

Cinétique chimique

Capteurs, facteurs cinétiques, vitesses volumiques, loi d'ordre 1, mécanisme réactionnel : **les capacités exigibles du programme**, de la courbe de suivi jusqu'aux flèches courbes.



1 Quatre parties, une vraie progression

Cours essentiel, méthodes pas à pas, QCM de tête, un exercice guidé et des exercices corrigés. On démarre par de l'application directe, on termine sur des sujets complets.

3 Les capacités exigibles, citées

Les huit capacités exigibles du chapitre, plus les activités expérimentales et la capacité numérique qui les accompagnent. **Le texte officiel est cité page suivante.**

2 « Les erreurs qui coûtent des points »

Dans chaque partie, les erreurs classiques du chapitre, en X / ✓, avec le réflexe qui les évite. Et le barème d'une question type, décrypté sur un exemple.

4 L'essentiel pour réviser

Le formulaire des seize cartes sur une page, et la page qui donne le plan de réponse de chaque type de question. À relire la veille d'un contrôle.

4

parties
progressives

16

exercices corrigés
pas à pas

16

cartes
formules

11

méthodes
pas à pas

Conforme au programme de **physique-chimie de terminale, enseignement de spécialité** - B.O. spécial n° 8 du 25 juillet 2019. Thème « Constitution et transformations de la matière », rubrique « 2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation », sous-rubrique « **A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique** ». Un test de positionnement en page 4 t'indique par où commencer.

« Une équation dit ce que la réaction forme.
La cinétique dit en combien de temps. »

Génies des Sciences

Méthodes & entraînement · Lycée

www.geniesdessciences.com

3 Par quelle partie commencer ?

CORRIGÉ FERMÉ

Seize questions qui balaient les quatre parties. Réponds **sur une feuille**, sans regarder les réponses. Ce test ne te note pas : il te dit seulement **par où commencer si tu ne peux pas tout reprendre**.

01 Une transformation est dite lente lorsque :

- ☐ a elle démarre après un temps d'attente
- ☐ b son évolution peut être suivie au laboratoire
- ☐ c elle ne se termine jamais

02 Pour suivre une espèce colorée, le capteur adapté est :

- ☐ a un conductimètre
- ☐ b un spectrophotomètre
- ☐ c un manomètre

03 Un conductimètre convient au suivi de toute transformation qui consomme ou produit des ions.

☐ VRAI ☐ FAUX

04 Placer un mélange réactionnel au réfrigérateur ralentit son évolution.

☐ VRAI ☐ FAUX

05 Un catalyseur apparaît dans l'équation de la réaction qu'il accélère.

☐ VRAI ☐ FAUX

06 Diluer le mélange réactionnel :

- ☐ a accélère la transformation
- ☐ b la ralentit
- ☐ c ne change rien

07 La vitesse volumique de disparition d'un réactif R est définie par :

- ☐ a $v = d[R]/dt$
- ☐ b $v = -d[R]/dt$
- ☐ c $v = [R]/t$

08 L'unité usuelle d'une vitesse volumique est :

- ☐ a $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- ☐ b $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
- ☐ c s^{-1}

09 Le temps de demi-réaction est la moitié de la durée totale.

☐ VRAI ☐ FAUX

10 La vitesse à une date donnée se lit grâce à la tangente à la courbe.

☐ VRAI ☐ FAUX

11 Pour une loi de vitesse d'ordre 1 :

- ☐ a $v = k$
- ☐ b $v = k[A]$
- ☐ c $v = k[A]^2$

12 Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ dépend de la concentration initiale.

☐ VRAI ☐ FAUX

13 Pour un ordre 1, la constante de vitesse k s'exprime en :

- ☐ a s^{-1}
- ☐ b $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- ☐ c $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

14 Un intermédiaire réactionnel apparaît dans l'équation.

☐ VRAI ☐ FAUX

15 Une flèche courbe part toujours :

- ☐ a d'un atome
- ☐ b d'un doublet d'électrons
- ☐ c d'une charge

16 Chauffer rend les chocs entre entités plus fréquents et plus efficaces.

☐ VRAI ☐ FAUX

QUESTIONS PARTIE SI TU RATES L'UNE D'ELLES...

1 à 6	1	le choix du capteur, les facteurs cinétiques et le catalyseur
7 à 10	2	la tangente et le temps de demi-réaction
11 à 13	3	la loi d'ordre 1, son équation différentielle et ses tests
14 à 16	4	le mécanisme réactionnel et les flèches courbes

✓ Les réponses du test

Elles sont en tête des corrigés, page 33 : ne les consulte qu'après avoir répondu aux seize questions.

