

Chapitre 3

PRINCIPAUX FACTEURS CINÉTIQUES

OBJECTIFS

- 1/ Définir un facteur cinétique.
- 2/ Reconnaître les principaux facteurs cinétiques et leurs effets sur la cinétique d'une réaction.
- 3/ Distinguer entre catalyseur et réactif.

PRÉREQUIS

- * Calcul des quantités de matière d'une entité contenue dans une solution à partir de sa concentration et vice-versa.
- * Dilution d'une solution.
- * Identification des ions par formation de précipité.

PLAN

- I- Influence de la concentration en réactifs sur la vitesse d'une réaction
- II- Influence de la température sur la vitesse d'une réaction
- III- Influence d'un catalyseur sur la vitesse d'une réaction
- IV- Conclusion
- V- Applications



Les enzymes produites par diverses levures servent à faire lever le pain ou à affiner les fromages.

A basses températures, le pain, les fromages peuvent se conserver plusieurs jours, voire plusieurs mois selon la température.

Préciser le rôle que joue les enzymes d'une part et les basses températures d'autre part?

Que se passe-t-il si le congélateur ou le réfrigérateur tombe en panne? Y a-t-il d'autres moyens pour conserver les aliments?

De quels facteurs dépend la vitesse d'une réaction?

I- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES REACTIFS SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

I.1.a) Première activité

Dans quatre béchers (**Fig.1**) numérotés (1), (2), (3) et (4), contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentrations molaires $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement, ajouter un volume $V_0 = 1 \text{ mL}$ d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 4 mL d'une solution d'empois d'amidon.

A l'instant $t = 0$, introduire simultanément :

- 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans chacun des béchers (1) et (2) ;
- 25 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans chacun des béchers (3) et (4).

Noter, pour chaque système, la durée Δt qui s'écoule entre l'instant initial et l'instant d'apparition d'une coloration bleue noire.



Figure 1

1. Remplir le tableau suivant :

| Béchers n° | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|-----|-----|-----|-----|
| Concentration initiale de $K_2S_2O_8$ dans le mélange (mol.L^{-1}) | | | | |
| Concentration initiale de KI dans le mélange (mol.L^{-1}) | | | | |
| Δt (min) | | | | |

2. Comparer les concentrations des réactifs se trouvant dans les béchers (2) et (1) d'une part et (2) et (3) d'autre part.

3. Comparer les valeurs de Δt_2 et Δt_1 d'une part et, Δt_2 et Δt_3 d'autre part. Conclure.

4. La valeur de la durée Δt_4 est-elle prévisible ?

I.1.a) Interprétation

| Béchers n° | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Concentration initiale de $K_2S_2O_8$ dans le mélange (mol.L^{-1}) | $1,25 \cdot 10^{-2}$ | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | $2,50 \cdot 10^{-3}$ | $1,25 \cdot 10^{-3}$ |
| Concentration initiale de KI dans le mélange (mol.L^{-1}) | $3,12 \cdot 10^{-1}$ | $3,12 \cdot 10^{-1}$ | $3,12 \cdot 10^{-2}$ | $3,12 \cdot 10^{-2}$ |

On a toujours mesuré la durée nécessaire à la formation d'une quantité n_0 mol de diiode ($n_0 = \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$) qui est réduite par la même quantité ($C_0 V_0 = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol) de thiosulfate présente dans chacun des systèmes étudiés.

En considérant les systèmes chimiques contenus dans les béchers (2) et (1), on peut noter qu'on a augmenté la concentration des ions peroxydisulfate en gardant constante celle des ions iodure. Comme Δt_2 est supérieure à Δt_1 on en déduit que la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate augmente quand la concentration du réactif $S_2O_8^{2-}$ a augmenté. En considérant les systèmes chimiques contenus dans les béchers (2) et (3), on peut noter qu'on a diminué la concentration des ions iodure en gardant constante celle des ions peroxydisulfate. Comme Δt_3 est supérieure à Δt_2 on en déduit que la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate a diminué quand la concentration du réactif I^- a diminué. Donc, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la concentration de la solution en ions iodure et/ou en ion peroxydisulfate est grande.

