec un signe négatif :

$$v_d = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{d[A]}{dt}$$

où $[A]$ est la concentration du réactif A .

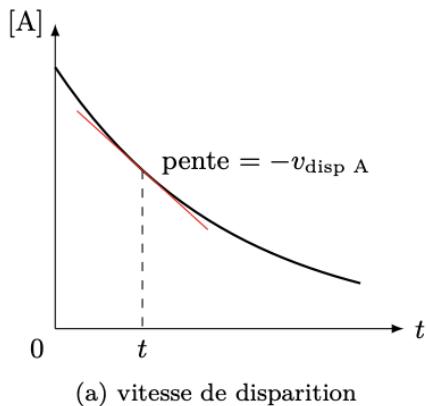
B Apparition de produits

Définition : Vitesse volumique d'apparition d'un produit

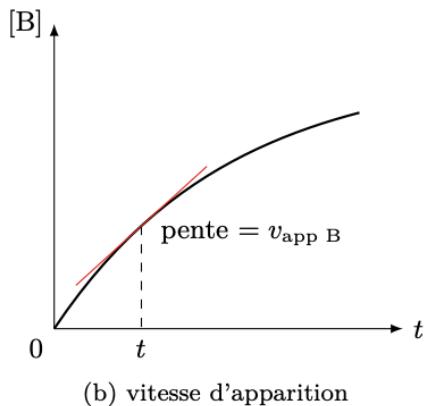
La **vitesse volumique d'apparition d'un produit** v_a est définie comme la dérivée de sa concentration par rapport au temps :

$$v_a = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{d[B]}{dt}$$

où $[B]$ est la concentration du produit B .



(a) vitesse de disparition



(b) vitesse d'apparition

FIGURE 1 – Représentation graphique des vitesses d'apparition et de disparition - *Nicolas Clatin*

Attention : Unité de la vitesse

v_a et v_b sont exprimés en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Combiné avec une formule physique, il faudra **convertir les L en m³**

C Temps de demi-vie d'un réactif

Définition : Temps de demi-vie

C'est la durée au bout de laquelle la quantité de réactif consommée est égale à la moitié de la quantité consommée lorsqu'on parvient à l'état d'équilibre.

Remarque

Si la réaction est totale, le temps de demi-vie du réactif est le temps au bout duquel sa quantité est divisée par 2.

☛ Méthode : Détermination graphique du temps de demi-vie

1. Chercher la valeur du palier (pour un temps très grand)
2. Prendre cette valeur et on la divise par deux.
3. Tracer une droite horizontale, $t_{1/2}$ correspond au temps correspondant à l'intersection entre la droite et la courbe.

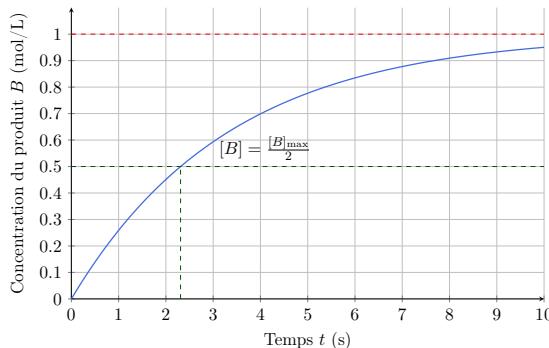


FIGURE 2 – Apparition d'un produit

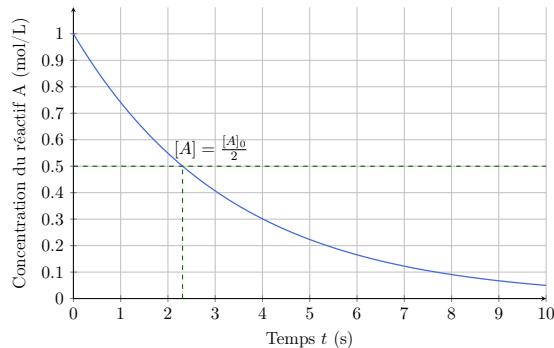


FIGURE 3 – Disparition d'un réactif



Exercice 1 Analyse cinétique d'une réaction (★ ★)

La concentration d'une espèce chimique (notée A) en fonction du temps est représentée ci-dessous.