★ Comment lire ton résultat

14 à 16 : enchaîne les quatre parties dans l'ordre.

9 à 13 : commence par les parties où tu as raté une question, puis reprends les autres dans l'ordre.

8 ou moins : fais les quatre parties dans l'ordre, sans en sauter une seule. Le pack est construit pour ce parcours complet.

? D'où viennent ces questions

Chaque question correspond à une **capacité exigible** du programme ou à une confusion que la partie correspondante lève. Si une question te surprend, sa partie t'expliquera pourquoi la réponse n'est pas celle que tu croyais.



5 Déterminer une vitesse volumique par la tangente

1 Je trace la tangente à la date demandée.

À la règle, en équilibrant la courbe de part et d'autre du point de contact.

2 Je lis deux points éloignés de la tangente.

De préférence sur des intersections de la grille, coordonnées notées avec leurs unités.

3 Je calcule le coefficient directeur

$\Delta[R]/\Delta t$, unités comprises dans le quotient.

4 J'énonce la vitesse.

Pour un réactif, c'est l'opposé du coefficient : une valeur positive, son unité, une phrase.

L'EXEMPLE RÉDIGÉ

Une tangente passe par (0 min ; 8,0 mmol · L⁻¹) et (16 min ; 0 mmol · L⁻¹) :

$$\begin{aligned}\text{coefficient} &= \frac{0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 8,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{16 \text{ min} - 0 \text{ min}} \\ &= -0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\end{aligned}$$

$v_d = 0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ à la date du tracé.

6 Lire un temps de demi-réaction

1 Je repère la concentration initiale

$[R]_0$ du réactif limitant, à l'ordonnée du point de départ de la courbe.

2 Je place $[R]_0/2$ sur l'axe vertical

et je trace l'horizontale jusqu'à la courbe. Si la transformation n'est pas totale, je place $([R]_0 + [R]_f)/2$ à la place.

3 Je descends à la verticale.

L'abscisse lue est $t_{1/2}$. Je conclus par une phrase avec l'unité.

L'EXEMPLE RÉDIGÉ

Une courbe part de $[R]_0 = 6,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et atteint $3,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la date 12 min :

$t_{1/2} = 12 \text{ min}$: la concentration initiale y a été divisée par deux.

7 Estimer une vitesse à partir d'un tableau de mesures

1 Je choisis deux mesures voisines.

Celles qui encadrent la date demandée, ou les deux dates que fixe l'énoncé : plus elles sont proches, meilleure est l'estimation.

2 Je calcule le taux de variation.

$\Delta[R]/\Delta t$ entre ces deux mesures, avec l'unité après chaque valeur, au numérateur comme au dénominateur.

3 J'énonce la vitesse et sa date.

C'est une vitesse moyenne sur l'intervalle, qui estime la vitesse à la date milieu ; pour un réactif, je prends l'opposé du taux.

L'EXEMPLE RÉDIGÉ

$[R]$ vaut $41,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 2 min et $33,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à 4 min :

$$v_d \approx - \frac{33,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 41,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{4 \text{ min} - 2 \text{ min}}$$

$v_d \approx 3,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, estimation de la vitesse à $t = 3 \text{ min}$.

5 Les erreurs qui coûtent des points

LES PIÈGES CLASSIQUES

1 Annoncer une vitesse négative

✗ « $v_d = -0,50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ » · ✓ le signe - fait déjà partie de la définition $v_d = -d[R]/dt$: la vitesse est l'opposé du coefficient directeur, donc positive.

Le réflexe : une vitesse négative sur ta copie signale un signe compté deux fois - ou pas du tout. Reprends la définition.

2 Rendre un coefficient directeur sans unité

X « coefficient = $-0,50$, donc $v = 0,50$ » · ✓ le coefficient est un quotient de deux grandeurs qui portent chacune une unité : $\Delta[R]$ en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ divisée par Δt en min donne des $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le réflexe : écris les unités à l'intérieur du quotient, numérateur et dénominateur : l'unité du résultat sort toute seule.

3 Prendre $t_{1/2}$ pour la moitié de la durée totale

X « la transformation dure 80 min , donc $t_{1/2} = 40 \text{ min}$ » · ✓ $t_{1/2}$ se définit par les **concentrations**, pas par la durée totale : pour une transformation totale, c'est la date à laquelle $[R]$ vaut $[R]_0/2$. Comme la vitesse diminue sans cesse, la seconde moitié de la transformation prend plus longtemps que la première.

