

Cinétique chimique

COURS • C14 • TERMINALE

Spécialité de terminale, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	1
Exemples résolus	6
Méthodes et pièges	7
Vers le PASS	7
Exercices	7
Corrigés	9

Ce que tu dois savoir faire

- Distinguer une transformation lente d'une transformation rapide et citer des exemples de chacune.
- Choisir une méthode de suivi temporel d'une transformation (spectrophotométrie, conductimétrie, pression, volume de gaz, titrage après trempe).
- Identifier les facteurs cinétiques (température, concentration, surface de contact, catalyseur) et interpréter leur effet à l'échelle microscopique.
- Définir et calculer une vitesse volumique de disparition d'un réactif ou d'apparition d'un produit, notamment comme pente d'une tangente.
- Relier entre elles les vitesses des différentes espèces grâce aux coefficients stœchiométriques.
- Définir et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- Identifier une loi de vitesse d'ordre 1, établir et exploiter l'expression $[A](t) = [A]_0 \exp(-kt)$ et la relation $t_{1/2} = \ln 2 / k$.
- Reconnaître un catalyseur, distinguer catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.
- Décrire un mécanisme réactionnel : actes élémentaires, intermédiaires réactionnels, flèches courbes représentant les mouvements de doublets d'électrons.

Cours

1. Transformations lentes et transformations rapides

La **cinétique chimique** étudie l'évolution temporelle des systèmes chimiques : à quelle vitesse les réactifs disparaissent, à quelle vitesse les produits apparaissent, et ce qui gouverne cette vitesse. Elle complète la thermodynamique, qui dit seulement vers quel état final le système évolue.

Une transformation est dite **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès la mise en contact des réactifs, c'est-à-dire en une durée inférieure à celle que l'œil ou l'instrument de mesure peut distinguer (moins d'une seconde environ). Exemples : les réactions acide-base en solution aqueuse, la précipitation du chlorure d'argent $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$, la combustion explosive.

Une transformation est dite **lente** lorsque son évolution peut être suivie à l'œil ou par une mesure, sur des durées allant de quelques secondes à plusieurs jours. Exemples : l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (la solution brunit progressivement), la réaction des ions permanganate avec l'acide oxalique, l'hydrolyse d'un ester, la formation de la rouille.

Certaines transformations sont si lentes qu'elles ne semblent pas se produire : on parle de **système cinétiquement inerte**. Un mélange de dihydrogène et de dioxygène à température ambiante, sans étincelle, n'évolue pas de façon mesurable, bien que la réaction soit très favorable.

Suivre une transformation lente. On mesure au cours du temps une grandeur physique liée à la composition du système :

- l'**absorbance** A d'une espèce colorée, reliée à sa concentration par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \times \ell \times c$ (ϵ coefficient d'absorption molaire, ℓ longueur de solution traversée) ;
- la **conductivité** σ , si des ions apparaissent ou disparaissent (loi de Kohlrausch) ;
- la **pression** ou le **volume** d'un gaz formé (loi des gaz parfaits $pV = nRT$) ;
- la composition d'un prélèvement par **titrage**, après une **trempe** : on refroidit brutalement le prélèvement ou on le dilue dans de l'eau glacée pour figer sa composition le temps du titrage ;
- la présence des espèces par **chromatographie sur couche mince**, de façon qualitative.

Une méthode physique (absorbance, conductivité, pression) est préférée lorsqu'elle est possible : elle est continue et ne perturbe pas le système.

2. Les facteurs cinétiques

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui modifie la vitesse d'une transformation.

Interprétation microscopique. Pour réagir, les entités doivent se rencontrer (**chocs**) et le choc doit être **efficace** : assez énergétique et bien orienté pour rompre et former des liaisons. Tout ce qui augmente le nombre de chocs efficaces par unité de temps et de volume accélère la réaction.

