

1. Comment évolue un système contenant des ions iodure et peroxydisulfate ?

1.1 Étude expérimentale

Activité 1

Quelle réaction se déroule entre les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$?

• Dans un bécher, verser 50 mL d'une solution incolore de peroxydisulfate de potassium, $2 K^+ (aq) + S_2O_8^{2-} (aq)$, à $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, puis 50 mL d'une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, $K^+ (aq) + I^- (aq)$, à $0,50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

• Agiter pour homogénéiser la solution et observer [Doc. 1].

1. Quelle est l'espèce responsable de la coloration observée ? Comment expliquer l'évolution de cette coloration ?

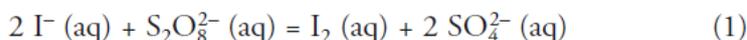
2. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $S_2O_8^{2-} (aq) / SO_4^{2-} (aq)$ et $I_2 (aq) / I^- (aq)$.

3. Proposer une méthode physique et une méthode chimique pour suivre l'évolution de cette réaction dans le temps.

> Exploitation

• L'apparition progressive de la coloration jaune, caractéristique des molécules $I_2 (aq)$, montre que ces molécules sont formées par une réaction lente entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .

• Les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ [Doc. 2] oxydent les ions iodure I^- selon une réaction d'équation :



• Cette réaction n'étant pas trop rapide, elle peut être suivie en dosant le diiode formé.

On peut également utiliser la spectrophotométrie puisque la réaction met en jeu une seule espèce colorée, le diiode.

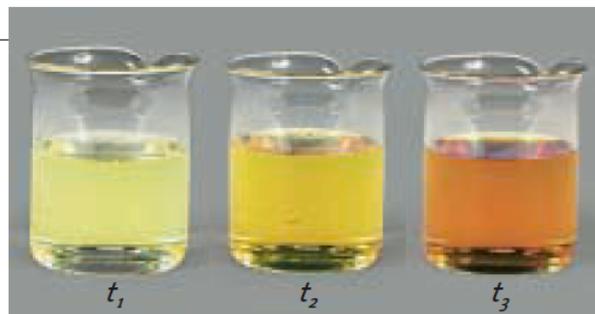
1.2 Détermination de la composition instantanée du système par spectrophotométrie

Après étalonnage du spectrophotomètre avec des solutions de diiode de concentrations connues, le suivi de l'évolution du mélange préparé à l'activité 1 est effectué par spectrophotométrie.

La concentration instantanée de diiode peut se déduire de l'absorbance $A(t)$, grâce à la loi de BEER-LAMBERT [Doc. 3] :

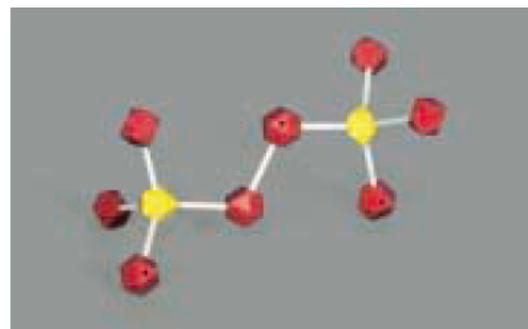
$$[I_2](t) = \frac{A(t)}{k}$$

le coefficient k ayant été déterminé lors de l'étalonnage.



Doc. 1 Évolution temporelle d'un système contenant des ions peroxydisulfate et des ions iodure :

$$t_3 > t_2 > t_1$$



Doc. 2 L'ion peroxydisulfate présente, comme la molécule d'eau oxygénée H_2O_2 , l'enchaînement : $-O-O-$ Ce groupe, appelé peroxy, leur confère des propriétés oxydantes.

t (min)	0	2	3,5	5	8
$A(t)$	0,0	0,21	0,316	0,434	0,61
$[I_2](t)$	0,0	8,0	12,0	16,5	23,2
t (min)	10	13	20	25	30
$A(t)$	0,72	0,82	1,015	1,09	1,16
$[I_2](t)$	27,2	31,2	38,6	41,6	44,1
t (min)	35	40	50	60	
$A(t)$	1,18	1,23	1,28	1,29	
$[I_2](t)$	45,0	46,7	48,6	49,1	

Doc. 3 La concentration $[I_2](t)$ du diiode se déduit de l'absorbance $A(t)$, mesurée pour $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Activité 2

Comment déterminer les concentrations à différents instants ?

Établissons le tableau d'avancement de la réaction étudiée à l'activité 1, avec $x(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant t .

Équation	$2 \text{I}^- (\text{aq})$	+	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq})$	=	$\text{I}_2 (\text{aq})$	+	$2 \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$
Quantité initiale	$n_{\text{I}^-}(0)$		$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0)$		0		0
Quantité à t	$n_{\text{I}^-}(0) - 2x(t)$		$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}(0) - x(t)$		$x(t)$		$2x(t)$

1. En déduire la relation entre l'avancement de la réaction, le volume V du système et la concentration instantanée en diiode.
2. Exprimer les concentrations en fonction de la concentration instantanée en diiode.
3. En utilisant éventuellement un tableur, calculer les concentrations des autres espèces, puis tracer les courbes correspondantes.
4. Que peut-on en conclure concernant la rapidité d'évolution du système ?

► Exploitation

- Le tableau d'avancement décrivant la composition du système montre que l'avancement de la réaction à un instant t est égal à la quantité de diiode formé à cet instant [Doc. 4] :

$$x(t) = n_{\text{I}_2}(t)$$

En reliant la concentration et la quantité de diiode, on a : $x(t) = [\text{I}_2](t) \cdot V$

- Toutes les espèces étant dissoutes, il suffit, pour obtenir les concentrations, de diviser toutes les quantités de matière par le volume du mélange réactionnel ; on obtient ainsi :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t) = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](0) - \frac{x(t)}{V} = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](0) - [\text{I}_2](t)$$

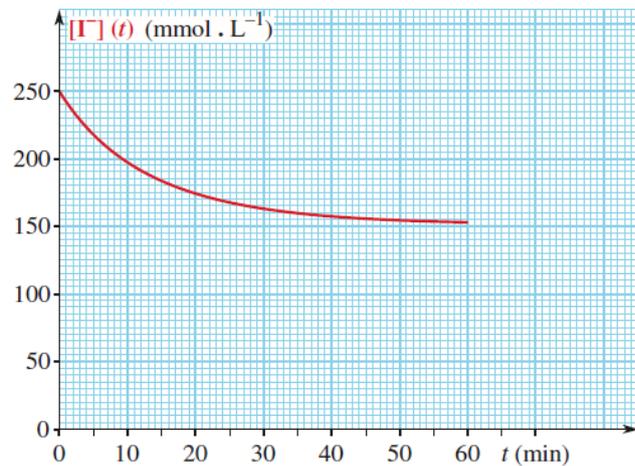
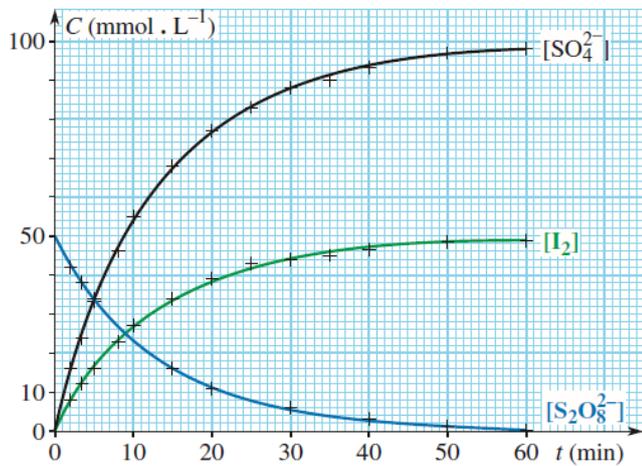
$$[\text{SO}_4^{2-}](t) = 2 \frac{x(t)}{V} = 2 [\text{I}_2](t)$$

$$[\text{I}^-](t) = [\text{I}^-](0) - 2 \frac{x(t)}{V} = [\text{I}^-](0) - 2 [\text{I}_2](t)$$