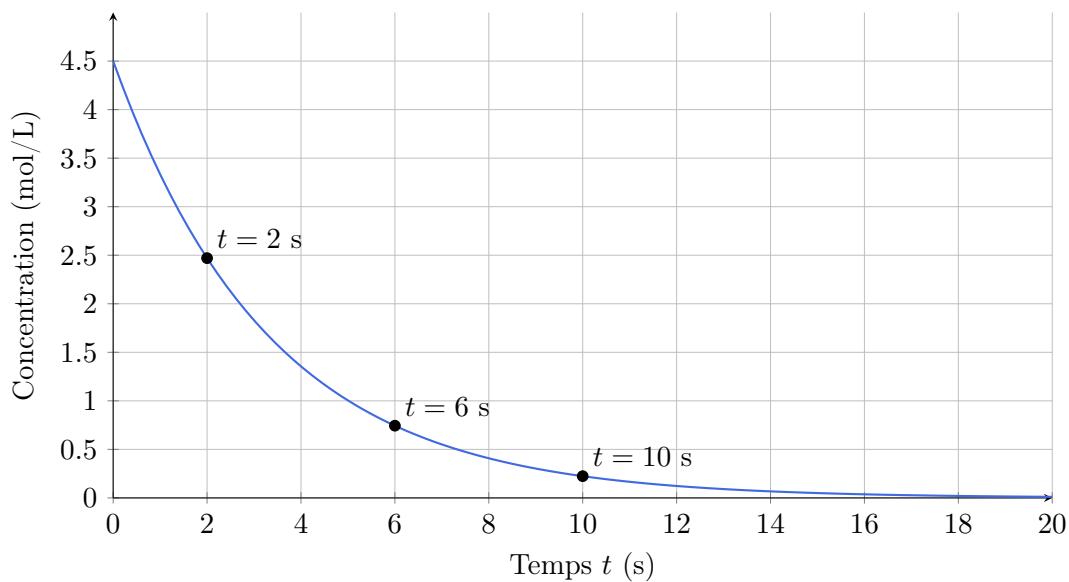


FIGURE 4 – Evolution de la concentration en fonction du temps

Q1 Ce graphique propose-t-il l'évolution de la concentration d'un réactif ou d'un produit ? Justifier.

Q2 La vitesse de réaction est donnée par $v = -\frac{d[A]}{dt}$.

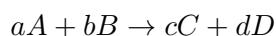
- Estimer graphiquement la pente de la tangente à la courbe pour $t = 2$ s, $t = 6$ s et $t = 10$ s.
- En déduire la vitesse de réaction v à ces instants.

Q3 Déterminer graphiquement le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de la réaction.

D Vitesse de réaction

♥ Formule : Vitesse de réaction

Afin de déterminer une vitesse unique, qui sera identique concernant la **disparition des réactifs** ou **l'apparition des produits**, nous devons prendre en compte les **coefficients stœchiométriques** :



la vitesse de réaction est donnée par :

$$v_{th} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

✍ Exercice 2 Calcul de vitesse de réaction (★)

On considère la réaction de décomposition suivante :



À l'instant initial, la vitesse de formation de NO vaut $3,0 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹·s⁻¹.

Q1 Calculer la vitesse spécifique de la réaction v à l'instant initial.

Q2 Calculer la vitesse de disparition de NOBr à l'instant initial ainsi que la vitesse d'apparition de Br₂.

III Équation empirique de la vitesse et facteur cinétique

Définition : Facteur cinétique

On appelle **facteur cinétique**, un paramètre qui influe sur la vitesse de la réaction. Les deux plus importants sont la **température** et la **concentration**.

Définition : Ordre d'une réaction

L'**ordre** d'une réaction par rapport à un réactif est l'exposant auquel sa concentration est élevée dans l'expression de la vitesse. Pour une réaction :

$$v_e = k[A]^m[B]^n$$

m est l'ordre par rapport à A , et n est l'ordre par rapport à B .