- **La température.** Plus elle est élevée, plus l'agitation thermique est grande : les chocs sont plus fréquents et surtout une plus grande proportion d'entre eux est efficace. En général, la vitesse augmente nettement avec la température. Applications : cuisson à l'autocuiseur (eau à environ 120 °C), conservation des aliments au réfrigérateur ou au congélateur, trempe d'un prélèvement pour stopper une réaction.
- **La concentration des réactifs.** Plus les réactifs sont concentrés, plus les chocs sont fréquents : la vitesse augmente en général avec la concentration. C'est pourquoi la vitesse d'une réaction diminue au cours du temps : les réactifs s'épuisent.
- **La surface de contact** entre réactifs, lorsqu'un réactif est solide : un solide divisé (poudre) réagit plus vite qu'un bloc, car la réaction n'a lieu qu'à l'interface. La farine en suspension dans l'air peut brûler de façon explosive.
- **Le solvant et la lumière** peuvent aussi intervenir (réactions photochimiques).
- **Le catalyseur** (paragraphe 6).

3. Vitesses volumiques de disparition et d'apparition

On considère une transformation en solution, à volume V constant. La **vitesse volumique de disparition** d'un réactif R est :

$$v_{\text{disp}}(\text{R}) = - d[\text{R}]/dt$$

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P est :

$$v_{\text{app}}(\text{P}) = d[\text{P}]/dt$$

Elles s'expriment en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (ou $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$). Le signe moins rend la vitesse de disparition positive, puisque [R] diminue.

Lecture graphique. À un instant t, la vitesse est la **pente de la tangente** à la courbe $[\text{P}] = f(t)$ (ou l'opposé de la pente pour $[\text{R}] = f(t)$) au point d'abscisse t. On trace la tangente, on choisit deux points éloignés sur elle, et on calcule $\Delta[\text{P}]/\Delta t$. La **vitesse moyenne** entre deux instants, $\Delta[\text{P}]/\Delta t$ sur la courbe elle-même, est une autre grandeur, moins précise.

Lien avec l'avancement et la stœchiométrie. Pour $a \text{ A} + b \text{ B} \rightarrow c \text{ C} + d \text{ D}$ en solution de volume V, $[\text{C}] = [\text{C}]_0 + c x/V$ et $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - a x/V$. On en déduit :

$$(1/a) v_{\text{disp}}(\text{A}) = (1/b) v_{\text{disp}}(\text{B}) = (1/c) v_{\text{app}}(\text{C}) = (1/d) v_{\text{app}}(\text{D}) = (1/V) dx/dt$$

Exemple : pour $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$, si N_2O_5 disparaît à $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, NO_2 apparaît deux fois plus vite ($6,0 \times 10^{-5}$) et O_2 deux fois moins vite ($1,5 \times 10^{-5}$).

Évolution au cours du temps. En général, la courbe $[\text{P}] = f(t)$ est de plus en plus plate : la vitesse est maximale au début et diminue, car les concentrations des réactifs diminuent.

4. Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = x_f / 2$. Pour une transformation totale, c'est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant.

Détermination graphique. Sur la courbe $[\text{P}] = f(t)$, on repère la valeur finale $[\text{P}]_f$ (asymptote), on calcule $[\text{P}]_f / 2$, et on lit l'abscisse correspondante. Sur la courbe d'un réactif limitant, on lit l'instant où sa concentration vaut la moitié de sa valeur initiale.

Intérêt. $t_{1/2}$ donne l'ordre de grandeur de la durée de la transformation : on considère généralement qu'elle est pratiquement achevée au bout de quelques $t_{1/2}$ (après 5 $t_{1/2}$, pour une loi d'ordre 1, il reste environ 3 % du réactif). Il permet aussi de choisir la méthode de suivi : la durée d'une mesure doit être très petite devant $t_{1/2}$.

5. Loi de vitesse d'ordre 1

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

$$v_{\text{disp}}(\text{A}) = k \times [\text{A}]$$

La constante k est la **constante de vitesse** ; elle s'exprime en s^{-1} (ou min^{-1} , h^{-1}). Elle dépend de la température et de la présence d'un catalyseur, pas des concentrations.

Expression de [A](t). La définition donne $-d[\text{A}]/dt = k [\text{A}]$, soit $d[\text{A}]/dt = -k [\text{A}]$. C'est une équation différentielle du type $y' = -k y$, dont les solutions sont $y = C \exp(-kt)$. Avec la condition initiale $[\text{A}](0) = [\text{A}]_0$:

$$[\text{A}](t) = [\text{A}]_0 \times \exp(-kt)$$

La concentration décroît **exponentiellement**. En prenant le logarithme népérien : $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$. Le graphe de $\ln[\text{A}]$ en fonction de t est une **droite de pente -k**.

