LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

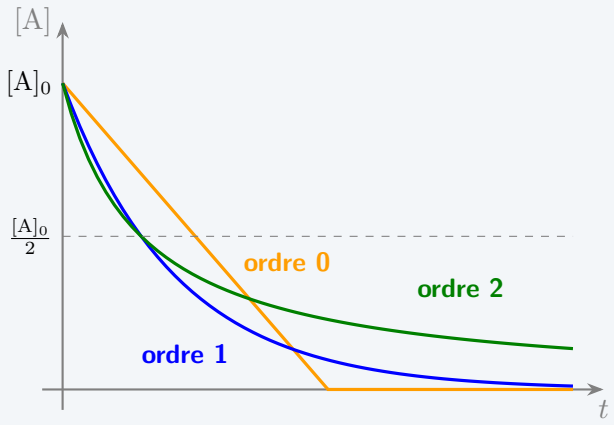
FICHE RÉSUMÉ

CI1

CINÉTIQUE DES SYSTÈMES CHIMIQUES

Évolution temporelle d'un système chimique

Vitesse de réaction — ordre — lois de vitesse intégrées — suivi expérimental — loi d'Arrhenius



« *Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération.*

— Antoine Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie* (1789)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Cinétique d'ordre 0, 1 ou 2 »

CI1 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

La cinétique chimique étudie la **durée** d'une transformation, que la thermodynamique ignore : on la mesure par la vitesse volumique de réaction $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$. Lorsque la réaction **admet un ordre**, $v = k[\mathrm{A}]^p[\mathrm{B}]^q$; les ordres se déterminent *expérimentalement* (méthodes intégrale, différentielle, des temps de demi-réaction), souvent après avoir simplifié la loi par dégénérescence de l'ordre. La température agit sur le coefficient de vitesse k selon la loi d'**Arrhenius**.

I Vitesses en cinétique chimique

Cadre : réacteur **fermé**, de volume V constant (sauf mention contraire), **parfaitement agité** (composition uniforme), siège d'une réaction unique $\alpha\,\mathrm{A} + \beta\,\mathrm{B} \longrightarrow \gamma\,\mathrm{C} + \delta\,\mathrm{D}$, d'avancement ξ : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i\,\xi(t)$ ($\nu_i < 0$ pour un réactif).

Définition — Vitesses de disparition, de formation et de réaction R

- Vitesses volumiques de **disparition** d'un réactif et de **formation** d'un produit (toujours positives, indépendantes de l'écriture de l'équation) :

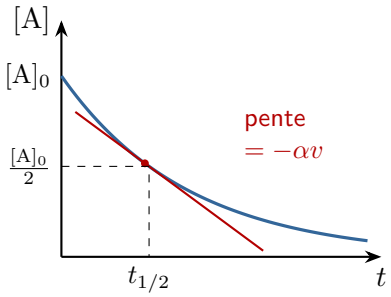
$$v_d(\mathrm{A}) = -\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} \qquad v_f(\mathrm{C}) = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}$$

- Vitesse volumique de **réaction** (indépendante du constituant choisi, mais dépendante des coefficients stœchiométriques) :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \underset{V\ \text{cst}}{=} \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}_i]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\alpha}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\gamma}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} \qquad [\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}]$$

Remarque

- **Lecture graphique** : $v_d(\mathrm{A})$ à la date t est l'opposé de la pente de la tangente à la courbe $[\mathrm{A}](t)$; la vitesse est maximale au début et tend vers 0.
- **Phase gazeuse** (gaz parfaits, V, T fixés) : $P_i = [\mathrm{B}_i]RT$, d'où une vitesse en pressions $v_P = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}P_i}{\mathrm{d}t}$ et $v = \frac{v_P}{RT}$.



Facteurs cinétiques R

- La vitesse augmente en général avec les **concentrations** des réactifs et avec la **température**.
- Un **catalyseur** accélère la réaction sans figurer dans son bilan et sans modifier l'état final ; catalyse **homogène** (même phase que les réactifs), **hétérogène** (autre phase), enzymatique.
- **Trempe** : refroidissement brutal (et/ou forte dilution) qui bloque la réaction pour en analyser la composition.