Le réflexe : $t_{1/2}$ se construit sur l'axe vertical ($[R]_0/2$ pour une transformation totale), jamais sur l'axe horizontal.

6 Le QCM express

DE TÊTE, SANS CALCULATRICE

1. Écrire la définition de la vitesse volumique de disparition d'un réactif R.
2. Quel est le signe de $d[R]/dt$ pour un réactif ?
3. Unité de la vitesse si les axes sont en mmol/L et en min ?
4. Comment la vitesse évolue-t-elle au cours du temps ?
5. Que signifie « volumique » dans ces définitions ?
6. Transformation totale : que vaut la concentration du réactif limitant à la date $t_{1/2}$?
7. Sur quelle droite se lit la vitesse à une date donnée ?
8. Quel facteur cinétique explique la baisse de la vitesse ?

Cache cette ligne pendant que tu réponds. Réponses : 1. $v_d = -d[R]/dt$ - 2. négatif, la concentration décroît - 3. $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ - 4. elle diminue - 5. rapportée au volume de solution, indépendante de la taille du système - 6. la moitié de sa valeur initiale - 7. la tangente à la courbe - 8. la concentration des réactifs, qui baisse à mesure qu'ils sont consommés

7 Exercices

DU PLUS SIMPLE AU PLUS COSTAUD

€ Le barème, décrypté sur un exemple

Prenons la question 2 de l'exercice 6, juste en dessous : « déterminer la vitesse volumique de disparition de A à la date $t = 0 \text{ s}$ ». Imaginons qu'elle soit notée **3 points**. Chaque professeur construit son propre barème ; une répartition plausible pourrait ressembler à ceci :

CE QUE TU ÉCRIS	POINTS (EXEMPLE)	POURQUOI ÇA COMPTE
La définition $v_d = -d[A]/dt$ et le lien avec la tangente	1	c'est la connaissance de cours ; elle rapporte même si la lecture dérape
Deux points de la tangente, coordonnées lues avec leurs unités	0,5	la lecture se vérifie : le correcteur voit d'où viennent tes nombres
Le coefficient directeur, unités à l'intérieur du quotient	1	c'est le calcul attendu, et l'unité du résultat en découle
La vitesse positive, avec unité et phrase de conclusion	0,5	le signe et l'unité sont exactement ce que teste cette question

Dans cet exemple, **2,5 points sur 3 récompensent ce qui précède le résultat** : la définition, la lecture et le calcul posé. Un calcul nu ne permet pas au correcteur de les attribuer.

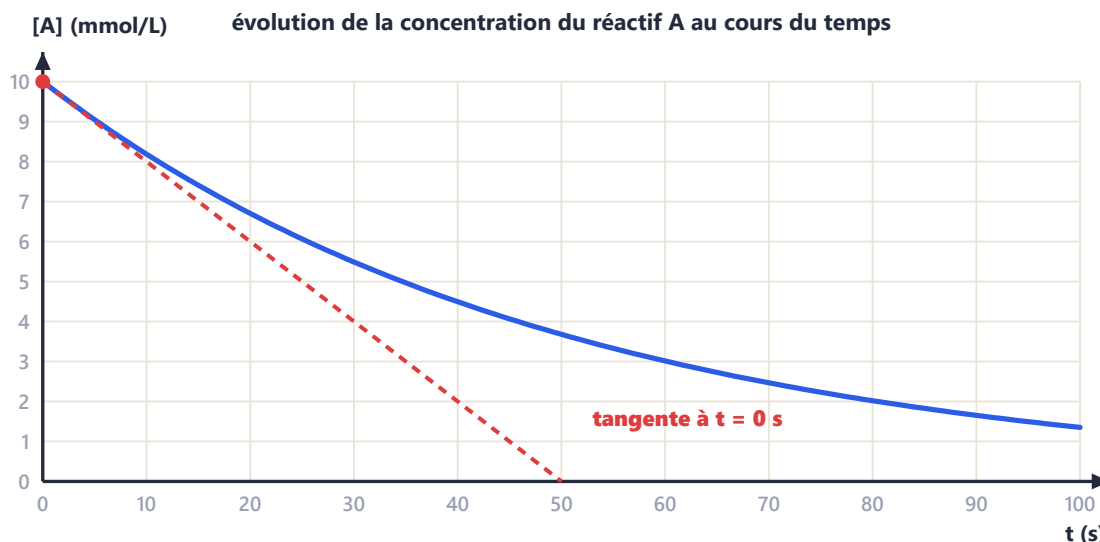
Écris la définition avant la lecture : c'est elle qui dit pourquoi on prend l'opposé du coefficient.