Temps de demi-réaction. À $t = t_{1/2}$, $[A] = [A]_0 / 2$, donc $\exp(-k t_{1/2}) = 1/2$, soit $k t_{1/2} = \ln 2$:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \approx 0,693 / k$$

Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2}$ **ne dépend pas de la concentration initiale**. Après n temps de demi-réaction, $[A] = [A]_0 / 2^n$.

Reconnaître une loi d'ordre 1. Trois tests équivalents :

- $\ln[A] = f(t)$ est une droite (pente $-k$) ;
- $v_{\text{disp}}(A) = f([A])$ est une droite passant par l'origine (pente k) ;
- $t_{1/2}$ est le même quelle que soit la concentration initiale, ou encore la concentration est divisée par le même facteur sur des intervalles de temps égaux.

Lorsqu'une grandeur mesurée est proportionnelle à $[A]$ (absorbance de A, par exemple), on peut tester directement $\ln A = f(t)$.

Dégénérescence de l'ordre. Lorsqu'une réaction fait intervenir plusieurs réactifs, on place souvent tous les réactifs sauf un en **large excès** : leurs concentrations restent quasi constantes, et la vitesse ne dépend plus que de celle du réactif en défaut. On observe alors souvent un ordre 1 apparent par rapport à ce réactif.

Tester une loi d'ordre 1

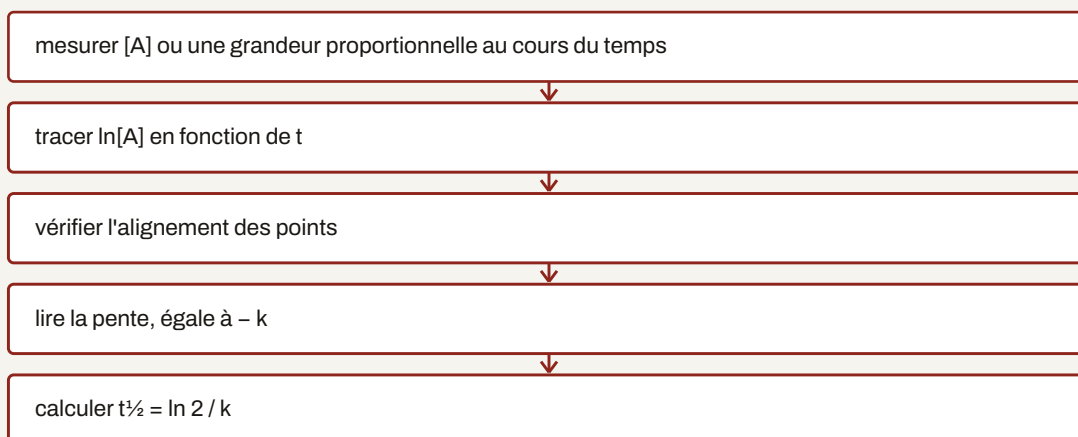


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

6. Catalyse

Un **catalyseur** est une espèce qui **accélère** une transformation sans figurer dans l'équation de la réaction : il est consommé lors d'une étape puis **régénéré** lors d'une autre. Il ne modifie **pas l'état final** du système (même composition finale, même constante d'équilibre) ; il permet seulement de l'atteindre plus vite. Une petite quantité suffit.

Un catalyseur agit en proposant un **autre mécanisme réactionnel**, formé d'étapes plus faciles.

- **Catalyse homogène** : catalyseur et réactifs sont dans la même phase. Exemple : les ions Fe^{3+} en solution pour la dismutation du peroxyde d'hydrogène $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$.
- **Catalyse hétérogène** : le catalyseur est dans une autre phase, en général un solide sur lequel les réactifs se fixent. Exemples : un fil de platine plongé dans l'eau oxygénée, le pot catalytique d'une

voiture (platine, palladium, rhodium). La surface du solide compte : on l'utilise finement divisé.

- **Catalyse enzymatique** : le catalyseur est une **enzyme**, protéine qui agit sur un substrat précis au niveau de son site actif. Exemple : la catalase, présente dans de nombreuses cellules, dismute le peroxyde d'hydrogène bien plus vite que les ions Fe^{3+} .