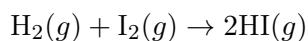
L'**ordre global** est $m + n$.

Remarque

La constante de vitesse est toujours positive et ne dépend que de la température. Son unité dépend de l'ordre global $m + n$.

Exercice 3 Réaction avec un ordre (★)

On étudie la réaction de formation de l'iodure d'hydrogène :



Des mesures expérimentales ont permis d'établir l'expression de la vitesse de réaction :

$$v_e = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

Q1 Quels sont les ordres partiels de la réaction par rapport à H_2 et I_2 ?

Q2 Quel est l'ordre global de la réaction ?

Q3 Quelle est l'unité de la constante de vitesse k ?

**Exercice 4****Autre réaction (★ ★)**

On considère une réaction d'équation-bilan de la forme :



Cette réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à A et d'ordre global 2. Sa constante de vitesse vaut :

$$k = 5,12 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Initialement, on mélange :

$$4,54 \times 10^{-2} \text{ mol de } A \quad \text{et} \quad 8,02 \times 10^{-2} \text{ mol de } B$$

dans 0,750 L de solvant.

Q1 Quels sont les ordres partiels de A et de B ?

Q2 Calculer la vitesse de réaction initiale.

Q3 Calculer la vitesse initiale de disparition de A .

Q4 Calculer la vitesse initiale de disparition de B .

Q5 Calculer la vitesse initiale d'apparition de P .

A Influence de la température sur la vitesse

❖ Propriété : Origine microscopique

La température est une grandeur physique mesurant l'**agitation moléculaire**. Elle s'exprime en Kelvin (K) dans le système international, ou bien en degré Celsius (°C). **Lorsque l'on augmente la température, on augmente l'agitation des molécules.** On augmente donc la probabilité de rencontre entre deux molécules réactifs : **la réaction chimique est accélérée.**



FIGURE 5 – phet.colorado

B Loi empirique d'Arrhenius

♥ Formule : Loi d'Arrhenius

La constante de vitesse k varie avec la température suivant la loi empirique suivante :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

R est une constante (constante des gaz parfaits) et T la température (en K).

💡 Remarque

E_a est l'**énergie d'activation** de la réaction. C'est une grandeur toujours positive, caractéristique de la réaction, son unité est le $J.mol^{-1}$.

C Détermination expérimentale de l'énergie d'activation

✍ Exercice 5 Problème ouvert (★ ★)

Soit une réaction pour laquelle la constante de vitesse vaut :

- $k_1 = 3,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $T_1 = 20^\circ\text{C}$,
- $k_2 = 8,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ à $T_2 = 50^\circ\text{C}$.

Q1 Peut-on affirmer que la réaction suit la loi d'Arrhenius ? Justifier.

Q2 Si la réaction suit la loi d'Arrhenius, calculer l'énergie d'activation E_a .

☰ Données

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Relation d'Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.
- $\ln(e^a) = a$
- $\frac{e^a}{e^b} = e^{a-b}$

🔧 Méthode : Détermination empirique de l'énergie d'activation

Il suffit de calculer deux valeurs de constantes de vitesse et de résoudre le système d'équation vu dans l'exercice précédent.

**Exercice 6 Décomposition de l'éthanal (★ ★)**

La réaction de décomposition de l'éthanal suit la loi d'Arrhenius. Son énergie d'activation vaut $Ea = 184 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Q1 Montrer que la vitesse de la réaction double entre 700 K et 716 K.

Q2 À quelle température la réaction est-elle 10 fois plus rapide qu'à 298 K ?