- Les valeurs de $[\text{I}_2](t)$ et les formules établies ci-dessus, permettent d'obtenir le tableau suivant.

t (min)	0	2	3,5	5	8	10	13	20	25	30	35	40	50	60
$[\text{I}_2](t)$	0	8	12	16,5	23,2	27,2	31,2	38,6	41,6	44,1	45,0	46,7	48,6	49,1
$[\text{SO}_4^{2-}](t)$	0,0	16	24	33	46,4	54,4	62,4	77,2	83,2	88,2	90,0	93,4	97,2	98,2
$[\text{I}^-](t)$	250	218	202	184	157	141	125	95,6	83,6	73,6	70,0	63,2	55,6	53,6
$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}](t)$	50	42	38	33,5	26,8	22,8	18,8	11,4	8,4	5,9	5,0	3,3	1,4	0,9

On peut alors tracer les graphes correspondants $C(t)$ pour chacune des espèces [Doc. 5].



Doc. 5 Évolution en fonction du temps des concentrations des espèces SO_4^{2-} , I_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- .

• Les variations des concentrations sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que la réaction se déroule : l'évolution du système se fait de moins en moins rapidement au cours du temps.

Pour décrire plus précisément la **rapidité** d'évolution du système à un instant, on introduit la notion de **vitesse de réaction**.

Soit une fonction f de la variable t .
En physique, sa dérivée $f'(t)$ est
généralement notée : $\frac{df}{dt}$

2. Comment définir la vitesse de réaction ?

2.1 Vitesse de déplacement en mécanique

Exploisons l'activité préparatoire A,

A. Avancement d'un mobile et vitesse de déplacement

Soit un mobile supposé ponctuel P se déplaçant le long d'un axe Ox [Doc. 1] : sa position instantanée est définie par son abscisse $x(t)$ [Doc. 2].

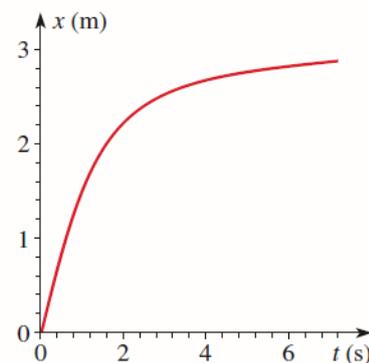
Cependant, la connaissance de $x(t)$ ne renseigne pas directement sur la rapidité du déplacement de P .

Pour traduire cette rapidité, on introduit, en physique, le concept de vitesse.

1. Comment définir la vitesse v de P ?
2. Comment déterminer cette vitesse à l'instant de date t_1 à partir de la courbe représentative de $x = f(t)$?



Doc. 1 Chronophotographie du mouvement rectiligne d'une bille lancée sur un plan incliné ascendant.



Doc. 2 Variation de l'abscisse x de P au cours du temps.

- La vitesse v du mobile P est égale, à tout instant, à la dérivée temporelle

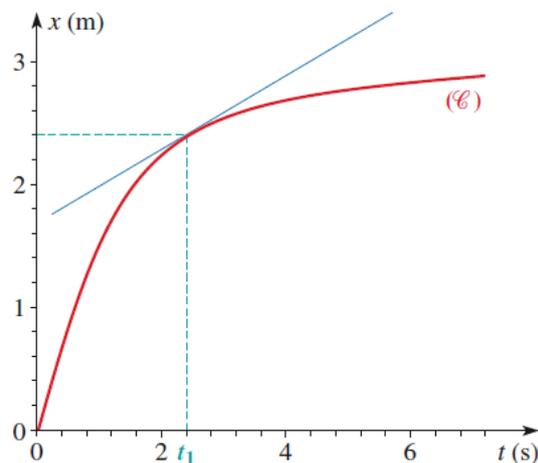
de l'abscisse x de P : $v = \frac{dx}{dt}$

En pratique, on ne dispose généralement pas de l'expression de la fonction $x(t)$ mais seulement de la courbe représentant $x(t)$ [Doc. 6].

Cela suffit pour déterminer la valeur de la dérivée de la fonction $x(t)$ à l'instant de date t_1 .

- La dérivée de la fonction $x(t)$ pour $t = t_1$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant $x(t)$ au point d'abscisse t_1 .

La vitesse d'une réaction chimique peut se définir de manière analogue.



Doc. 6 La tangente à la courbe $x(t)$, pour la date t_1 , permet de déterminer la vitesse du mobile P à cet instant.

2.2 Vitesse volumique de réaction

La vitesse volumique $v(t)$ d'une réaction se déroulant dans un volume V , est égale à la dérivée temporelle de l'avancement x de la réaction, divisée par le volume V :

$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

La vitesse volumique de réaction est égale au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un volume et d'un temps : on l'exprime en général en mole par litre et par seconde ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour déterminer la vitesse de réaction v à la date t_1 , à partir de la courbe (C) représentant l'avancement $x(t)$:

- on mesure la pente de la tangente à (C) au point d'abscisse t_1 ;
- on divise cette pente par le volume du système.

Selon les systèmes étudiés, les quantités de matière peuvent aussi être exprimées en millimole ou en micromole et les durées en minute, en heure ou en jour.

Activité 3

Comment déterminer la vitesse de la réaction étudiée au paragraphe 1 ?

On a établi que l'avancement $x(t)$ est égal à $V \cdot [I_2](t)$ et on dispose de la courbe (C') représentant $[I_2] = f(t)$ [Doc. 7].

1. Relier la vitesse volumique de la réaction à $[I_2](t)$.
2. En utilisant la courbe (C'), déterminer la vitesse volumique de réaction pour $t = 0$ et $t = 15$ minutes.
3. En déduire comment évolue cette vitesse au cours du temps.

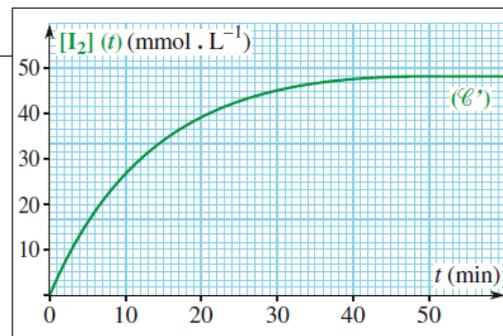
► Exploitation

- Par définition de $v(t)$: $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} \right)$

Le volume de la solution étant constant¹ :

$$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} \right)_{t=t_1} = \frac{V}{V} \cdot \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t=t_1} = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t=t_1}$$

La vitesse volumique de la réaction est égale à la dérivée temporelle de la concentration en diiode.