Un catalyseur peut être **sélectif** : quand plusieurs réactions sont possibles à partir des mêmes réactifs, il peut en accélérer une seule et orienter ainsi la production. Une enzyme est très sélective.

Les trois catalyses

homogène : même phase (Fe^{3+} en solution)

hétérogène : phase différente (platine solide)

enzymatique : enzyme spécifique (catalase)

Repères complémentaires, sans séquence causale

7. Mécanisme réactionnel

L'équation d'une réaction est un **bilan** : elle ne décrit pas ce qui se passe à l'échelle des entités. En réalité, la transformation se déroule souvent en plusieurs étapes.

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 la transformation d'une seule entité). Il fait intervenir très peu d'entités, en général une ou deux.

Un **mécanisme réactionnel** est la suite des actes élémentaires qui rend compte de la transformation. La **somme** des actes élémentaires, après simplification, redonne l'équation bilan.

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce **formée** lors d'un acte élémentaire puis **consommée** lors d'un acte suivant. Il n'apparaît pas dans le bilan et sa durée de vie est souvent brève. À l'inverse, un **catalyseur** est **consommé** d'abord puis **régénéré** ensuite.

Exemple : la dismutation de H_2O_2 catalysée par les ions iodure. Étape 1 : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ Étape 2 : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$ Somme : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. L'ion IO^- est un intermédiaire réactionnel ; l'ion I^- est le catalyseur.

Flèches courbes. Au cours d'un acte élémentaire, des liaisons se rompent et se forment par déplacement de **doublets d'électrons**. On représente chaque déplacement par une **flèche courbe** qui part d'un **site donneur** de doublet (doublet non liant d'un atome, ou doublet d'une liaison) et pointe vers un **site accepteur** (atome déficitaire en électrons, souvent porteur d'une charge partielle positive due à une liaison polarisée).

Exemple : action de l'ion hydroxyde sur le bromométhane, $\text{CH}_3\text{Br} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$, en un acte élémentaire. La liaison C-Br est polarisée (le brome est plus électronégatif que le carbone) : le carbone porte une charge partielle positive, c'est un site accepteur. Une première flèche courbe part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- et pointe vers le carbone : une liaison C-O se forme. Une seconde flèche part du doublet de la liaison C-Br et pointe vers l'atome de brome : la liaison se rompt et le brome part avec le doublet, sous forme de Br^- . La charge est conservée : -1 à gauche, -1 à droite.

Interprétation des facteurs cinétiques. Le mécanisme éclaire les facteurs cinétiques : augmenter la concentration multiplie les chocs de chaque acte élémentaire ; élever la température rend plus de chocs efficaces ; un catalyseur remplace un acte difficile par plusieurs actes plus faciles.

Exemples résolus

Exemple 1 : suivi spectrophotométrique et vitesse

On étudie $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et les ions iodure et les ions H^+ en large excès. Le diiode, seule espèce colorée, est suivi par spectrophotométrie, ce qui donne :

t (min)	0	2	4	6	8	10	15	20	30
$[\text{I}_2] (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	1,65	2,75	3,49	3,99	4,32	4,75	4,91	4,99

a) Quelle est la valeur finale de $[\text{I}_2]$? b) Déterminer $t_{1/2}$. c) La tangente à l'origine passe par le point (2,0 min ; $2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). Calculer $v_{\text{app}}(\text{I}_2)$ à $t = 0$, puis $v_{\text{disp}}(\text{I}^-)$ au même instant.

Résolution. a) H_2O_2 est le réactif limitant (les autres sont en excès) et donne une mole de I_2 par mole : $[\text{I}_2]_{\text{f}} = 5,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur vers laquelle tendent les mesures. b) On cherche l'instant où $[\text{I}_2] = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$: entre 2 et 4 min. Interpolation : $2 + 2 \times (2,5 - 1,65)/(2,75 - 1,65) \approx 3,5 \text{ min}$. $t_{1/2} \approx 3,5 \text{ min}$. c) $v_{\text{app}}(\text{I}_2)(0) = (2,0 - 0)/(2,0 - 0) = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. D'après la stœchiométrie, $v_{\text{disp}}(\text{I}^-) = 2 \times v_{\text{app}}(\text{I}_2) = 2,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Exemple 2 : vérifier une loi d'ordre 1

La décomposition $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ est suivie à température constante :

t (s)	0	600	1 200	1 800	2 400
$[\text{N}_2\text{O}_5] (\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	20,0	14,8	11,0	8,1	6,0

a) Montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 (vitesse $v = -d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt$). b) Calculer k et $t_{1/2}$.

