

**A** Changement de couleur



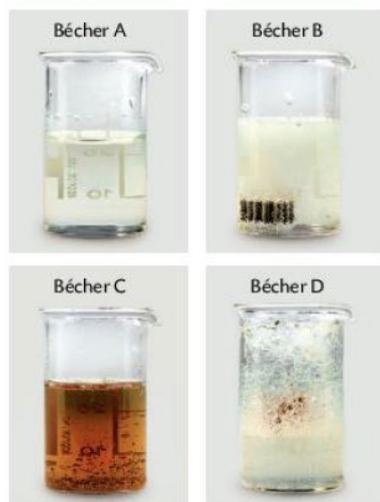
> Le changement de couleur de la crevette lors de sa cuisson est dû à une réaction lente de décomposition d'une protéine laissant apparaître l'astaxanthine qui lui donne sa couleur rosée.

**B** Synthèse chlorophyllienne



> La synthèse chlorophyllienne est un exemple de réaction photochimique : la lumière est un facteur cinétique.

**C** Décomposition de l'eau oxygénée



> Eau oxygénée : (A) seule ; (B) en présence de platine ; (C) en présence d'ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  ; (D) en présence de foie, source de catalase.

# 1 Les facteurs cinétiques

- La durée d'évolution des systèmes chimiques est variable. La **cinétique chimique** est l'étude du déroulement temporel des réactions chimiques.
- Dans une première approche, on considère qu'une **réaction est rapide** lorsqu'elle semble achevée dès que les réactifs entrent en contact, et qu'une **réaction est lente** lorsqu'elle dure de quelques secondes à plusieurs dizaines de minutes.

Lorsqu'une évolution d'un système est possible, mais ne peut être appréciée même après plusieurs jours, la réaction qui s'y déroule est **infiniment lente**.

**Exemple** : Du point de vue du chimiste, les réactions biochimiques sont lentes (photographie **A**).

- En pratique, l'étude de l'évolution d'un système peut nécessiter l'utilisation d'un capteur (voir paragraphe 2.c.). Ce choix conditionne le classement, d'un point de vue cinétique, de la réaction qui s'y déroule.
- Divers paramètres agissent sur la rapidité d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique : ces paramètres constituent **les facteurs cinétiques** de la réaction (photographie **B**).

## a. Influence de la température

En général, l'évolution d'un système chimique est d'autant **plus rapide** que sa **température est élevée**.

**Exemple** : La cuisson des aliments s'accompagne de réactions chimiques qui sont d'autant plus rapides que la température de cuisson est élevée. Inversement, la congélation permet de ralentir les réactions de dégradation des aliments.

- La **trempe** désigne le refroidissement brutal que l'on fait subir à un système chimique. Si le refroidissement est assez rapide, le système n'évolue plus et conserve la composition qu'il avait juste avant le refroidissement.

## b. Influence de la concentration des réactifs

L'évolution d'un système chimique, dont les réactifs sont en solution, est d'autant **plus rapide** que les **concentrations des réactifs sont élevées**.

**Exemple** : Un mélange réactionnel peut être dilué pour en ralentir l'évolution.

## c. La catalyse

Un **catalyseur** est une espèce qui accélère une réaction chimique. Au cours de la transformation, il est consommé puis régénéré, sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.

**Exemple** : Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  se décompose (photographies **C**) selon une réaction d'équation :



Cette réaction est très lente : il n'est pas possible d'observer un dégagement de dioxygène dans le bécher A. En revanche, un dégagement intense se produit en présence de catalyseurs.

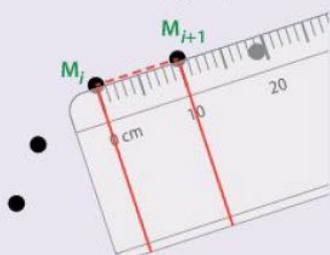
- Lorsque le catalyseur et tous les réactifs sont dans la même phase, la catalyse est dite **homogène** ; elle est **hétérogène** dans le cas contraire. La catalyse est **enzymatique** si le catalyseur est une enzyme.

## 2 La vitesse d'évolution d'un système

### INFO

Dans un référentiel donné, la valeur  $v_i$  de la vitesse du système dans la position  $M_i$  est assimilée à la valeur de la vitesse moyenne du système entre deux positions très proches  $M_i$  et  $M_{i+1}$  :

$$v_i = \frac{M_i M_{i+1}}{t_{i+1} - t_i}$$



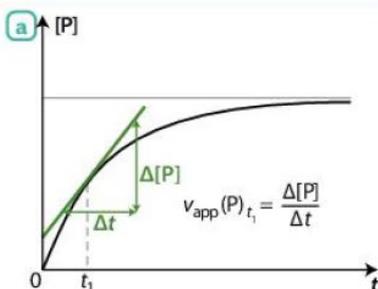
### Point maths

Le taux de variation d'une fonction

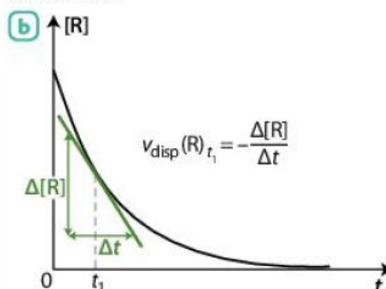
$$f(x) \text{ s'écrit } \tau(h) = \frac{f(a+h) - f(a)}{h}$$

Lorsque  $h$  tend vers zéro,  $\tau(h)$  tend vers le nombre dérivé de  $f$  en  $a$ , noté  $f'(a)$ .