Doc. 7 Courbe $[I_2] = f(t)$.

1. Soit α une constante et $f(t)$ une fonction de la variable t .

La dérivée d'une constante étant nulle, on a :

$$\frac{d(\alpha \cdot f)}{dt} = \alpha \cdot \frac{df}{dt}$$

- Utilisons l'interprétation graphique du **document 8** : la vitesse de réaction à la date t_1 est égale au coefficient directeur (ou pente) de la tangente à la courbe (\mathcal{C}) au point d'abscisse t_1 . Traçons les tangentes à la courbe représentative de $[I_2](t)$ pour $t = 0$ et $t = 15$ min [Doc. 7].

$$v(0) = \frac{\overline{AB}}{\overline{OA}} = \frac{50}{11} \quad \text{soit} \quad v(0) = 4,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$v(15) = \frac{\overline{QR}}{\overline{PQ}} = \frac{(50-16,5)}{28} \quad \text{soit} \quad v(15) = 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La démarche utilisée dans cette activité peut être généralisée :

Pour déterminer $v(t_1)$ à partir de la courbe (\mathcal{C}) représentant la concentration $[E]$ de l'espèce E participant à la réaction :

- on mesure la pente de la tangente à (\mathcal{C}) au point d'abscisse t_1 ;
- on exprime l'avancement $x(t)$ en fonction de la concentration $[E]$ et du volume V ;
- on exprime la vitesse volumique $v(t)$ en fonction de $\frac{d[E]}{dt}$.

- Utilisons l'interprétation graphique : la courbe (\mathcal{C}) n'est pas une droite ; la pente de sa tangente diminue au cours du temps et il en est de même de la vitesse volumique de la réaction.

Les concentrations des réactifs sont des facteurs cinétiques. Or, au cours de la réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate, ces concentrations diminuent, ce qui provoque la diminution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps étudiée au *paragraphe 1.1*.

- Nous remarquons sur le graphique que :

- pour $t = 2 t_{1/2}$, le coefficient directeur de la tangente à la courbe $[I_2](t)$ n'est pas nul et $[I_2]$ est inférieure à $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$: la vitesse de réaction n'est pas nulle car l'évolution du système n'est pas achevée.
- $[I_2]$ atteint pratiquement sa valeur finale, $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de 60 min, soit environ 7 fois le temps de demi-réaction.

3.2 Utilisation de $t_{1/2}$

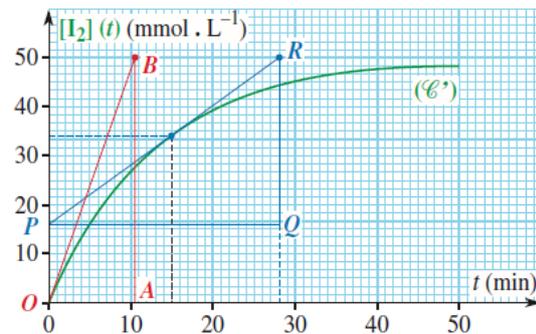
- Le **temps de demi-réaction** fournit une **échelle de temps** caractéristique du système étudié : l'expérience montre en effet qu'un système, siège d'une réaction caractérisée par un temps de demi-réaction $t_{1/2}$, cesse pratiquement d'évoluer au bout d'une durée de l'ordre de quelques $t_{1/2}$ (d'une dizaine à quelques dizaines, selon la réaction considérée et la précision cherchée).

Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée.

- La connaissance du temps de demi-réaction permet ainsi de choisir une méthode de suivi adaptée au système étudié : les systèmes caractérisés par un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ doivent être étudiés par des méthodes dont le **temps de réponse*** est très inférieur à $t_{1/2}$.

Ainsi, les réactions en solution dont le temps de demi-réaction est supérieur ou égal à quelques dizaines de secondes peuvent être étudiées par les méthodes classiques.

➤ Pour s'entraîner : Ex. 4



Doc. 8 Détermination des vitesses volumiques de réaction.



Doc. 10 La méthode de datation au ^{14}C repose sur l'invariance du temps de demi-vie de l'isotope ^{14}C . Contrairement au temps de demi-vie d'un isotope radioactif, le temps de demi-réaction d'un système chimique dépend généralement de sa composition et de la température.



Doc. 11 La coloration due aux ions MnO_4^- se répand peu à peu dans tout le mélange : ce phénomène, appelé diffusion, est une manifestation de l'agitation thermique dans les liquides.

4. Comment interpréter les différents facteurs cinétiques au niveau microscopique ?

4.1 Rôle des concentrations

Au cours de la réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate, la diminution des concentrations en réactifs provoque la diminution de la vitesse de la réaction au cours du temps.

Peut-on interpréter cette observation à l'échelle microscopique ?

La réaction entre les ions iodure et peroxydisulfate correspond à un transfert d'électrons des ions I^- vers les ions $S_2O_8^{2-}$. Les électrons n'existant pas à l'état libre en solution, ce transfert nécessite donc le **contact** entre les ions I^- et les ions $S_2O_8^{2-}$.

Dans une solution, les molécules et les ions sont en mouvement incessant et de nombreux chocs se produisent [Doc. 11]. Certains de ces chocs donnent **naissance** à de nouvelles entités tandis que les espèces **parents** disparaissent : la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de chocs, par unité de temps et de volume, est grand.

La probabilité de chocs entre les molécules (ou ions) de réactifs croît quand le volume de la solution diminue ou que le nombre de molécules de réactifs augmente [Doc. 12].

La grandeur qui permet de tenir compte des deux effets est le nombre de molécules de réactifs par unité de volume de solution, c'est-à-dire la **concentration** en réactifs.

On retrouve ainsi le fait que, pour des réactions en solution, la vitesse de réaction est une fonction croissante des concentrations en réactifs.

Comme dans les liquides, les molécules de gaz sont en perpétuel mouvement : l'interprétation de l'influence des concentrations en réactifs reste donc correcte pour des réactions entre espèces gazeuses.

Nous pouvons donc conclure :

Pour des réactions en solution ou en phase gazeuse, la vitesse volumique de réaction est une fonction croissante des concentrations en réactifs.

Quels sont alors les facteurs cinétiques qui interviennent dans une réaction où l'un des réactifs est un solide ?

➤ Pour s'entraîner : Ex. 11



Doc. 12 La probabilité de chocs est d'autant plus grande que le nombre de véhicules est plus grand et l'espace disponible plus petit.

4.2 Réactions dont l'un des réactifs est solide

Exploisons l'activité préparatoire B,

B. Réaction dont l'un des réactifs est solide

• Dans trois béchers, introduire le même volume d'une solution S de diiode puis ajouter, dans le bécher A, quelques clous en fer, et dans les béchers B et C, une masse de limaille de fer voisine de celle des clous. Dans le bécher C, maintenir une agitation.

• Comparer l'aspect des trois béchers après quelques minutes [Doc. 3].

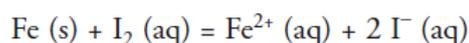
1. Sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $I_2(aq) / I^-(aq)$ et $Fe^{2+}(aq) / Fe(s)$, écrire l'équation de la réaction qui se produit.

Comment se manifeste pratiquement l'évolution du système ?

2. Qu'est-ce qui différencie les systèmes A et B ?

Qu'est-ce qui différencie les systèmes B et C ? Comment expliquer les différences de teintes observées ?