II Loi de vitesse et ordre

Définition — Réaction admettant un ordre R

La réaction admet un ordre si sa vitesse s'écrit

$$v = k(T)\,[\mathrm{A}]^p\,[\mathrm{B}]^q \qquad \text{(éventuellement} \times [\mathrm{Cat}]^\omega \text{ pour un catalyseur)}$$

p, q : **ordres partiels** ; $n = p + q$: **ordre global** ; $k > 0$: **coefficient (constante) de vitesse**, qui ne dépend que de T, d'unité $[k] = (\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1})^{1-n}\,\mathrm{s}^{-1}$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

L'ordre est une notion **expérimentale** : les ordres partiels ne sont pas, en général, les coefficients stœchiométriques et peuvent être fractionnaires. Une réaction peut **ne pas avoir d'ordre** : $\mathrm{H_2}+\mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{HBr}$ suit $v = \dfrac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + k'[\mathrm{HBr}]/[\mathrm{Br_2}]}$. On parle alors d'**ordre initial** (ordre à $t = 0$, produits négligeables, ici $\frac{3}{2}$) ou d'**ordre courant** (ordre à chaque instant).

Simplifier la loi de vitesse R M

- **Dégénérescence de l'ordre** (méthode d'isolement d'Ostwald) : si B est en **large excès** ($[\mathrm{B}]_0 \gg [\mathrm{A}]_0$), $[\mathrm{B}] \approx [\mathrm{B}]_0$ et

$$v \approx k_{\text{app}}\,[\mathrm{A}]^p \qquad k_{\text{app}} = k\,[\mathrm{B}]_0^q$$

  p est un **ordre apparent**. En variant $[\mathrm{B}]_0$: $\ln k_{\text{app}} = \ln k + q \ln[\mathrm{B}]_0$ donne q.

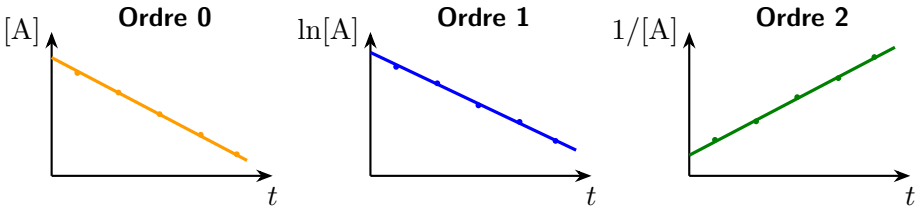
- **Mélange stœchiométrique** ($[\mathrm{A}]_0/\alpha = [\mathrm{B}]_0/\beta$) : à chaque instant $[\mathrm{B}] = \frac{\beta}{\alpha}[\mathrm{A}]$, donc $v = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q [\mathrm{A}]^{p+q}$: on accède à l'**ordre global**.

III Lois de vitesse intégrées

Pour $\alpha\,\mathrm{A} \longrightarrow$ produits avec $v = k[\mathrm{A}]^n$: $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k[\mathrm{A}]^n$. **Temps de demi-réaction** $t_{1/2}$: durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommée, $[\mathrm{A}](t_{1/2}) = [\mathrm{A}]_0/2$.

★ À retenir

	Ordre 0	Ordre 1	Ordre 2
Équation différentielle	$\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k$	$\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k[\mathrm{A}]$	$\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\alpha k[\mathrm{A}]^2$
Loi intégrée	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - \alpha k t$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0\,\mathrm{e}^{-\alpha k t}$	$\dfrac{1}{[\mathrm{A}]} = \dfrac{1}{[\mathrm{A}]_0} + \alpha k t$
Fonction affine de t	$[\mathrm{A}]$ (pente $-\alpha k$)	$\ln[\mathrm{A}]$ (pente $-\alpha k$)	$1/[\mathrm{A}]$ (pente $+\alpha k$)
$t_{1/2}$	$\dfrac{[\mathrm{A}]_0}{2\alpha k}$	$\dfrac{\ln 2}{\alpha k}$	$\dfrac{1}{\alpha k [\mathrm{A}]_0}$
$t_{1/2}$ **vis-à-vis de** $[\mathrm{A}]_0$	proportionnel	**indépendant**	inversement proportionnel
Unité de k	$\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$	s^{-1}	$\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$



Méthode intégrale : seule la représentation correspondant au bon ordre donne une droite ; sa pente donne $\pm\alpha k$.