Δt_4 est supérieure à Δt_1 , à Δt_2 et à Δt_3 . Un tel résultat est prévisible puisque la concentration de chacun des deux réactifs est la plus faible par rapport aux trois premières situations.

I.2.a) Deuxième activité

Réaliser le mélange du bécher (1) et aussitôt ajouter 40,0 mL d'eau distillée et noter la durée $\Delta t'$ qui s'écoule entre l'instant du mélange des réactifs et l'instant d'apparition d'une coloration bleue noire.

Comparer la durée $\Delta t'$ à la durée Δt_1 mesurée au cours de l'activité précédente. Conclure.

I.2.b) Interprétation

La durée $\Delta t'$ nécessaire pour voir réagir $n = C_0 V_0$ d'ions thiosulfate avec le diiode formé est supérieure à Δt_1 .

Pour des quantités de réactifs égales mais des concentrations différentes, les vitesses de réaction sont différentes. Donc, la vitesse d'une réaction ne dépend pas de la quantité de matière des entités réactives mais elle dépend de leur concentration.

En général, la vitesse d'une réaction décroît quand les concentrations en réactifs décroissent.

I.3. Interprétation microscopique

Au niveau microscopique, les entités chimiques d'un système chimique sont animées en permanence de mouvements désordonnés, appelé **agitation thermique**.

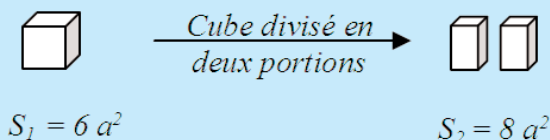
Pour qu'une transformation chimique ait lieu, les réactifs mis en jeu doivent entrer en chocs suffisamment énergétiques pour conduire à la rupture de liaisons et permettre l'établissement de nouvelles liaisons. De tels chocs sont qualifiés de **chocs efficaces**. Pendant un intervalle de temps donné, plus la **probabilité** des chocs entre les entités réactives est grande, plus le nombre de chocs efficaces est grand et plus la vitesse de la réaction est élevée.

Dans une phase d'un système chimique, cette probabilité est d'autant plus grande que le volume V de la phase en question est petit et que le nombre de molécules de réactifs qu'elle renferme est élevé. La grandeur qui permet de tenir compte de ces deux effets n'est autre que le nombre de moles par unité de volume du système, c'est-à-dire la **concentration des réactifs**.

Remarque

Pour les réactions se produisant à l'interface solide-gaz ou solide-liquide la réaction est d'autant plus rapide que l'interface est grande.

Plus un solide est divisé en portions de plus en plus petites, plus sa surface est grande.



II- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

II.1. Activité

Préparer trois béchers numérotés (1), (2) et (3). Le bécher (1) contient de l'eau chauffée à 70°C environ, le bécher (2) de l'eau à la température ambiante et le bécher (3) de l'eau glacée.

Dans trois tubes à essai numérotés (a_1), (a_2) et (a_3) introduire 4 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; et dans trois autres tubes à essai numérotés (b_1), (b_2) et (b_3) introduire 4 mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Placer les tubes (a_1) et (b_1) dans le bécher (1), les tubes (a_2) et (b_2) dans le bécher (2) et les tubes (a_3) et (b_3) dans le bécher (3).

Après quelques instants, mélanger simultanément les contenus des tubes (b_1), (b_2) et (b_3) respectivement avec ceux des tubes (a_1), (a_2) et (a_3) (**fig.2**) et déclencher aussitôt un chronomètre. *Noter l'intensité de la coloration des trois mélanges après une durée $\Delta t = 2 \text{ min}$. Conclure.*



Figure 1

II.2. Interprétation

La coloration jaune brune est plus intense dans le tube (a_1) que dans le tube (a_2). De même, elle est plus intense dans le tube (a_2) que dans le tube (a_3). Pendant la même durée Δt , la quantité de diiode formée est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Donc, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que la température est élevée.