• Dans les trois cas, la décoloration, plus ou moins importante, observée dans les béchers, montre que le diiode est réduit par le métal fer selon une réaction, d'équation :



• Dans le bécher A contenant les clous, la décoloration ne devient que très lentement perceptible et reste localisée au voisinage des clous.

Dans le bécher B contenant de la limaille, sans agitation, la coloration brune s'est estompée plus rapidement, mais seulement au voisinage de la limaille.

Dans le bécher C, l'aspect de la solution est uniforme à cause de l'agitation et la décoloration est beaucoup plus marquée, ce qui montre que la réduction du diiode y est plus rapide.

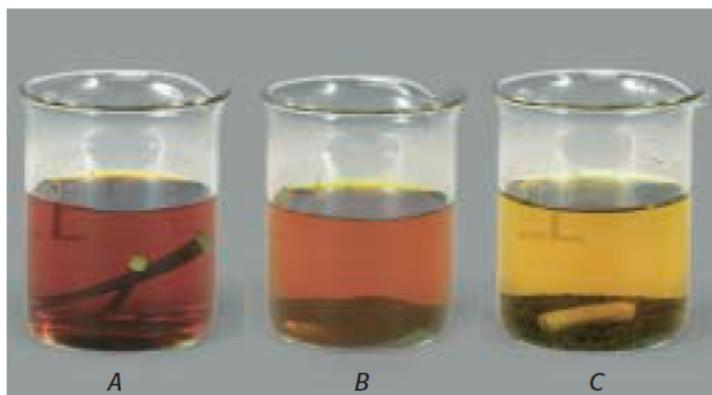
Comment interpréter ces observations au niveau microscopique ?

• Le transfert d'électrons entre le métal fer et le diiode ne peut se produire que par contact entre les molécules I_2 , libres de se déplacer dans la solution, et les atomes de fer, fixes dans le solide : ce contact se produit donc à la surface du solide [Doc. 13].

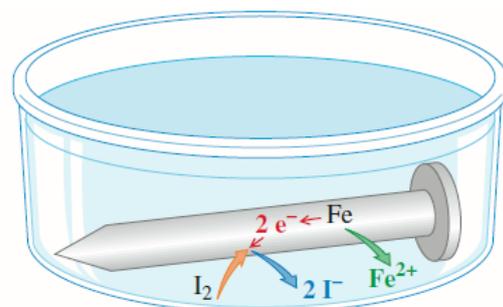
• La surface de contact entre le fer et la solution est plus grande pour la limaille que pour le clou : la vitesse de la réaction est donc plus grande dans le premier cas.

• L'agitation de la solution permet de renouveler la couche de solution en contact avec le fer et évite ainsi la diminution locale de la concentration en oxydant : la vitesse de la réaction est donc plus grande quand la solution est agitée.

Ces observations sont confirmées par de nombreuses autres expériences. Par exemple : action des acides ou du dioxygène sur les métaux [Doc. 14].



Doc. 3 Évolution des trois systèmes A, B et C.



Doc. 13 Le transfert d'électrons entre les réactifs a lieu à la surface du métal.



Doc. 14 De nombreuses réactions industrielles font intervenir des réactifs solides : avant tout traitement chimique, le solide est concassé et broyé afin d'offrir aux réactifs une surface d'attaque maximale.

Le facteur cinétique correspondant à un réactif solide est l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

> Pour s'entraîner : Ex. 8

4.3 L'efficacité des chocs

La transformation chimique macroscopique résulte des chocs entre les molécules de réactifs. Mais le nombre de molécules transformées par unité de temps est très inférieur au nombre de chocs par unité de temps ; certains chocs sont **sans conséquence chimique** : ils sont **inefficaces**.

Quels sont les chocs efficaces ?

- Seuls peuvent être efficaces les chocs entre réactifs [Doc.15a].
- Parmi ces chocs, seuls peuvent être efficaces les chocs où les deux molécules ont la disposition géométrique convenable [Doc. 15b et c].
- La réaction nécessite généralement, dans un premier temps, la rupture de certaines liaisons chimiques [Doc. 16]. L'énergie nécessaire est prélevée sur l'énergie cinétique des molécules ou des ions au moment du choc. Si cette énergie n'est pas suffisante, le choc est inefficace.

À une température donnée, toutes les molécules d'une solution ou d'un gaz n'ont pas la même énergie cinétique : parmi les chocs entre réactifs ayant une disposition convenable, seuls seront efficaces les chocs entre molécules suffisamment énergétiques.

Une élévation de température correspond à un accroissement de l'agitation moléculaire ; on en déduit :

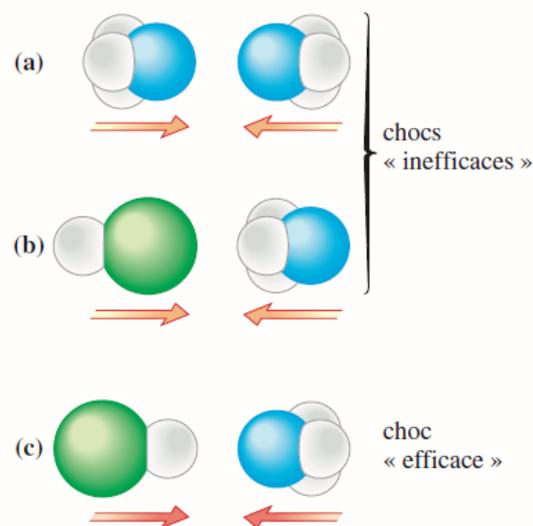
Quand la température croît, le nombre des chocs intermoléculaires par unité de temps et de volume et leur efficacité augmentent. C'est pourquoi la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.

4.4 Caractère aléatoire des chocs

Les chocs ont lieu au hasard des déplacements des différentes entités : ils sont **aléatoires***.

Il arrive donc que des chocs efficaces se déroulent entre des molécules de produits, provoquant leurs transformations en molécules de réactifs : la réaction directe et la réaction inverse se déroulent alors simultanément dans le système.

La vitesse de la réaction inverse augmente avec la concentration de ses réactifs, c'est-à-dire avec celle des produits de la réaction directe : lorsque la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse sont égales, la composition du système n'évolue plus.

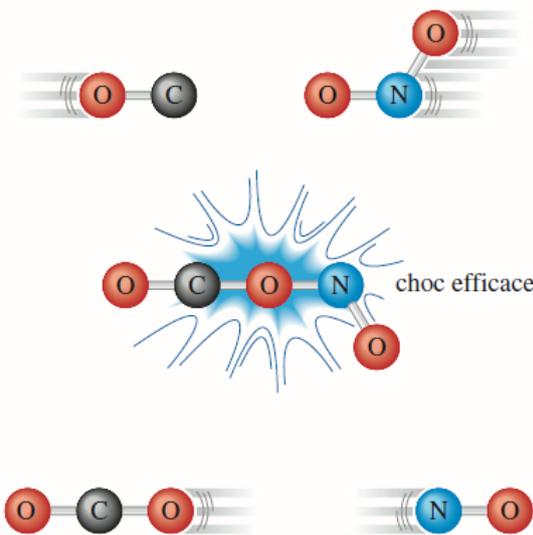


Doc. 15 Efficacité d'un choc pour le processus d'équation : $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

(a) $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$: inefficace ;

(b) $\text{HCl} + \text{NH}_3$: inefficace ;

(c) $\text{HCl} + \text{NH}_3$: efficace.