Résolution. a) On calcule $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ (concentration en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) : 3,00 ; 2,69 ; 2,40 ; 2,09 ; 1,79. Les écarts successifs valent 0,31 ; 0,29 ; 0,31 ; 0,30 pour des intervalles égaux de 600 s : les points sont alignés, $\ln[\text{N}_2\text{O}_5]$ décroît linéairement. **La loi est d'ordre 1.** b) Pente : $(1,79 - 3,00)/2 400 \approx -5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, donc $k = 5,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 5,0 \times 10^{-4} \approx 1,4 \times 10^3 \text{ s}$, soit environ 23 min. Vérification : à 1 200 s, $[\text{N}_2\text{O}_5] = 11,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ est un peu au-dessus de 10,0, cohérent avec $t_{1/2}$ légèrement supérieur à 1 200 s.

Exemple 3 : analyser un mécanisme

La dismutation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les ions fer(III) suit le mécanisme : Étape 1 : $2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+$ Étape 2 : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ a) Écrire le bilan. b) Identifier le catalyseur et l'intermédiaire. c) De quel type de catalyse s'agit-il ?

Résolution. a) On additionne et on simplifie les espèces présentes des deux côtés (2Fe^{3+} , 2Fe^{2+} , 2H^+) : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. Les charges sont conservées dans chaque étape : $+6 = +4 + 2$ pour l'étape 1, $+4 + 2 = +6$ pour l'étape 2. b) Fe^{3+} est consommé à l'étape 1 et régénéré à l'étape 2 : c'est le **catalyseur**. Fe^{2+}

est formé à l'étape 1 et consommé à l'étape 2 : c'est l'**intermédiaire réactionnel**. (Les ions H^+ , formés puis consommés, n'apparaissent pas non plus dans le bilan.) c) Fe^{3+} et H_2O_2 sont tous deux en solution aqueuse : **catalyse homogène**.

Méthodes et pièges

- Méthode type pour une vitesse à un instant : trace la tangente, prends deux points éloignés sur la tangente (pas sur la courbe), calcule la pente et donne l'unité.
- N'oublie pas le signe moins dans la vitesse de disparition : une vitesse est positive.
- Divise par les coefficients stœchiométriques pour comparer les vitesses de deux espèces.
- $t_{1/2}$ se lit à la moitié de la valeur FINALE de $[P]$, pas à la moitié de la dernière valeur du tableau si la réaction n'est pas terminée.
- Pour tester l'ordre 1, trace $\ln[A]$ en fonction de t , pas $[A]$ en fonction de t : une courbe décroissante ne prouve rien.
- Ne confonds pas k (en s^{-1}) et $t_{1/2}$ (en s) : $t_{1/2} = \ln 2 / k$, la relation n'est valable que pour l'ordre 1.
- Un catalyseur ne change pas l'état final ni le rendement d'un équilibre : il fait gagner du temps.
- Intermédiaire : formé puis consommé. Catalyseur : consommé puis régénéré. Les deux sont absents du bilan.
- Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou de liaison) et va vers un atome ou une liaison, jamais d'un atome nu vers un doublet.
- Vérifie la conservation des éléments et des charges dans chaque acte élémentaire.

Vers le PASS

En PASS, la cinétique sert d'abord à comprendre les enzymes : vitesse initiale, saturation du site actif, constante de Michaelis et inhibition sont étudiées en biochimie, et la notion de catalyseur sélectif devient celle d'enzyme spécifique d'un substrat. En chimie générale, tu étudieras les ordres 0, 1 et 2, la loi d'Arrhenius qui chiffre l'effet de la température par une énergie d'activation, et l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme. La loi d'ordre 1 et la demi-vie se retrouvent aussi en pharmacologie (élimination d'un médicament, demi-vie plasmatique) et en physique (décroissance radioactive). Les QCM demandent souvent de passer de k à $t_{1/2}$, de reconnaître un ordre sur un graphe et d'identifier catalyseur et intermédiaire dans un mécanisme.