La vitesse d'une réaction croît quand **la température** croît.

II-3. Interprétation microscopique

Au niveau microscopique et à une température donnée, les entités chimiques d'un système chimique n'ont pas la même énergie cinétique et de ce fait les chocs entre les réactifs ne sont pas tous efficaces.

Une augmentation de la température correspond à un accroissement de l'agitation thermique des constituants du système, en conséquence la fréquence des chocs et l'énergie qu'ils mettent en jeu augmentent.

La probabilité pour qu'un choc efficace ait lieu entre les entités réactives est d'autant plus grande que la température du système est élevée. La transformation chimique est de ce fait plus rapide.

Remarque

Pour qu'un système garde la composition qu'il avait à température élevée, on le soumet à une trempe. **La trempe** désigne un refroidissement brusque d'un système chimique dont on veut arrêter l'évolution. On parle alors, de blocage cinétique.

III- INFLUENCE DES CATALYSEURS SUR LA VITESSE D'UNE REACTION

III.1. Activité

Préparer deux tubes à essai numérotés (1) et (2) contenant chacun 5 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Ajouter dans le tube (2) quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'instant $t = 0$, introduire simultanément dans les deux tubes 5 mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter l'intensité de la coloration des deux mélanges après une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$. Conclure.

Dans le tube (2), ajouter goutte à goutte une solution de thiosulfate de sodium à $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à la décoloration de la solution obtenue puis, introduire quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter la couleur du précipité formé. Conclure

III.2. Interprétation

La couleur jaune brune apparaît plus vite dans le tube (2) que dans le tube (1). Dans le tube (1) la couleur jaune brune s'intensifie progressivement alors que dans le tube (2) elle devient intense presque instantanément. L'ajout des ions Fe^{2+} accélère donc, l'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate.

La formation du précipité vert indique que les ions fer (II) se retrouvent dans le système en fin de réaction.

On dit que les ions fer (II) jouent le rôle de catalyseur pour cette réaction.

Un catalyseur est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

Dans l'exemple étudié, les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase. Une telle catalyse est dite **catalyse homogène**.

En classe de troisième année secondaire, on a vu que l'oxydation ménagée de l'éthanol à l'air libre est cinétiquement très lente ; l'introduction d'un fil de cuivre porté au rouge dans un mélange contenant de la vapeur d'éthanol et de l'oxygène de l'air rend la réaction plus rapide. Les réactifs et le catalyseur sont en contact et appartiennent à deux phases différentes. Une telle catalyse est dite **catalyse hétérogène**.

III-3. Interprétation microscopique

III.3.a) Activité

Préparer deux tubes à essai numérotés (3) et (4).

Dans le tube (3) introduire 5 mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration molaire $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de fer(II) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et aussitôt, ajouter quelques gouttes d'une solution de soude 1M.

Dans le tube (4) introduire 5 mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration molaire $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter deux gouttes d'une solution de sulfate de fer (III) de concentration molaire $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Noter vos observations, puis interpréter.

III.3.b) Interprétation

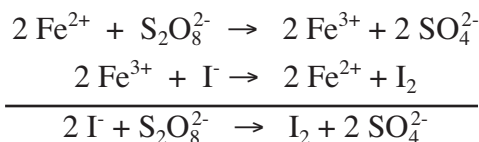
L'apparition instantanée d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer (III) dans le tube (3) indique que les ions Fe^{2+} ont réagi très rapidement avec les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ selon la réaction symbolisée par l'équation chimique:



L'apparition rapide d'une coloration jaune brune intense dans le tube (4) indique que les ions Fe^{3+} ont réagi très rapidement avec les ions iodure I^- selon la réaction symbolisée par l'équation chimique:



Lors d'une catalyse, la réaction globale lente est remplacée par deux ou plusieurs réactions rapides au cours desquelles participe le catalyseur en tant que réactif et en tant que produit et de ce fait il se trouve régénéré, donc globalement il n'est pas consommé :



Remarque

Le catalyseur ne modifie pas la composition du système chimique à la fin de la transformation.