Exercice 6 Ta première tangente



La courbe ci-dessous suit la concentration d'un réactif A au cours d'une transformation totale dont A est le réactif limitant. La tangente à la date $t = 0$ s est déjà tracée.



1. Relever la concentration initiale $[A]_0$.
2. Déterminer la vitesse volumique de disparition de A à la date $t = 0$ s, en exploitant la tangente tracée.
3. Sans calcul, comparer la tangente à la courbe à la date $t = 60$ s à celle qui est tracée. Qu'en déduire pour la vitesse ?
4. Expliquer cette évolution de la vitesse à l'aide d'un facteur cinétique.
5. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

Exercice 7 La vitesse d'une apparition



Le diiode se forme lentement dans un mélange réactionnel ; un suivi par spectrophotométrie fournit sa concentration au fil du temps :

t (min)	0	1	2	3	4	6	8
$[I_2]$ (mmol/L)	0	0,95	1,80	2,55	3,20	4,30	5,10

1. Justifier, à la lecture du tableau, que le diiode est un produit de la transformation.
2. Donner la définition de la vitesse volumique d'apparition du diiode.
3. En admettant qu'entre deux mesures voisines la courbe se confond presque avec un segment, estimer cette vitesse entre les dates $t = 0$ min et $t = 1$ min.
4. L'estimer de même entre les dates $t = 6$ min et $t = 8$ min.
5. Comparer les deux valeurs et expliquer leur évolution à l'aide d'un facteur cinétique.



✓ Les corrigés détaillés

La rédaction modèle est à gauche, les remarques du correcteur à droite. Compare **ta rédaction**, pas seulement tes résultats : c'est la rédaction que le correcteur suit pour attribuer les points.

✓ Les réponses du test de positionnement (page 4)

1. b - 2. b - 3. Faux (la conductivité doit varier) - 4. Vrai - 5. Faux (il n'y figure pas) - 6. b - 7. b - 8. a - 9. Faux - 10. Vrai - 11. b - 12. Faux - 13. a - 14. Faux - 15. b - 16. Vrai

★ Avant d'ouvrir les corrigés

Relis ta copie avec ces quatre questions en tête. Elles portent sur la **forme** de tes réponses, pas sur les connaissances :

1. Ai-je **tracé la tangente**, ou choisi deux mesures voisines, avant de calculer une vitesse ?
2. Mes vitesses portent-elles une **unité de concentration divisée par une unité de temps** ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$...) ?
3. Mes conclusions sur l'ordre 1 s'appuient-elles sur des **valeurs calculées** ?
4. Chaque question se termine-t-elle par une **phrase de conclusion** ?

Corrige ce qui manque **avant** de comparer avec le corrigé : tu peux rattraper ces quatre points seul, sans connaître la réponse.

Comment lire un corrigé

Chaque réponse est écrite comme sur une copie : la relation ou la définition utilisée, puis l'application numérique avec l'unité après chaque valeur, puis une phrase qui répond à la question posée. **Ce n'est pas du remplissage** : le correcteur note ce qu'il peut suivre, et un résultat posé seul ne se suit pas.

Quand ta réponse diffère de la mienne, cherche d'abord **où** les deux chemins se séparent. C'est ce point précis qu'il faut retravailler, pas l'exercice entier.



Les valeurs intermédiaires sont imprimées avec un chiffre significatif de plus que le résultat final : refaire chaque calcul avec les seuls nombres imprimés redonne le même résultat. Seul le résultat final est arrondi.

Exercice 1 Quatre systèmes, quatre suivis



1. Une transformation **rapide** semble achevée dès le mélange des réactifs ; une transformation **lente** évolue assez longtemps pour être suivie avec les instruments du laboratoire (**F1**).
2. **Lentes : (a), (b) et (c) · rapide : (d)** - la teinte qui se renforce, le gaz qui s'accumule et la réaction qui s'étale sur la séance s'observent dans le temps ; le précipité, lui, apparaît dès le mélange.
3. (a) : le diiode est la seule espèce colorée du mélange : **un spectrophotomètre**, dont l'absorbance suit $[I_2]$. (b) : du dioxygène gazeux s'accumule dans l'enceinte fermée : **un capteur de pression**. (c) : aucune espèce colorée, mais chaque ion HO^- consommé ($\lambda = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) est remplacé par un ion CH_3COO^- qui conduit moins bien le courant ($\lambda = 4,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : la conductivité diminue, on choisit **un conductimètre** (**F2**).
4. La précipitation est achevée avant même la première mesure possible : **il n'y a aucune évolution à suivre** - le système est déjà dans son état final.