Doc. 16 Lors d'un choc efficace, certaines liaisons sont rompues.

4. Déterminer graphiquement $t_{1/2}$

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 est un composé peu stable, qui se dissocie en dioxyde de soufre et dichlore, selon la réaction totale, d'équation :



L'étude de la pression d'un mélange gazeux confiné dans une enceinte de volume $V = 1,50 \text{ L}$ et de température fixe permet de suivre l'avancement $x(t)$ de la réaction au cours du temps. On a obtenu, à la température $T = 573 \text{ K}$, les résultats suivants, pour une quantité initiale $n_0 = 46,3 \text{ mmol}$:

t (min)	5,0	10,0	20,0	30,0	
$x(t)$ (mmol)	4,4	8,4	15,2	20,9	
t (min)	40,0	50,0	70,0	80,0	90,0
$x(t)$ (mmol)	25,5	29,3	32,3	36,9	38,6

1. Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$ pour t compris entre 0 et 80 min.

Échelle : 1 cm pour 10 min ; 1 cm pour 5 mmol.

2. Faire un tableau d'avancement. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

3. a. Définir la vitesse volumique de la réaction et expliquer sa détermination à partir de la courbe fournie.

b. Déterminer graphiquement la vitesse volumique de la réaction pour les instants $t = t_{1/2}$ et $t = 2 t_{1/2}$.

4. La réaction est-elle achevée pour $t = 2 t_{1/2}$? Justifier la réponse.

11. Décomposition d'un oxyde

(voir résoudre un exercice)

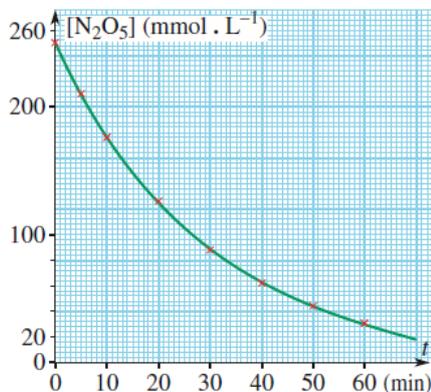
1. En solution dans le tétrachlorométhane, le pentaoxyde de diazote N_2O_5 se décompose en dioxygène et en dioxyde d'azote NO_2 . Écrire l'équation de la réaction.

2. La courbe donnant la concentration de N_2O_5 en fonction du temps est représentée ci-après. Définir et déterminer la vitesse volumique initiale de la réaction.

3. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et le déterminer sur le graphique.

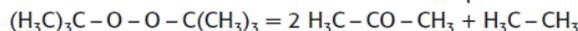
4. Au bout de combien de temps la concentration de N_2O_5 est-elle divisée par quatre ? par huit ? Comparer ces durées à $t_{1/2}$.

5. Quel phénomène physique évoque ce résultat ?



8. Reconnaître des facteurs cinétiques

Chauffé vers 150 °C à l'abri de l'air, le peroxyde de ditertiobutyle se dissocie en acétone et éthane selon la réaction d'équation :



À l'instant $t = 0$, on introduit, dans un récipient préalablement vidé et de volume V constant, une quantité n_{OP} de peroxyde, puis l'on mesure la concentration instantanée en acétone $C_a(t)$.

1. a. Les courbes montrent les résultats de trois expériences dont les conditions sont les suivantes : (I) $n_{\text{OP}}/V = 4,23 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\theta = 147 \text{ °C}$

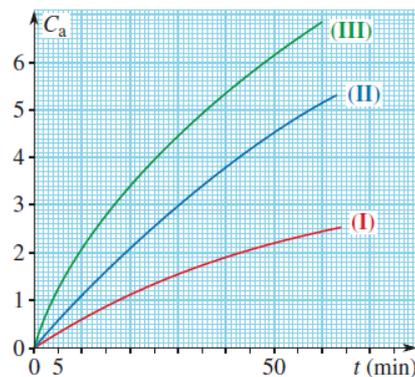
(II) $n_{\text{OP}}/V = 6,99 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\theta = 147 \text{ °C}$

(III) $n_{\text{OP}}/V = 4,23 \text{ mmol.L}^{-1}$; $\theta = 157 \text{ °C}$

Le récipient utilisé est le même dans les trois cas. Quels sont les facteurs cinétiques de cette réaction ?

Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence certains d'entre eux.

b. Interpréter leur action au niveau microscopique.

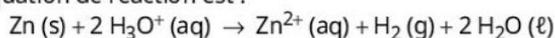


2. Calculer, dans les trois cas, la vitesse initiale de réaction.

3. Faire un tableau d'avancement puis déterminer, lorsque cela est possible, le temps de demi-réaction.

12 Suivi manométrique

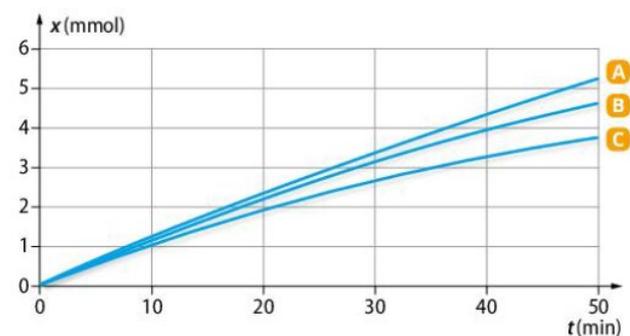
À l'aide d'un manomètre, on suit la transformation dont l'équation de réaction est :



Les données expérimentales sont :

Expérience	1	2	3
$m(\text{Zn})$ (en g)	0,50	0,50	0,50
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (en mol · L ⁻¹)	0,50	0,25	0,40
Température (en °C)	25	25	25

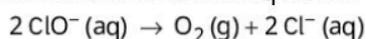
On obtient l'avancement de la réaction pour les trois expériences :



- Justifier le choix du capteur utilisé.
- Quel est le facteur cinétique mis en évidence ?
- Associer à chacune des courbes le numéro de l'expérience correspondante. Justifier la réponse.

13 Eau de Javel

L'eau de Javel contient des ions hypochlorite ClO^- . Ils peuvent donner lieu à la réaction d'équation :



Cette réaction qui peut durer plusieurs mois peut être accélérée en présence d'ions cobalt (II) Co^{2+} ou en présence de métaux comme le zinc, le fer ou le cuivre.

- Pourquoi dit-on que les ions cobalt (II), que le zinc, le fer et le cuivre sont des catalyseurs ?
- Parmi les éléments présentés, lesquels donnent lieu à une catalyse homogène ? à une catalyse hétérogène ? Justifier les réponses.
- Pourquoi est-il déconseillé de conserver l'eau de Javel dans des contenants métalliques ?

16 Eau oxygénée et ions iodure

L'eau oxygénée peut se décomposer lentement en présence d'ions iodure selon la réaction d'équation :



Par spectrophotométrie, on détermine la concentration en quantité de matière du diiode formé au cours du temps, voici les résultats :

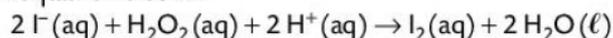
t (en s)	0	126	434	682	930
$[\text{I}_2]$ (en mmol · L ⁻¹)	0,00	1,74	4,06	5,16	5,84

- Calculer la vitesse volumique d'apparition du diiode aux instants $t_2 = 126$ s et $t_4 = 682$ s.
- Comparer ces deux vitesses.