### D Vitesse et coefficient directeur de la tangente à la courbe



> Le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $\frac{\Delta[P]}{\Delta t}$  à l'instant  $t_1$  est égal à la vitesse d'apparition du produit P à cet instant.



> Le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $\frac{\Delta[R]}{\Delta t}$  à l'instant  $t_1$  est égal à l'opposé de la vitesse de disparition du réactif R à cet instant.

### a. Vitesses volumiques

• La vitesse volumique d'apparition d'un produit P, dans un volume constant, se définit de façon analogue à la vitesse de déplacement d'un système en physique (INFO).

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P à l'instant  $t_i$  est assimilée au taux de variation de sa concentration [P] entre les instants proches  $t_i$  et  $t_{i+1}$  :

$$v_{\text{app}}(\text{P})_{t_i} = \frac{[\text{P}]_{t_{i+1}} - [\text{P}]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = \frac{[\text{P}]_{t_{i+1}} - [\text{P}]_{t_i}}{\Delta t}$$

• Lorsque l'intervalle de temps  $\Delta t$  tend vers zéro, le taux de variation de la concentration [P] tend vers le nombre dérivé de [P] à l'instant considéré (Point maths).

La **vitesse volumique d'apparition** d'un produit P est égale à la dérivée par rapport au temps (ou dérivée temporelle) de sa concentration :

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

À l'instant  $t$ , la vitesse est aussi égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe donnant l'évolution temporelle de [P].

• On définit également la vitesse de disparition d'un réactif R dans un volume constant. Afin que cette vitesse soit une grandeur positive, on la définit comme l'opposé du taux de variation de la concentration [R].

La **vitesse volumique de disparition** d'un réactif R à l'instant  $t_i$  est assimilée au taux de variation de sa concentration [R] entre les instants proches  $t_i$  et  $t_{i+1}$  :

$$v_{\text{disp}}(\text{R})_{t_i} = -\frac{[\text{R}]_{t_{i+1}} - [\text{R}]_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = -\frac{[\text{R}]_{t_{i+1}} - [\text{R}]_{t_i}}{\Delta t}$$

Elle est aussi égale à l'opposé de la dérivée temporelle de [R] :

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

À l'instant  $t$ , cette vitesse est aussi égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe donnant l'évolution temporelle de [R].

• La vitesse d'apparition d'un produit (schéma D a) ou de disparition d'un réactif (schéma D b) peut être déterminée graphiquement.

• La vitesse d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif possède une unité. Par exemple, si les concentrations sont exprimées en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et le temps en seconde, alors les vitesses s'expriment en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### b. Temps de demi-réaction

• Le **temps de demi-réaction**  $t_{1/2}$  d'un système est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.

• On admet qu'un système, siège d'une réaction chimique, cesse d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques  $t_{1/2}$ . Sa connaissance permet donc d'évaluer la durée de la réaction.

• On peut aussi déterminer  $t_{1/2}$  à partir de l'évolution de la concentration d'un produit P au cours du temps : lorsque  $t = t_{1/2}$  alors  $[\text{P}] = \frac{[\text{P}]_{\text{max}}}{2}$ .

Loi de vitesse  
d'ordre 1

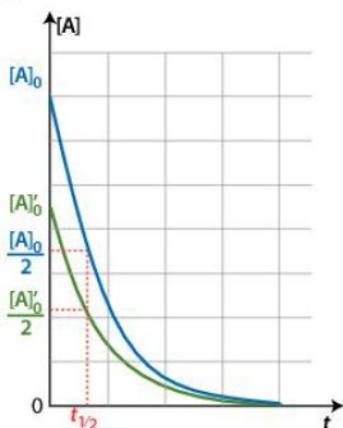
VIDÉO DE COURS

## INFO

Il existe une relation de proportionnalité entre les coefficients  $k_1$  et  $k_2$ . Ces deux coefficients peuvent parfois être égaux.

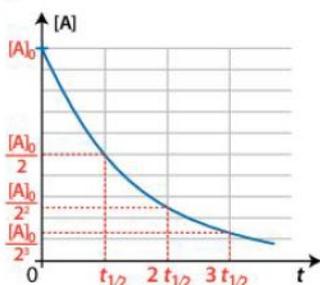
## E Ordre 1 et temps de demi-réaction

a



Si une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A,  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$ .

b



Au cours d'une réaction qui suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au réactif A, la concentration  $[A]$  du réactif limitant est divisée par  $2^n$  pour une durée écoulée égale à  $n \times t_{1/2}$  car elle obéit à une loi exponentielle du type  $[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$ .