Suite en PASS : Cinétique chimique et méthodes expérimentales

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Classe ces transformations en lentes ou rapides : a) $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$; b) formation de la rouille sur un clou ; c) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$; d) décoloration progressive d'une solution de permanganate par l'acide oxalique ; e) hydrolyse d'un ester à température ambiante.
2. Explique, à l'aide des chocs efficaces, chacune de ces observations : a) le lait se conserve plus longtemps au réfrigérateur ; b) on plonge un prélèvement dans l'eau glacée avant de le titrer ; c) la poudre de zinc réagit plus vite avec l'acide chlorhydrique qu'une plaque de zinc de même masse.

3. Pour la réaction $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$, la vitesse de disparition de N_2O_5 vaut $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à un instant donné. Calcule à cet instant les vitesses d'apparition de NO_2 et de O_2 .
4. Une réaction d'ordre 1 a pour constante de vitesse $k = 2,3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. a) Calcule $t_{1/2}$. b) Quelle fraction du réactif reste-t-il au bout de $3 t_{1/2}$? c) Ce résultat dépend-il de la concentration initiale ?
5. On propose le mécanisme suivant : $\text{O}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ puis $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$. a) Écris le bilan. b) Identifie le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel.

Niveau 2 : type bac

6. On suit la décoloration du cristal violet (noté CV^+) par les ions hydroxyde en large excès, par spectrophotométrie à une longueur d'onde où seul CV^+ absorbe :

t (min)	0	2	4	6	8	10
A	0,800	0,590	0,435	0,321	0,237	0,175

- a) Justifie que A est proportionnelle à $[\text{CV}^+]$. b) Montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à CV^+ . c) Calcule k. d) Calcule $t_{1/2}$. e) À quel instant l'absorbance vaut-elle 0,050 ?
7. On suit la concentration d'un produit P. La tangente à la courbe $[\text{P}] = f(t)$ à $t = 0$ passe par (0 ; 0) et (5,0 min ; $4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$). La tangente à $t = 10 \text{ min}$ passe par (0 ; $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) et (20 min ; $6,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).
 - a) Calcule $v_{\text{app}}(\text{P})$ à $t = 0$ et à $t = 10 \text{ min}$. b) Interprète l'évolution. c) La valeur finale est $[\text{P}]_{\text{f}} = 6,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on lit $[\text{P}] = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $t = 4,2 \text{ min}$: que vaut $t_{1/2}$?
8. Une réaction d'ordre 1 a un temps de demi-réaction de 40 min à 20°C et de 20 min à 30°C .
 - a) Calcule k à chaque température. b) Établis l'expression de la durée t_{90} nécessaire pour consommer 90 % du réactif, puis calcule-la à 20°C et à 30°C . c) Quel facteur cinétique est mis en évidence ?
9. On réalise la dismutation de 100 mL de peroxyde d'hydrogène à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. On recueille le dioxygène ; volume molaire des gaz $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - a) Calcule le volume maximal de dioxygène. b) Quel volume de dioxygène définit $t_{1/2}$? c) Quand on a recueilli 90 mL de dioxygène, quelle est la concentration restante en H_2O_2 ? d) On compare trois catalyseurs : des ions Fe^{3+} , un fil de platine, un morceau de navet (catalase). Nomme le type de catalyse de chacun.

Niveau 3 : vers le PASS

10. Après injection, la concentration plasmatique d'une molécule décroît selon une loi d'ordre 1, avec $C_0 = 8,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et une demi-vie de 4,0 h.
 - a) Calcule k en h^{-1} . b) Calcule la concentration au bout de 10 h. c) Au bout de combien de temps la concentration passe-t-elle sous $1,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$?
11. La réaction $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$ se déroule en deux actes élémentaires : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$ (lent), puis $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ (rapide).
 - a) Vérifie que la somme redonne le bilan. b) Identifie l'intermédiaire réactionnel. c) Décris les flèches courbes de chaque étape. d) On admet que la vitesse globale est imposée par l'étape lente : de quelle concentration dépend-elle ? Quel ordre attend-on ?