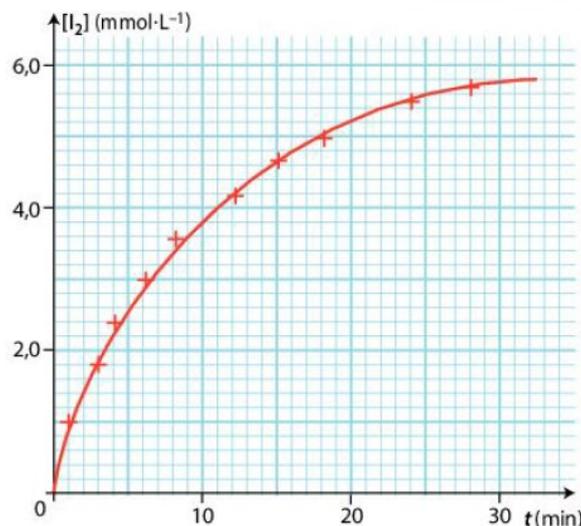
8 Déterminer une vitesse d'apparition

Exploiter un graphique.

On trace l'évolution temporelle de la concentration en diiode $\text{I}_2 \text{ (aq)}$, $[\text{I}_2] = f(t)$, lors de la réaction entre les ions iodure $\text{I}^- \text{ (aq)}$ et le peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (aq)}$. L'équation s'écrit :



- Déterminer graphiquement les vitesses volumiques d'apparition du diiode à $t_1 = 0$ min et $t_2 = 10$ min, puis conclure.



9 Déterminer une vitesse de disparition

Faire preuve d'esprit critique et argumenter.

En solution dans le tétrachlorométhane, le pentaoxyde de diazote N_2O_5 se décompose lentement en dioxygène O_2 et en dioxyde d'azote NO_2 . On suit l'évolution temporelle de la concentration en N_2O_5 de la solution :

t (min)	0	5	10	20	30	40	50	60
$[\text{N}_2\text{O}_5]_t$ (mmol · L ⁻¹)	250	210	176	125	89	62	43	31

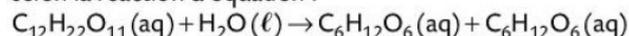
- Écrire l'équation de la réaction.
- Déterminer, à partir du tableau puis graphiquement, les vitesses volumiques de disparition du pentaoxyde de diazote à $t_1 = 5$ min.
- Expliquer les écarts éventuels constatés.

13 Connaître les critères de réussite

Hydrolyse du saccharose

Tracer et exploiter un graphique.

Le saccharose s'hydrolyse dans l'eau en glucose et fructose, selon la réaction d'équation :



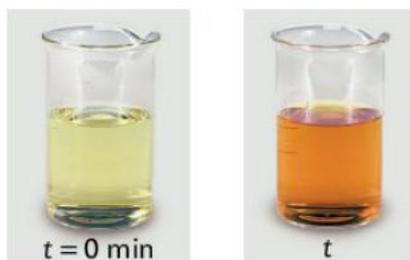
On suit l'évolution temporelle de la concentration C en saccharose d'une solution :

t_i (min)	0	200	400	600	800	1 000	2 000
C_i (mmol · L ⁻¹)	200	100	50	25	12,5	6,3	3,1

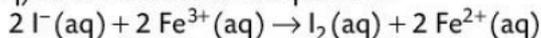
- Tracer la courbe $C_i = f(t_i)$.
- Déterminer graphiquement les vitesses volumiques v_i de disparition du saccharose aux instants $t_i = 0$; 300 ; 600 et 900 min.
- Tracer $v_i = f(C_i)$ et conclure sur l'ordre de la réaction par rapport au saccharose.

16 Oxydation des ions iodure

| Proposer des hypothèses.



Les ions iodure $I^-(aq)$ réagissent avec les ions fer (III) $Fe^{3+}(aq)$ selon la réaction d'équation :



La vitesse initiale de disparition des ions iodure $v_{disp}(I^-)_0$ s'écrit :

$$v_{disp}(I^-)_0 = k \times [I^-]_0^\alpha \times [Fe^{3+}]_0^\beta$$

On réalise deux séries de mesures expérimentales.

Pour chacune d'elles, on détermine les vitesses initiales de disparition des ions iodure.

Première série de mesures

$[I^-]_0$ (mmol · L ⁻¹)	4,0	4,0	4,0	4,0
$[Fe^{3+}]_0$ (mmol · L ⁻¹)	1,7	8,2	18,1	25,2
$v_{disp}(I^-)_0$ (μmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	0,50	2,32	5,12	7,10

Deuxième série de mesures

$[Fe^{3+}]_0$ (mmol · L ⁻¹)	1,7	1,7	1,7	1,7
$[I^-]_0$ (mmol · L ⁻¹)	4,0	9,6	13,0	13,3
$v_{disp}(I^-)_0$ (μmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)	0,50	2,70	4,92	5,26

- Identifier le réactif par rapport auquel la réaction est d'ordre 1.

7 Exploiter un temps de demi-réaction

| Exploiter un tableau.

Le tableau suivant donne l'évolution au cours du temps de la concentration d'une solution en ions permanganate $MnO_4^-(aq)$ lors de leur réaction avec l'acide oxalique.

t (s)	0	20	40	60	70
$[MnO_4^-(aq)]$ (mmol · L ⁻¹)	2,00	1,92	1,68	1,40	0,95
t (s)	80	90	100	130	180
$[MnO_4^-(aq)]$ (mmol · L ⁻¹)	0,59	0,35	0,15	0,07	0

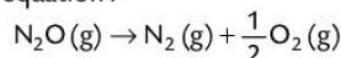
- Donner un encadrement du temps de demi-réaction, puis le comparer à la durée de réaction.

17 Fast and furious

| Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.



Le protoxyde d'azote $N_2O(g)$ est un gaz utilisé pour améliorer les performances des moteurs de voitures par un apport de dioxygène. Rendus populaires dans le film *Fast and Furious*, les systèmes NOS (Nitrous Oxide Systems) permettent d'injecter le protoxyde d'azote $N_2O(g)$ dans la chambre de combustion du moteur, en même temps que l'air et l'essence. Lors de la compression, le gaz se réchauffe, se décompose en produisant du dioxygène selon la réaction d'équation :



Pour étudier la cinétique de cette décomposition, on introduit, dans un récipient de volume V constant, une quantité $n_0 = 41,3$ mmol de protoxyde d'azote et on relève, au cours du temps, la pression P des gaz dans l'enceinte. La température T est maintenue à 600 °C. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	12	25	45	90
P (bar)	1,000	1,062	1,120	1,195	1,314

1. Citer un capteur ayant permis de suivre l'évolution du système.
2. a. La réaction étudiée est-elle lente ou rapide ?
b. Dans le moteur, la combustion entraîne une forte élévation de la température qui peut atteindre 2 000 °C. Justifier l'utilisation du protoxyde d'azote pour obtenir rapidement un gain de puissance.
3. Établir un tableau d'avancement du système.
4. a. Exprimer la pression initiale P_0 en fonction de n_0 , R , T et V où R est la constante du gaz parfait.
b. Montrer que la pression P régnant dans l'enceinte, à un instant t , est égale à $(n_0 + \frac{x}{2}) \times \frac{R \times T}{V}$, où x est l'avancement de la réaction.
c. Montrer que $n(O_2) = n_0 \times \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)$.
d. Exprimer $n(N_2O)$ en fonction de n_0 , P et P_0 .
5. Tracer l'évolution de la quantité $n(N_2O)$ au cours du temps.
6. a. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
b. Déterminer la quantité $n(N_2O)_{t_1}$ à $t_1 = 2 \times t_{1/2}$.
c. Comparer $n(N_2O)_{t_1}$ et $\frac{n_0}{2}$. Pourquoi peut-on conclure que la réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O ?
7. Quelle est l'influence d'une admission plus importante de protoxyde d'azote sur la vitesse du véhicule ?