Démonstration type : ordre 1 D

$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{[A]}} = -\alpha k\,\mathrm{d}t$; on intègre entre 0 et t : $\ln\frac{\mathrm{[A]}}{\mathrm{[A]}_0} = -\alpha k t$. Pour $\mathrm{[A]} = \mathrm{[A]}_0/2$: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$, indépendant de $\mathrm{[A]}_0$ (signature de l'ordre 1).

Ordre $n \neq 1$ quelconque : $\frac{1}{\mathrm{[A]}^{n-1}} - \frac{1}{\mathrm{[A]}_0^{n-1}} = (n-1)\alpha k t$ et

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{(n-1)\,\alpha k\,\mathrm{[A]}_0^{n-1}} \;\propto\; \mathrm{[A]}_0^{1-n}$$

Remarque

Ordres partiels 1 et 1, en proportions quelconques ($\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow$, $\mathrm{[A]}_0 = c_1 \neq \mathrm{[B]}_0 = c_2$) : $\ln\frac{c_1(c_2-x)}{c_2(c_1-x)} = (c_2-c_1)kt$. **Radioactivité** : processus d'ordre 1, $N = N_0\mathrm{e}^{-\lambda t}$, demi-vie $T_{1/2} = \ln 2/\lambda$ ($^{14}\mathrm{C}$: 5730 ans, datation).

IV Détermination expérimentale d'un ordre

Méthode chimique : prélèvements, **trempe** puis dosage (destructive, discontinue). **Méthodes physiques** (continues, non destructives) : on mesure une grandeur G **affine de l'avancement** volumique $x = \xi/V$, soit $G = G_0 + \gamma x$.

Méthode	Principe	Ce qu'on lit
Intégrale	on **postule** n, on trace $\mathrm{[A]}$, $\ln\mathrm{[A]}$ ou $1/\mathrm{[A]}$ en fonction de t	droite ⇒ ordre validé ; pente $= \pm\alpha k$
Différentielle	v mesurée (pentes des tangentes) ; $\ln v = \ln k + n\ln\mathrm{[A]}$	pente $= n$ (même non entier)
Vitesses initiales	plusieurs expériences : $\ln v_0 = \ln k + n\ln\mathrm{[A]}_0$	pente $= n$; pas de gêne des produits
Temps de demi-réaction	$t_{1/2}$ pour plusieurs $\mathrm{[A]}_0$: $\ln t_{1/2} = f(\ln\mathrm{[A]}_0)$	pente $= 1-n$

Grandeurs physiques usuelles R

- **absorbance** (Beer-Lambert, solutions diluées) : $A = \ell\sum_i \varepsilon_i(\lambda)\,\mathrm{[X}_i\mathrm{]} = \log\frac{I_0}{I}$;
- **conductivité** (Kohlrausch) : $\sigma = \sum_i \lambda_i\,\mathrm{[X}_i\mathrm{]}$ (attention : SI, c en $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$) ;
- **pression** (gaz, V et T fixés) : $P = n_{\text{tot}}RT/V$, d'où $v = \frac{1}{RT\sum_i \nu_{i,\text{gaz}}}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}$;

▶ aussi : pH-métrie, potentiométrie, polarimétrie (loi de Biot), volume de gaz dégagé.

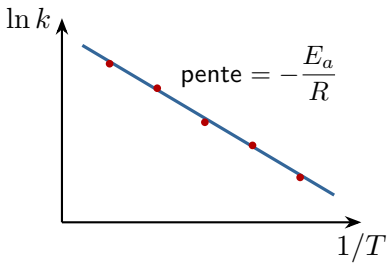
Pour une réaction totale de réactif limitant A : $\dfrac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = \dfrac{G_\infty - G}{G_\infty - G_0}$ (aucun étalonnage nécessaire).