IV Réaction d'ordre usuel et influence de la concentration

On veut pouvoir déterminer comment varie la concentration d'un réactif au cours du temps. Pour cela, il va falloir égaler la vitesse théorique de la réaction (cf II.D) avec la vitesse empirique (cf III.A)

A Réaction d'ordre 0

♥ Formule : Réaction d'ordre 0

Pour une réaction d'ordre 0, les expériences montrent que la vitesse est indépendante de la concentration du réactif :

$$v_e = k$$

✎ Démonstration : Evolution de la concentration pour une réaction d'ordre 0

PropertyParams : Demi-vie de l'ordre 0

B Réaction d'ordre 1

♥ Formule : Réaction d'ordre 1

Pour une réaction d'ordre 1, les expériences montrent que la vitesse est proportionnelle à la concentration du réactif :

$$v_e = k[A]$$

✍ Démonstration : Evolution de la concentration pour une réaction d'ordre 0

✳ Propriété : Demi-vie de l'ordre 1

C Réaction d'ordre 2

♥ Formule : Réaction d'ordre 2

Pour une réaction d'ordre 2, les expériences montrent que la vitesse est proportionnelle au carré de la concentration du réactif :

$$v = k[A]^2$$

✍ Démonstration : Evolution de la concentration pour une réaction d'ordre 0

Propriété : Demi-vie de l'ordre 2

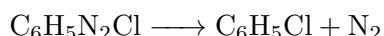
D Bilan de comparaison entre les différents ordres

Avantages selon l'ordre de la réaction	Inconvénients selon l'ordre de la réaction
<ul style="list-style-type: none"> Ordre 0 : <ul style="list-style-type: none"> Évolution linéaire simple : $[A](t) = [A]_0 - kt$ Exploitation graphique directe ($[A]$ en fonction du temps) Ordre 1 : <ul style="list-style-type: none"> Demi-vie constante : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ Facile à vérifier expérimentalement (droite en semi-log) Ordre 2 : <ul style="list-style-type: none"> Très sensible à la concentration initiale Permet d'étudier des mécanismes bimoléculaires 	<ul style="list-style-type: none"> Ordre 0 : <ul style="list-style-type: none"> Demi-vie dépendante de $[A]_0$: $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ Cinétique rarement observée sauf catalyse de surface Ordre 1 : <ul style="list-style-type: none"> Peu sensible à $[A]_0 \rightarrow$ difficile d'agir sur la vitesse globale Ordre 2 : <ul style="list-style-type: none"> Demi-vie très variable : $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ Exploitation graphique plus complexe ($1/[A]$ en fonction du temps)

TABLE 1 – Avantages et inconvénients des différents ordres de réaction chimique

Exercice 7 Azométhane (★ ★)

On étudie, à 48 °C, la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :



On constate que le réactif est à moitié décomposé au bout de 16,4 min, quelle que soit sa concentration initiale.

Q1 Déterminer l'ordre de la réaction et justifier la réponse.

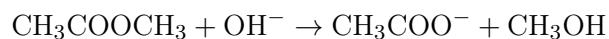
Q2 Calculer la constante de vitesse k et préciser son unité.

Q3 Déterminer le temps nécessaire pour que le réactif soit décomposé à 80 %.



Exercice 8 Soude et ester (★★★)

On introduit 0,01 mole de soude (OH^-) et 0,01 mole d'un ester soluble, l'acétate de méthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$), dans un litre d'eau à 27 °C. La réaction de saponification est la suivante :



Cette réaction est d'ordre global égal à 2. Après 2 heures, les $\frac{3}{4}$ de l'ester sont saponifiés.

Q1 Calculer la constante de vitesse k de la réaction à 27 °C.

Q2 Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à 27 °C.

Q3 Sachant que la vitesse de la réaction est multipliée par 4 lorsqu'on passe de 27 °C à 127 °C, calculer :

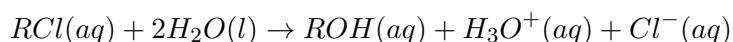
- Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ à 127 °C.
- L'énergie d'activation E_a de la réaction.