IV- CONCLUSION

Toutes ces expériences montrent que l'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence ; mais aussi des conditions expérimentales.

Selon les conditions expérimentales, une réaction lente peut devenir rapide et vice-versa. Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés **facteurs cinétiques**.

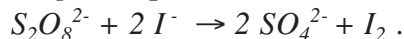
Les principaux facteurs cinétiques sont :

- la concentration des réactifs ;
- la température ;
- les catalyseurs.

Exercice d'entraînement

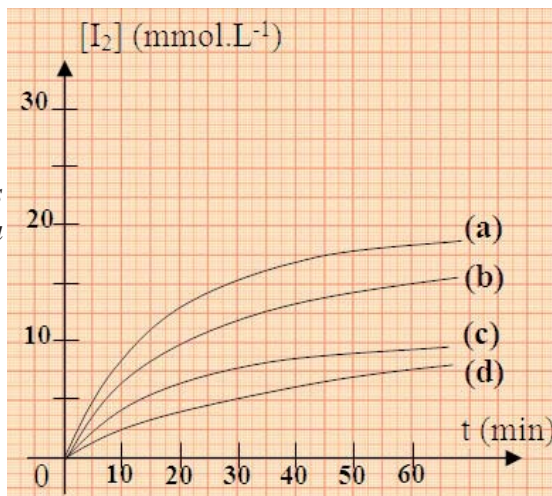
Enoncé

On réalise l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate selon la réaction symbolisée par l'équation :



On réalise 4 expériences dans les conditions expérimentales indiquées dans le tableau suivant :

| Expérience n° | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{I}^-]_0$ (mmol.L ⁻¹) | 30 | 60 | 30 | 60 |
| $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ (mmol.L ⁻¹) | 10 | 20 | 10 | 20 |
| θ (°C) | 20 | 20 | 40 | 40 |



La détermination, à différentes dates t , des avancements de la réaction se produisant au cours de chacune des expériences a permis de tracer les courbes ci-contre :

Attribuer, en le justifiant, chaque courbe à l'expérience qui convient.

Solution

1. Les vitesses volumiques initiales de réaction sont données par le coefficient directeur de la tangente à la courbe considérée au point d'abscisse $t = 0$.

Il est clair que l'on a : $v_{vol}(t = 0)_a > v_{vol}(t = 0)_b > v_{vol}(t = 0)_c > v_{vol}(t = 0)_d$.

On peut donc affirmer :

- qu'à l'expérience (1), pour laquelle les concentrations des réactifs sont les plus faibles et la température est la plus basse, correspond la vitesse la plus faible ; donc il lui correspond la courbe (d).

- qu'à l'expérience (4), pour laquelle les concentrations des réactifs sont les plus grandes et la température est la plus élevée, convient la vitesse la plus grande ; donc il lui correspond la courbe (a).

Pour attribuer les courbes (c) et (b) aux expériences qui conviennent il faut :

a) dresser les tableaux descriptifs d'évolution des deux systèmes chimiques

| Equation de la réaction | | $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$ | | | |
|-------------------------|--|---|------------------|----|----|
| Etat du système | Avancement volumique (mmol.L ⁻¹) | Concentration en (mmol.L ⁻¹) | | | |
| initial | 0 | $[S_2O_8^{2-}]_0$ | $[I^-]_0$ | 0 | 0 |
| intermédiaire | y | $[S_2O_8^{2-}]_0 - y$ | $[I^-]_0 - 2y$ | 2y | y |
| final exp(2) | 20 | $20 - y_f = 0$ | $60 - 2y_f = 20$ | 40 | 20 |
| final exp(3) | 10 | $10 - y_f = 0$ | $30 - 2y_f = 10$ | 20 | 10 |

Dans les deux systèmes le réactif limitant est le composé apportant les ions peroxodisulfate ;

b) déterminer la concentration finale du diiode pour chacune des expériences (2) et (3).