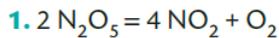
8 Déterminer une vitesse d'apparition

$$\text{À } t_1 = 0 \text{ min} : v_{\text{app}}(\text{I}_2)(t_1) = 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{À } t_2 = 10 \text{ min} : v_{\text{app}}(\text{I}_2)(t_2) = 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La vitesse d'apparition diminue quand t augmente. Or, quand t augmente, la quantité des réactifs diminue. Donc la baisse de concentration des réactifs ralentit l'évolution du système.

9 Déterminer une vitesse de disparition



2. À partir du tableau : la vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de la pente de la courbe au point considéré.

Calcul de la pente en $t_1 = 5 \text{ min}$:

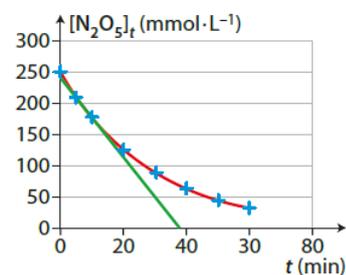
$$\frac{176 - 210}{10 - 5} = -6,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5)(t_1) = 6,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Graphiquement : on trace la courbe $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = f(t)$ et on calcule la pente de la tangente au point $t_1 = 5 \text{ min}$ qui vaut environ :

$$\frac{250 - 0}{0 - 35} = -7,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{donc } v_{\text{disp}}(\text{N}_2\text{O}_5)(t_1) = 7,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

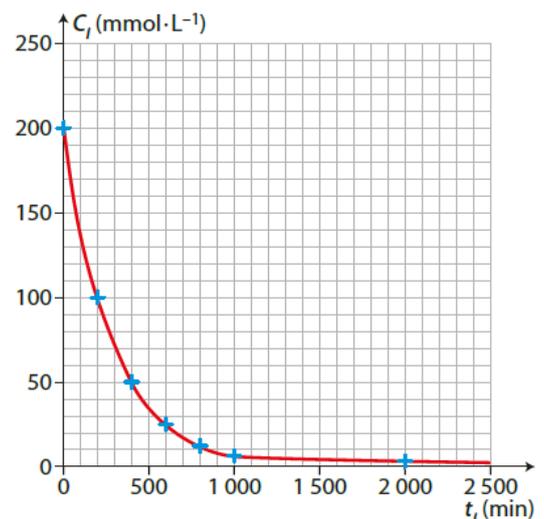


3. Les écarts proviennent de la manière de calculer la pente. Dans le premier cas, on utilise deux points expérimentaux, dans l'autre cas on trace une tangente au point $t = 5 \text{ min}$. La deuxième méthode est généralement plus précise.

13 Connaître les critères de réussite

Hydrolyse du saccharose

1. Tracé de la courbe $C_t = f(t)$.



12 1. Dans la réaction étudiée, il se forme du dihydrogène gazeux. On peut donc suivre l'évolution de la transformation en mesurant la pression du gaz qui s'échappe, directement reliée à la quantité de matière de dihydrogène.

2. Dans les trois expériences menées, seule la concentration de l'ion oxonium varie. Le facteur cinétique étudié est donc la concentration en réactifs.

3. La concentration des réactifs est un facteur cinétique, c'est-à-dire que plus la concentration en réactifs est élevée, plus la réaction est rapide, donc plus les produits se forment rapidement, et plus l'avancement de la réaction augmente rapidement.

La courbe **A** correspond donc à l'expérience où la concentration en ions oxonium est la plus élevée, c'est l'expérience 1.

La courbe **C** correspond à l'expérience où la concentration en ions oxonium est la plus faible, c'est l'expérience 2.

La courbe **B** correspond à l'expérience où la concentration en ions oxonium est intermédiaire, c'est l'expérience 3.

13 1. Les ions Co^{2+} , le zinc, le fer et le cuivre jouent le rôle de catalyseur car ils peuvent accélérer la réaction mais n'apparaissent pas dans son bilan réactionnel.

2. Les ions Co^{2+} donnent lieu à une catalyse homogène car ils forment une seule phase liquide avec les réactifs. Le zinc, le fer et le cuivre donnent lieu à une catalyse hétérogène car ces éléments sont solides, donc dans une phase différente des réactifs qui sont tous en phase liquide.

3. Dans un contenant métallique, la réaction de décomposition de l'eau de Javel serait accélérée, et le détergent serait rapidement inactif.

16 1. On calcule la vitesse d'apparition du diiode aux points d'indice 2 et 4 :

$$v_{\text{I}_2}(2) = \frac{([\text{I}_2]_3 - [\text{I}_2]_1)}{t_3 - t_1} = \frac{4,06 - 0,00}{434 - 0} \\ = 9,35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

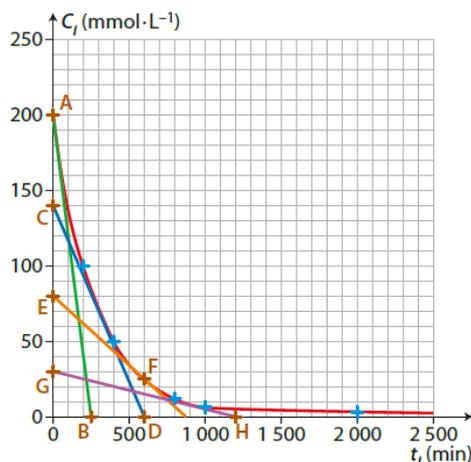
$$v_{\text{I}_2}(4) = \frac{[\text{I}_2]_5 - [\text{I}_2]_3}{t_5 - t_3} = \frac{5,84 - 4,06}{930 - 434} \\ = 3,59 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. On compare ces deux vitesses en calculant leur rapport :

$$\frac{v_{\text{I}_2}(2)}{v_{\text{I}_2}(4)} = \frac{9,35 \times 10^{-3}}{3,59 \times 10^{-3}} = 2,61 \text{ (on reprend les valeurs exactes des deux calculs précédents).}$$

La vitesse à l'instant t_2 est presque trois fois plus grande que la vitesse à l'instant t_4 .

2. On trace les tangentes aux points 0, 300, 600 et 900 min.



La vitesse volumique de disparition est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe au point considéré.