☰ Données

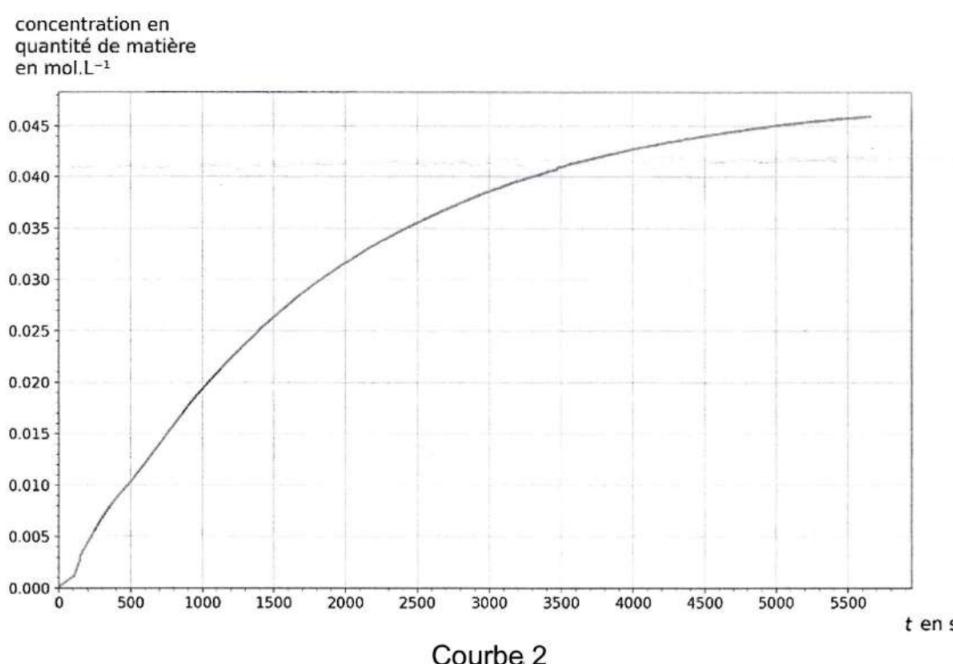
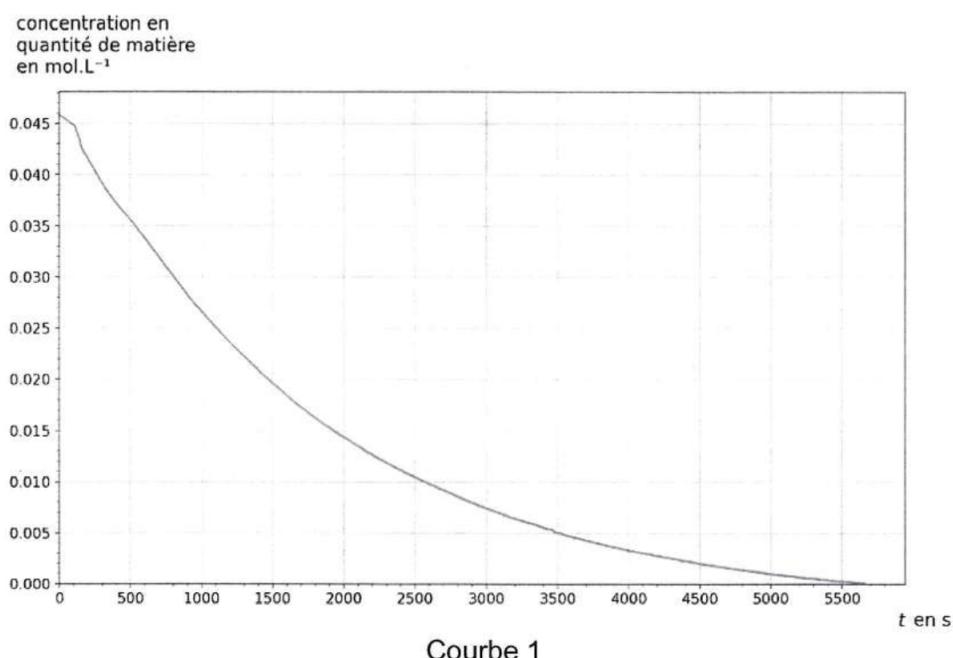
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Relation d'Arrhenius : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

**Exercice 9****Suivi cinétique - Bac Polynésie 2024 Sujet 2 (★ ★ ★)**

L'équation de réaction modélisant l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle est :



Les courbes représentant la concentration en quantité de matière en chlorure de tertiobutyle $[RCl]$ et la concentration en quantité de matière en ions oxonium $[H_3O^+]$ en fonction du temps sont données ci dessous :



Q1 Associer en justifiant votre choix, chaque courbe à chacune des espèces chimiques RCl et H_3O^+ .