12. On mesure la vitesse initiale de disparition d'un réactif A pour plusieurs concentrations initiales :

$[A]_0$ (mol·L ⁻¹)	0,020	0,050	0,100
v_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$

a) Montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport à A. b) Calcule k et $t_{1/2}$. c) Pour une autre réaction, on mesure $t_{1/2} = 50$ s avec $[B]_0 = 0,10$ mol·L⁻¹ et $t_{1/2} = 100$ s avec $[B]_0 = 0,05$ mol·L⁻¹. Cette réaction peut-elle être d'ordre 1 ? Justifie.

13. L'hydrolyse du saccharose, saccharose + eau → glucose + fructose, catalysée par les ions H⁺, suit une loi d'ordre 1 par rapport au saccharose avec $k = 3,6 \times 10^{-3}$ min⁻¹ dans les conditions de l'expérience.

a) Calcule $t_{1/2}$. b) Quel pourcentage du saccharose est hydrolysé au bout de 8,0 h ? c) On double la concentration en ions H⁺ ; on constate que k double. Que devient $t_{1/2}$? La quantité finale de glucose est-elle modifiée ? d) Que ferait une enzyme (l'invertase) à la place des ions H⁺ ?

Corrigés

1. a) **Rapide** (réaction acide-base). b) **Lente** (plusieurs jours). c) **Rapide** (précipitation instantanée). d) **Lente** (décoloration suivie à l'œil). e) **Lente**.

2. a) À basse température, l'agitation thermique est plus faible : moins de chocs, et une plus faible proportion de chocs efficaces ; les réactions de dégradation sont **ralenties**.

b) La trempe abaisse brutalement la température (et dilue) : la réaction devient très lente et la composition est **figée** pendant le titrage. c) La réaction a lieu à la surface du solide : la poudre offre une **surface de contact** bien plus grande, donc davantage de chocs entre H₃O⁺ et le zinc par unité de temps.

3. $(1/2) v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5) = (1/4) v_{\text{app}}(\text{NO}_2) = v_{\text{app}}(\text{O}_2)$.

$v_{\text{app}}(\text{NO}_2) = 2 \times 3,0 \times 10^{-5} = 6,0 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹·s⁻¹ ; $v_{\text{app}}(\text{O}_2) = 3,0 \times 10^{-5} / 2 = 1,5 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹·s⁻¹.

4. a) $t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / 2,3 \times 10^{-3} \approx 3,0 \times 10^2$ s (environ 5 min).

b) Après 3 $t_{1/2}$: $[A] = [A]_0 / 2^3 = [A]_0 / 8$, soit 12,5 %. c) **Non** : pour l'ordre 1, $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$.

5. a) Somme : $\text{O}_3 + \text{Cl} + \text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2 + \text{Cl} + \text{O}_2$; après simplification, $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$.

b) Cl est consommé puis régénéré : **catalyseur**. ClO est formé puis consommé : **intermédiaire réactionnel**.

6. a) Loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon \times \ell \times [\text{CV}^+]$; seul CV⁺ absorbe, ε et ℓ sont constants : A est **proportionnelle** à $[\text{CV}^+]$.

b) Rapports successifs sur des intervalles de 2 min : $0,590/0,800 = 0,738$; $0,435/0,590 = 0,737$; $0,321/0,435 = 0,738$; $0,237/0,321 = 0,738$; $0,175/0,237 = 0,738$. Le facteur est constant : $A = A_0 \exp(-kt)$, donc $\ln A$ décroît linéairement. **Ordre 1**. c) $\exp(-2k) = 0,738$, donc $k = -\ln(0,738)/2 = 0,304/2 \approx 0,152$ min⁻¹. d) $t_{1/2} = 0,693 / 0,152 \approx 4,6$ min. e) $0,050 = 0,800 \exp(-kt)$, donc $t = \ln(0,800/0,050)/k = \ln 16 / 0,152 = 2,77/0,152 \approx 18$ min.

