Cinétique chimique

Fiche méthode

(Physique-chimie Tle spécialité · Constitution et transformations de la matière · Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique)

La démarche pour toute étude cinétique

1. Je choisis le suivi : couleur → spectrophotométrie, ions → conductimétrie, H_3O^+ → pH-métrie, gaz → pression ou volume ; sinon prélèvements, trempe et titrage.

2. Je convertis la grandeur mesurée en concentration et je fixe l'état final.

3. Je calcule les vitesses : taux de variation (moyenne) ou tangente (à une date), en $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$.

4. Je lis $t_{1/2}$ à la moitié de l'état final et je teste l'ordre 1.

5. J'interprète : facteur cinétique, catalyseur, chocs, mécanisme.

Le réflexe — Un catalyseur change la durée d'une transformation, jamais son état final ; la température et les concentrations agissent sur sa vitesse.

Cas 1 · Choisir un suivi

Réflexe — qu'est-ce qui change : une couleur, des ions, l'acidité, un gaz ?

Exemple. Estérification de l'acide butanoïque par l'éthanol : aucune espèce colorée, aucun gaz, presque pas d'ions.

Aucune grandeur physique simple ne varie nettement : on fait des **prélèvements** à différentes dates.

Chacun subit une **trempe** dans l'eau glacée, puis on titre l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium.

Attention — une transformation rapide ne se suit pas : elle est finie avant la première mesure.

Cas 2 · Calculer une vitesse

Réflexe — $v = |\Delta[X]| \div \Delta t$, puis division par les nombres stœchiométriques.

Exemple. 2 A → P : [P] passe de 2,4 à 4,2 $mmol{\cdot}L^{-1}$ entre 30 s et 90 s. Vitesses moyennes ?

$v_{app}(P) = (4{,}2 - 2{,}4) \div 60 = 0{,}030\ mmol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1} = \mathbf{3{,}0 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}}$.

A disparaît deux fois plus vite : $\mathbf{6{,}0 \times 10^{-5}\ mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}}$.

Attention — convertir les mmol en mol et les minutes en secondes si l'unité l'exige.

Cas 3 · Lire un temps de demi-réaction

Réflexe — valeur finale ÷ 2, puis lecture de la date.

Exemple. L'absorbance d'un produit coloré croît de 0 à sa valeur finale 0,84 ; elle vaut 0,42 à t = 3,5 min.

A est proportionnelle à la concentration du produit : la moitié de l'état final est atteinte quand $A = 0{,}84 \div 2 = 0{,}42$.

Le temps de demi-réaction vaut **3,5 min**.

Attention — transformation non totale : moitié de x_f, jamais de x_{max}.

Cas 4 · Utiliser une loi d'ordre 1

Réflexe — $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k}$ et $[A](t) = [A]_0\, e^{-kt}$.

Exemple. k = 1,2 × 10⁻³ s⁻¹ et $[A]_0$ = 5,0 × 10⁻² mol·L⁻¹. Calculer $t_{1/2}$, puis [A] au bout de 20 min.

$t_{1/2}$ vaut 0,693 ÷ (1,2 × 10⁻³) ≈ **578 s**, soit 9,6 min.

20 min = 1 200 s : [A] = 5,0 × 10⁻² × $e^{-1{,}44}$ ≈ **1,2 × 10⁻² mol·L⁻¹**.

Attention — pour prouver l'ordre 1 : v ÷ [A] constant, $t_{1/2}$ constant ou ln [A] affine.

Cas 5 · Facteur cinétique ou catalyseur ?

Réflexe — je compare deux expériences qui ne diffèrent que par un paramètre.

Exemple. Temps de demi-réaction d'une même transformation : A, à 20 °C : 12 min ; B, à 40 °C : 3 min ; C, à 20 °C avec des ions Cu^{2+} : 2 min, ions Cu^{2+} retrouvés en même quantité à la fin.

A et B : la **température** est un facteur cinétique.

A et C : Cu^{2+} accélère et se retrouve intact : **catalyseur**, en catalyse homogène ; l'état final est le même.

Attention — un catalyseur ne change ni l'avancement final ni le rendement.

Cas 6 · Lire un mécanisme

Réflexe — formé puis consommé : intermédiaire ; consommé puis régénéré : catalyseur.

Exemple. Mécanisme : A + C → AC, puis AC + B → AB + C.

Somme : A + B + C + AC → AC + AB + C, soit **A + B → AB**.

AC est un **intermédiaire** ; C est le **catalyseur**.

Attention — une flèche courbe part d'un doublet et va vers un site pauvre en électrons.

Les pièges

- Oublier le signe « − » : une vitesse de disparition est positive alors que d[A]/dt est négatif.
- Confondre vitesse moyenne (corde) et vitesse à une date (tangente).
- Prendre $t_{1/2}$ pour la moitié de la durée de la transformation.
- Conclure à l'ordre 1 parce que [A] décroît.
- Croire qu'un catalyseur augmente l'avancement final ou le rendement.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).