V Influence de la température : loi d'Arrhenius

Loi d'Arrhenius (empirique) R

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \iff k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

(seconde forme si E_a indépendante de T). $E_a > 0$: **énergie d'activation** ($\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$) ; A : facteur pré-exponentiel (même unité que k).



☞ **Méthode — Déterminer E_a** M

Deux mesures : $\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right)$. Série de mesures : régression linéaire de $\ln k$ en fonction de $1/T$, pente $-E_a/R$. Dans un rapport de vitesses à concentrations égales, $\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1}$; un rapport de temps de demi-réaction donne $\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{1/2,1}}{t_{1/2,2}}$.

Remarque

Ouverture. Réactions **opposées** $\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$: $[\mathrm{A}] - [\mathrm{A}]_{\text{éq}} = ([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]_{\text{éq}})\,\mathrm{e}^{-(k_1+k_{-1})t}$ et à l'équilibre $K^\circ = \dfrac{k_1}{k_{-1}}$. Réactions **parallèles** $\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}$, $\mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$: $\frac{[\mathrm{B}]}{[\mathrm{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$ à chaque instant (contrôle cinétique).

Ordres de grandeur

- E_a usuelles : $40\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ à $200\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$; quasi nulle entre ions de signes opposés ou entre radicaux.
- Vers $300\,\mathrm{K}$ avec $E_a \approx 50\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: $+10\,\mathrm{K}$ double environ la vitesse. Avec $E_a = 100\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$: passer de $20\,^\circ\mathrm{C}$ à $0\,^\circ\mathrm{C}$ divise k par ≈ 20 (réfrigérateur, trempe).
- $t_{1/2}$: de la nanoseconde (acide-base en solution) à des millions d'années.

VI Méthodes et pièges

☞ **Méthode — Déterminer une loi de vitesse** M

1. Écrire v avec des ordres inconnus ; repérer les réactifs en excès (**dégénérescence**) ou un mélange stœchiométrique.
2. Choisir la grandeur suivie, la relier à $[\mathrm{A}]$ ou à l'avancement (G affine de x).
3. Tester les ordres (méthode intégrale, ≥ 2 ou 3 $t_{1/2}$ de mesures) ou mesurer l'ordre (différentielle,

vitesses initiales, $t_{1/2}$).

4. En déduire k_{app}, puis k et les ordres partiels en variant les concentrations ; enfin E_a en variant T.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas confondre ordres partiels et coefficients stœchiométriques (sauf processus élémentaire, chapitre CI2).
- Ne pas oublier le facteur α : la pente de $\ln[\mathrm{A}] = f(t)$ vaut $-\alpha k$, pas $-k$.
- $t_{1/2}$ n'est indépendant de $[\mathrm{A}]_0$ **que** pour l'ordre 1 ; pour $n \geq 2$, $t_{1/2} \propto 1/[\mathrm{A}]_0^{n-1}$ (il *diminue* quand $[\mathrm{A}]_0$ augmente).
- L'unité de k révèle l'ordre global : la vérifier systématiquement.
- Arrhenius : T en kelvins, E_a en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ (et non en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) avec $R = 8{,}314\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais exprimer les vitesses de disparition, de formation et de réaction, et les relier entre elles.
- ☐ Je sais donner l'unité de k à partir de l'ordre global.
- ☐ Je sais établir les lois intégrées et les $t_{1/2}$ des ordres 0, 1 et 2.
- ☐ Je sais simplifier une loi de vitesse (dégénérescence, mélange stœchiométrique).
- ☐ Je sais exploiter une grandeur physique affine de l'avancement (absorbance, conductivité, pression).
- ☐ Je sais choisir et mettre en œuvre une méthode de détermination d'ordre (intégrale, différentielle, $t_{1/2}$).
- ☐ Je sais déterminer E_a à partir de deux mesures ou d'une régression $\ln k = f(1/T)$.