La phrase à trois éléments

Une justification de capteur cite **l'espèce, sa propriété et le capteur**. Relis tes réponses à la question 3 : il ne doit manquer aucun des trois.

(c) : pas de couleur, mais des ions

Quand la couleur fait défaut, cherche les ions. Des ions consommés et produits ne suffisent pas : la conductivité ne varie que si les ions formés ne conduisent pas le courant comme les ions consommés. Les valeurs de λ données le montrent ici.



Exercice 5 Du réfrigérateur à la trempe

★★

- La **température** est un facteur cinétique (F4) : plus basse au réfrigérateur, elle ralentit l'oxydation. **Le brunissement y est donc plus lent.**
- Un **refroidissement**, qui joue sur la température, et une **dilution**, qui abaisse la concentration des réactifs :
les deux facteurs cinétiques du programme, actionnés à la baisse.
- Température et concentrations chutent en même temps : la vitesse d'évolution devient quasi nulle. **Le prélèvement reste figé dans l'état où il a été prélevé**, le temps de le titrer.
- Le titrage détermine la **quantité de matière** présente dans le prélèvement. Ajouter de l'eau augmente le volume et divise les concentrations, mais
ne change pas la quantité de matière dosée : le résultat du dosage reste juste.

La trempe en une phrase de copie

« Le refroidissement et la dilution abaissent les deux facteurs cinétiques : l'évolution du prélèvement est bloquée. » Elle cite les deux gestes et les deux facteurs.

Concentration ou quantité

La dilution change la concentration (n/V avec V qui grandit), pas la quantité n . Ce distinguo sert aussi pour les titrages et les dilutions de TP.

Exercice 6 Ta première tangente

★

- À $t = 0$ s, la courbe part de $[A]_0 = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Par définition, $v_d(A) = -d[A]/dt$ (F6) : c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la date choisie (F8). La tangente tracée passe par $(0 \text{ s} ; 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ et $(50 \text{ s} ; 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$:
$$\text{coefficient} = \frac{0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{50 \text{ s} - 0 \text{ s}} = -0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

d'où $v_d(0) = 0,20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (F6).
- À $t = 60$ s, la tangente est **moins inclinée** que celle qui est tracée :
la vitesse a diminué.
- La concentration de A a baissé, or la concentration des réactifs est un facteur cinétique (F4) : **moins concentré, le système évolue plus lentement.**
- $[A]_0/2 = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur atteinte par la courbe à $t_{1/2} \approx 35 \text{ s}$ (F9).

Relis le barème décrypté

La question 2 est celle du barème d'exemple, juste avant l'exercice 6 : définition, deux points lus, coefficient avec unités, conclusion signée. Vérifie que ta rédaction contient bien les quatre étages.

Ici la tangente était offerte

Dans un sujet, il faut parfois la tracer soi-même : c'est l'objet de l'exercice guidé, placé après l'exercice 7, étape par étape.

Exercice 7 La vitesse d'une apparition

★★

- $[I_2]$ ne fait que croître au fil des mesures : **le diiode se forme, c'est un produit.**
- $v_a(I_2) = + \frac{d[I_2]}{dt}$ (F7) : la dérivée temporelle de sa concentration, positive pour un produit.
- Entre $t = 0$ min et $t = 1$ min :
$$v_a \approx \frac{0,95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ min} - 0 \text{ min}} = 0,95 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
- Entre $t = 6$ min et $t = 8$ min :
$$v_a \approx \frac{5,10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} - 4,30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}{8 \text{ min} - 6 \text{ min}} = 0,40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$
- La vitesse d'apparition a nettement diminué. Les réactifs se sont appauvris au fil de la transformation, or leur concentration est un facteur cinétique (F4) :
moins de réactifs, une formation plus lente.

La corde qui remplace la tangente

Entre deux mesures voisines, assimiler la courbe à un segment est l'approximation numérique standard (méthode 7) - c'est exactement ce que fera le script Python de la partie 3. Le résultat est une vitesse **moyenne** sur l'intervalle : une bonne estimation de la vitesse à la date milieu (0,5 min, puis 7 min).

Les unités dans le quotient

Écris les $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ au numérateur et les minutes au dénominateur : l'unité du résultat, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, sort du calcul sans réflexion supplémentaire.