$[I_2]_{f(exp2)} = [S_2O_8^{2-}]_{o(exp2)} = 20 \text{ mmol.L}^{-1} > [I_2]_{f(exp3)} = [S_2O_8^{2-}]_{o(exp3)} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

On peut donc affirmer que la courbe (b) correspond à l'expérience (2) et la courbe (c) correspond à l'expérience (3).

V- APPLICATIONS

V-1. La cuisson des aliments

Le temps de cuisson d'un aliment est d'autant plus court que la température est plus élevée. C'est pour cela qu'on utilise souvent l'autocuiseur pour préparer très rapidement un repas.

La température de l'eau et des aliments dans cet appareil peut atteindre 120°C car la pression à l'intérieur voisine les 2 bars.

V-2. La conservation des aliments

Sous l'action de micro-organismes, les aliments sont le siège de diverses décompositions qui produisent des poisons appelés toxines. Pour conserver les aliments, on les place dans des milieux à basses températures :

- dans un réfrigérateur la température est voisine de 4°C , les aliments ne peuvent se conserver que quelques jours ;
- dans un congélateur la température est voisine de -20°C , les aliments peuvent se conserver plusieurs mois.

V-3. La conservation des cellules biologiques

Les cellules biologiques (spermatozoïdes, ovules, embryons...) se conservent indéfiniment à la température de l'azote liquide (-196°C).

V-4. Les réactions biochimiques

Les réactions biochimiques sont catalysées par des macromolécules appelées enzymes. Les enzymes effectuent, dans des conditions expérimentales ordinaires (sous pression atmosphérique, à la température de 37°C et $\text{pH} = 7,4$ pour l'organisme humain), des réactions que les industriels réalisent soit beaucoup lentement, soit dans des conditions plus difficiles.

Grâce à une enzyme, contenant du fer et du molybdène, les bactéries présentes dans les nodosités des légumineuses réalisent la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, dans les conditions ordinaires de température et de pression.

Pour réaliser cette même réaction, l'industrie chimique utilise un catalyseur à base de fer et des conditions de température et de pression beaucoup plus élevées: 350°C et 200 bars.

V-5. Catalyse sélective

Certains systèmes chimiques peuvent être le siège d'une transformation chimique modélisée par des réactions lentes possibles spontanément. Un catalyseur judicieusement choisi peut favoriser une réaction en l'accéléralant sans modifier la cinétique des autres réactions. L'évolution du système est orientée.

Dans l'industrie l'éthanal est préparé par action du dioxygène sur l'éthène en présence de dichlorure de cuivre CuCl_2 , comme catalyseur, à 120°C et sous quelques atmosphères.

V-6. Les pots catalytiques

Le pot catalytique qui équipe les voitures est constitué d'un bloc de céramique recouvert de métaux (platine, palladium, rhodium). Il permet d'épurer les gaz toxiques à la sortie du pot d'échappement en provoquant :

- la réduction rapide des oxydes d'azote NO_x en diazote N_2 ;
- l'oxydation rapide du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO_2 ;
- et la combustion complète des hydrocarbures imbrûlés.

Remarques

Il est nécessaire d'utiliser une essence sans plomb car le plomb rend les pots catalytiques inefficaces.

FICHE EXPERIMENTALE

I. OBJECTIFS

Exploiter l'effet de la dilution et d'un abaissement de la température pour suivre l'évolution d'un système chimique.