• Calcul de la pente en $t = 0$ min grâce au segment AB :

$$\frac{0 - 200}{250 - 0} = -0,80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(0) = 0,80 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

• Calcul de la pente en $t = 300$ min grâce au segment CD :

$$\frac{0 - 140}{600 - 0} = -0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(300) = 0,23 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

• Calcul de la pente en $t = 600$ min grâce au segment EF :

$$\frac{0 - 80}{850 - 0} = -0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(600) = 0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

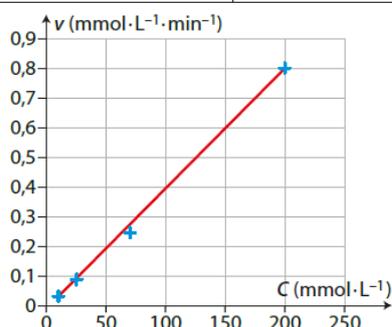
• Calcul de la pente en $t = 900$ min grâce au segment GH :

$$\frac{0 - 30}{1200 - 0} = -0,03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Donc } v_{\text{disp}}(900) = 0,03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. Pour les valeurs 300 et 900 min, on lit la valeur de la concentration sur le graphe précédent :

t (min)	Concentration ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Vitesse disparition ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	200	0,80
300	70	0,23
600	25	0,09
900	10	0,03

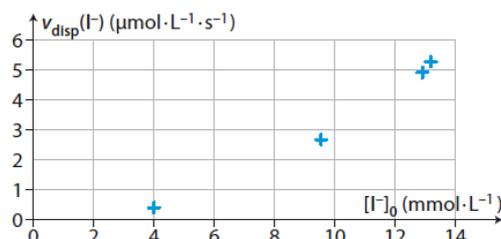
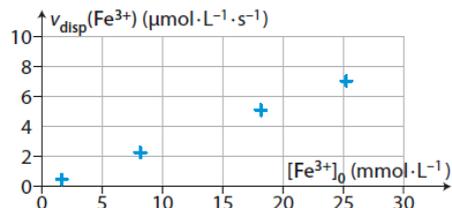


On constate que la vitesse volumique de disparition du saccharose est proportionnelle à la concentration de saccharose au cours du temps. La réaction suit donc un ordre 1 par rapport au saccharose.

16 Oxydation des ions iodure

On trace pour chaque série de mesures la courbe donnant la vitesse de disparition en fonction de la concentration du réactif introduit en quantité variable.

Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à un réactif, la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration de ce réactif. Il suffit donc de déterminer laquelle des deux courbes est une droite.



On conclut donc que la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport aux ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

7 Exploiter un temps de demi-réaction

Le réactif limitant est l'ion permanganate $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$. Sa concentration initiale est $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le temps de demi-réaction correspond au moment où la concentration en ions permanganate MnO_4^- a été divisée par deux, donc ici lorsqu'elle atteint $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cela correspond à un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ compris dans l'intervalle $[60 \text{ s} ; 70 \text{ s}]$. La durée de la réaction est environ égale à trois fois le temps de demi-réaction.

17 Fast and Furious

1. et 2. a. La réaction est lente : elle peut être suivie par un capteur comme un pressiomètre.

b. La température est un facteur cinétique pour la réaction de décomposition du protoxyde d'azote $N_2O(g)$; la forte augmentation de la température lors de la combustion dans le moteur va augmenter la vitesse de production de dioxygène $O_2(g)$ et ainsi augmenter les performances du moteur.

3. En notant x l'avancement de la réaction :

État du système	Avancement (mol)	$N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$		
État initial (à $t = 0$)	0	n_0	0	0
État en cours de transformation (à t)	x	$n_0 - x$	x	$\frac{1}{2}x$
État final (à $t = t_f$)	x_f	$n_0 - x_f$	x_f	$\frac{1}{2}x_f$

4.a. D'après la loi des gaz parfaits, $P \times V = n \times R \times T$.

En appliquant cette loi à l'instant initial pour lequel $n_{\text{tot gaz}} = n_0$,

$$\text{alors : } P_0 = \frac{n_0 RT}{V}.$$

b. À un instant t quelconque de la réaction,

$$n_{\text{tot gaz}} = (n_0 - x) + x + \frac{x}{2} = n_0 + \frac{x}{2}$$

$$\text{Donc } P = n_{\text{tot gaz}} \times \frac{RT}{V} = \left(n_0 + \frac{x}{2}\right) \times \frac{RT}{V}.$$

$$c. P = \left(n_0 + \frac{x}{2}\right) \times \frac{RT}{V} = \left(n_0 \times \frac{RT}{V}\right) + \left(\frac{x}{2} \times \frac{RT}{V}\right)$$

$$P = P_0 + n(O_2) \times \frac{RT}{V}.$$

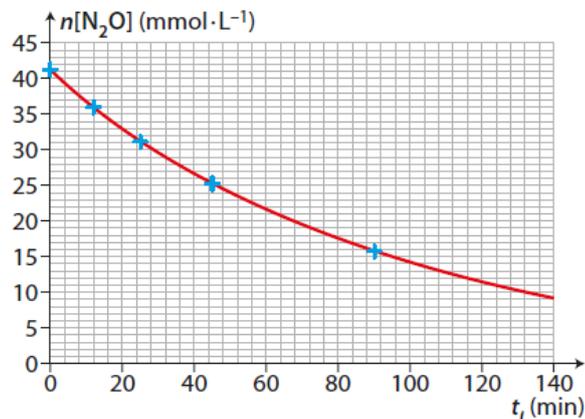
$$\text{Donc } n(O_2) = \frac{V}{RT} \times (P - P_0)$$

$$= \frac{n_0}{P_0} \times (P - P_0) = n_0 \times \left(\frac{P}{P_0} - 1\right).$$

$$d. n(N_2O) = n_0 - x = n_0 - 2n \times (O_2) = n_0 - 2n_0 \times \frac{P}{P_0} + 2n_0$$

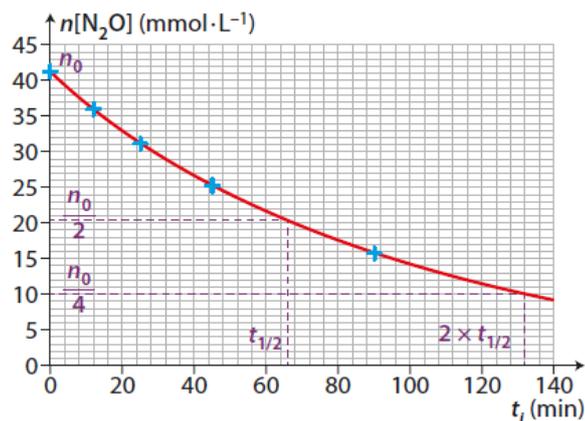
$$n(N_2O) = n_0 \times \left(3 - 2\frac{P}{P_0}\right).$$

5.



6. a. Graphiquement : $t_{1/2} = 66$ min.

b.



Pour $t_1 = 2 \times t_{1/2} = 132$ min, $n(N_2O)_{t_1} = 9,9$ mmol.

Or $\frac{n_0}{2} = 20,7$ mmol et $\frac{n_0}{4} = 10,3$ mmol.

Donc $n(N_2O)_{t_1}$ est environ égal à la moitié de $\frac{n_0}{2}$: on constate

qu'entre $t_{1/2}$ et $2 \times t_{1/2}$, la quantité de protoxyde d'azote $N_2O(g)$ a été de nouveau divisée par 2.

Ceci est caractéristique d'une réaction d'ordre 1 (par rapport au protoxyde d'azote $N_2O(g)$).

7. Plus l'admission de protoxyde d'azote $N_2O(g)$ sera grande, plus du dioxygène $O_2(g)$ sera produit, plus les performances du moteur seront augmentées, plus la vitesse du véhicule sera grande.