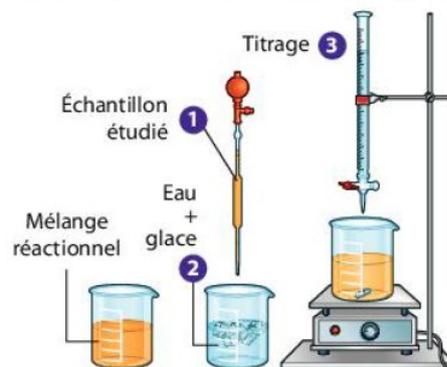
## c. Méthode de suivi cinétique

Le **suivi cinétique** d'une réaction consiste à déterminer expérimentalement la relation existant entre la quantité (ou la concentration) d'un réactif ou d'un produit et le temps  $t$ .

Ce suivi peut se faire :

- à partir de la **mesure d'une grandeur physique** (absorbance, conductivité, pression, volume, etc.) grâce à un capteur ;
- par **titrages successifs** de l'une des espèces, à intervalles de temps réguliers :

- 1 Prélèvement d'un échantillon du mélange réactionnel.
- 2 Réalisation d'une trempée avec dilution pour stopper la réaction.
- 3 Détermination de la concentration d'une des espèces chimiques présentes par tirage.



## 3 La loi de vitesse d'ordre 1

## a. Définition

Soit une réaction d'équation :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$ .

On dit que cette réaction est **d'ordre 1** par rapport au réactif A si, lorsque le réactif B est en large excès, les vitesses volumiques de disparition des réactifs ou d'apparition des produits sont proportionnelles à la concentration  $[A]_t$  de l'espèce A au cours du temps.

**Exemple :** La décomposition du peroxyde d'hydrogène contenu dans l'eau oxygénée selon la réaction d'équation :  $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$  est une réaction d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène.

Si  $k_1$  et  $k_2$  sont des constantes positives, on peut écrire (INFO) :

$$v_{\text{disp}}(\text{H}_2\text{O}_2)_t = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_t ; v_{\text{app}}(\text{O}_2)_t = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 \times [\text{H}_2\text{O}_2]_t$$

## b. Reconnaître une loi de vitesse d'ordre 1

On considère une réaction d'équation :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$ .

Lorsque B est en large excès, il existe plusieurs **méthodes** pour vérifier que cette réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A :

- **méthode 1** : vérifier que le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$  de l'espèce A ;
- **méthode 2** : vérifier que les vitesses volumiques de disparition des réactifs ou d'apparition des produits sont proportionnelles à la concentration  $[A]_t$  de l'espèce A au cours du temps ;
- **méthode 3** : vérifier que l'évolution de la concentration  $[A]_t$  du réactif A au cours du temps obéit à une loi exponentielle du type :

$$[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$$

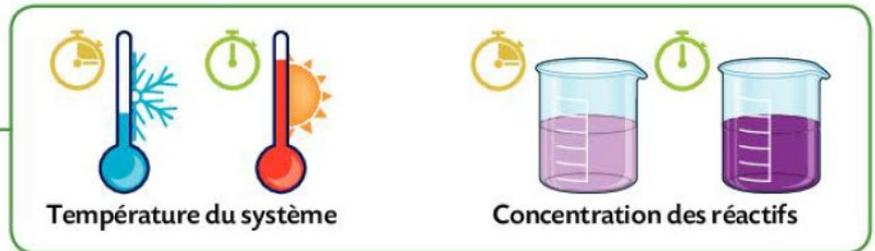
La détermination graphique du temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  peut être exploitée de deux manières différentes (graphiques E).



## 1 Les facteurs cinétiques



Les facteurs cinétiques agissent sur la rapidité d'une réaction chimique.



- Accélère une réaction chimique sans être consommé par celle-ci.
- Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Catalyseur

Homogène

Hétérogène

Enzymatique



## 2 La vitesse d'évolution d'un système

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P

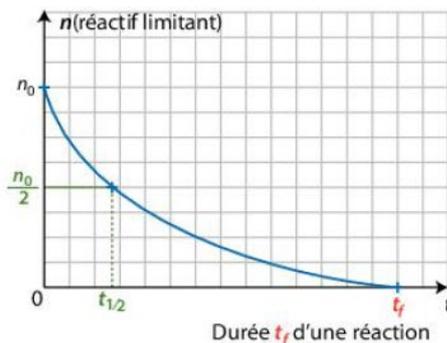
$$v_{\text{app}}(\text{P})_t = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R

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

Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

Durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.



Suivi cinétique d'une réaction chimique

- Par mesure d'une grandeur physique (absorbance, conductivité, pression, volume, etc.).
- Par titrages successifs de l'une des espèces.

## 3 La loi de vitesse d'ordre 1

Lorsque le réactif B est en large excès, la réaction d'équation  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  est d'ordre 1 par rapport à A si :

Temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  indépendant de la concentration initiale  $[A]_0$

Vitesses volumiques proportionnelles à  $[A]_t$   
 $v_{\text{disp}}(\text{A})_t = k_1 \times [A]_t$  et  $v_{\text{app}}(\text{C})_t = k_2 \times [A]_t$

Loi exponentielle :  
 $[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$