7. a) À $t = 0$: $v = 4,0/5,0 = 0,80$ mmol·L⁻¹·min⁻¹. À $t = 10$ min : $v = (6,2 - 2,2)/(20 - 0) = 0,20$ mmol·L⁻¹·min⁻¹.

b) La vitesse diminue car les réactifs sont consommés : leurs concentrations, facteur cinétique, baissent. c) $[P]_f / 2 = 3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, atteint à $t = 4,2 \text{ min}$: $t_{1/2} = 4,2 \text{ min}$.

8. a) $k = \ln 2 / t_{1/2}$: à 20°C , $k = 0,693/40 \approx 1,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; à 30°C , $k = 0,693/20 \approx 3,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

b) Consommer 90 % : $[A] = 0,10 [A]_0$, donc $\exp(-k t_{90}) = 0,10$ et $t_{90} = \ln 10 / k$. À 20°C : $2,303/0,01733 \approx 1,3 \times 10^2 \text{ min}$; à 30°C : $\approx 66 \text{ min}$. c) La température : une hausse de 10°C double ici la constante de vitesse.

9. a) $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,100 \times 0,100 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_{\text{max}}(\text{O}_2) = n_0/2 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$; $V_{\text{max}} = 5,00 \times 10^{-3} \times 24,0 = 0,120 \text{ L} = 120 \text{ mL}$.

b) $t_{1/2}$ correspond à $x = x_{\text{max}}/2$: $V(\text{O}_2) = 60 \text{ mL}$. c) $n(\text{O}_2) = 0,090/24,0 = 3,75 \times 10^{-3} \text{ mol}$; H_2O_2 consommé : $2 \times 3,75 \times 10^{-3} = 7,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$; restant : $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ dans $0,100 \text{ L}$, soit $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d) Fe^{3+} : homogène ; platine : hétérogène ; navet (catalase) : enzymatique.

10. a) $k = \ln 2 / 4,0 \approx 0,17 \text{ h}^{-1}$ (0,173).

b) $10 \text{ h} = 2,5 t_{1/2}$: $C = 8,0 \times 2^{-2,5} = 8,0 \times 0,177 \approx 1,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. c) $8,0 / 1,0 = 8 = 2^3$: il faut 3 $t_{1/2}$, soit 12 h.

11. a) Somme : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^- + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$; après simplification, on retrouve $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$.

b) Le carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ est formé puis consommé : intermédiaire réactionnel. c) Étape 1 : une flèche part du doublet de la liaison C-Br et pointe vers Br, plus électronégatif ; la liaison se rompt, Br part avec le doublet (Br^-) et le carbone devient déficitaire (C^+). Étape 2 : une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de HO^- et pointe vers le carbone chargé positivement ; la liaison C-O se forme.

d) L'étape lente ne fait intervenir que $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$: la vitesse dépend de $[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ seulement, avec une loi attendue d'ordre 1 par rapport à ce réactif (et indépendante de $[\text{HO}^-]$).

12. a) $v_0/[A]_0 = 4,0 \times 10^{-4}/0,020 = 2,0 \times 10^{-2}$; $1,0 \times 10^{-3}/0,050 = 2,0 \times 10^{-2}$; $2,0 \times 10^{-3}/0,100 = 2,0 \times 10^{-2}$. Le rapport est constant : v_0 est proportionnelle à $[A]_0$, ordre 1.

b) $k = 2,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $t_{1/2} = 0,693 / 2,0 \times 10^{-2} \approx 35 \text{ s}$. c) Pour une loi d'ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale. Ici $t_{1/2}$ double quand $[B]_0$ est divisée par deux : ce n'est pas un ordre 1.

13. a) $t_{1/2} = 0,693 / 3,6 \times 10^{-3} \approx 1,9 \times 10^2 \text{ min}$ (environ 3 h 13 min).

b) $8,0 \text{ h} = 480 \text{ min}$; fraction restante $\exp(-3,6 \times 10^{-3} \times 480) = \exp(-1,73) \approx 0,18$; hydrolysé : environ 82 %.

c) k double, donc $t_{1/2}$ est divisé par deux : $t_{1/2} \approx 96 \text{ min}$. Le catalyseur ne modifie pas l'état final : la quantité finale de glucose est inchangée. d) L'invertase est un catalyseur enzymatique, spécifique du saccharose : elle accélère l'hydrolyse, en général beaucoup plus que les ions H^+ , sans changer l'état final.