Q2 A l'aide d'une des courbes, montrer que l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle est totale.

Q3 Définir le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ d'une transformation chimique.

Q4 Estimer graphiquement sa valeur à l'aide d'une des deux courbes.

Q5 Donner l'expression de la vitesse volumique de disparition v_{RCl} du chlorure de tertiobutyle.

Q6 Indiquer qualitativement comment évolue la vitesse volumique de disparition du chlorure de tertiobutyle v_{RCl} au cours du temps en justifiant votre réponse.

Si la cinétique de la transformation est d'ordre 1, alors la vitesse volumique de disparition du chrlorure de tertiobutyle peut également s'écrire :

$$v_{RCl} = k[RCl]$$

Dans laquelle k est une constante positive.

Q7 Donner l'allure de la courbe représentant la vitesse volumique de disparition du tertiobutyle en fonction de la concentration en chlorure de tertiobutyle $[RCl]$ en sachant que la réaction suit une loi d'ordre 1.

Q8 Etablir l'expression de l'équation différentielle du premier ordre vérifiée par $[RCl]$.

Q9 Résoudre cette équation.

Pour linéariser l'expression de la solution, on utilise la fonction logarithme népérien. La courbe représentant le logarithme népérien de la concentration en chlorure de tertiobutyle $\ln([RCL])$ en fonction du temps t est donnée en figure 3.

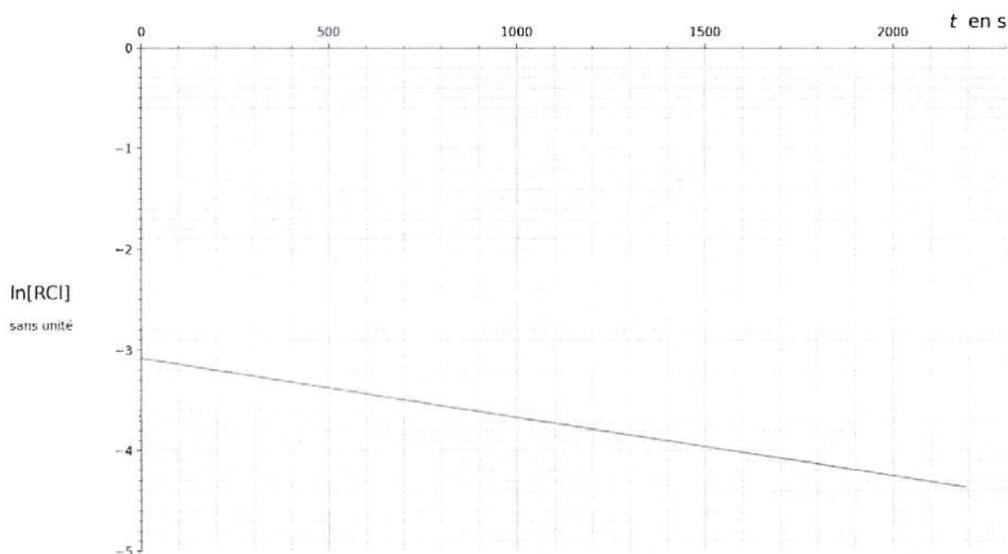


Figure 3. Représentation graphique des variations du logarithme népérien de la concentration en chlorure de tertiobutyle $\ln[RCl]$ en fonction du temps t .

Q10 Calculer la valeur du coefficient directeur noté a de la droite obtenue.

Q11 Sachant que la valeur de k dans l'expression de la vitesse volumique de disparition du chlorure de tertiobutyle correspond à l'inverse de la pente, calculer la valeur du temps de demi-vie $t_{1/2}$. Comparer le avec le temps trouvé à la question 4.