Exploiter l'effet d'un catalyseur sur l'avancement d'une réaction.

II- PREMIERE EXPERIENCE A REALISER

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V' = 10,0$ mL d'une solution diluée d'empois d'amidon. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t_i = 0$, ajouter au mélange $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et déclencher aussitôt le chronomètre. Noter le volume V_{sln} de la solution (S) ainsi obtenue.

A l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, munie d'une propipette, prélever un volume $V = 5$ mL du mélange (S). A l'instant $t_1 = 3$ min, les introduire dans un erlenmeyer de capacité 100 mL contenant environ 40 mL d'eau glacée et effectuer le dosage du diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement introduite dans une burette graduée. Noter le volume V_3 de la solution de $Na_2S_2O_3$ versé à l'équivalence. Refaire la même opération chaque 3 min et consigner les résultats dans le tableau suivant :

| t(min) | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | 18 | 21 | 24 | 27 | 30 |
|------------|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| V_3 (mL) | | | | | | | | | | |
| x(mmol) | | | | | | | | | | |

III. PREMIER TRAVAIL A EFFECTUER

1. Comment est signalé l'équivalence au cours de ce dosage?
2. Relier l'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate dans le système (S) aux grandeurs V_3 , C_3 , V et V_{sln} .
3. Remplir la troisième ligne du tableau précédent et tracer la courbe $x = f(t)$, dans le même système d'axe (t, x) de la courbe (C) de la page 23 et ce, en utilisant la même échelle.
4. Comparer les deux courbes (positions relatives, $t_{1/2}$, x_f). Conclure.

IV. DEUXIEME EXPERIENCE A REALISER

Reprendre l'expérience précédente en ajoutant dans le système (S) 1 mL d'une solution 0,5 M de sulfate de fer (II) et consigner les résultats obtenus dans un tableau identique au précédent.

V. DEUXIEME TRAVAIL A EFFECTUER

1. Tracer la courbe $x = f(t)$ toujours dans le même système d'axe et avec la même échelle que la courbe précédente.
2. Pour chaque expérience, déterminer la vitesse moyenne de réaction entre l'instant initial t_i et l'instant final t_f . Comparer et conclure.
3. Comparer l'avancement final des deux expériences. Quel rôle ont joué les ions Fe^{2+} ?
4. Pour chaque expérience déterminer, à la date $t = 15$ min, la vitesse instantanée de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate. Comparer et interpréter.

EXERCICE RESOLU

Énoncé

1. Le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 peut oxyder lentement les ions iodure I^- en milieu acide.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

b) Citer deux catalyseurs propres à la réaction entre I^- et H_2O_2 .

2. A l'aide du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution de thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations du nombre de moles de H_2O_2 restant en fonction du temps.

a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage.

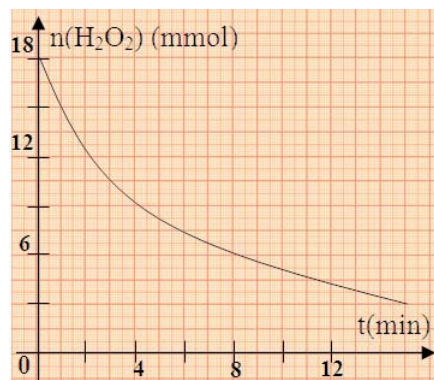
b) Le dosage est réalisé avec des prélèvements, effectués dans le milieu réactionnel, de prises d'essai successives auxquelles on y ajoute de l'eau glacée.

Préciser les facteurs cinétiques mis en jeu au cours de cette opération.

3. a) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial $t_0 = 0$ et l'instant $t_1 = 8$ min.

b) Déterminer l'instant t_2 pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne calculée dans la question 3/a).

c) Calculer la vitesse instantanée de la réaction à l'instant initial t_0 , et la comparer à la vitesse à l'instant t_2 . Interpréter.



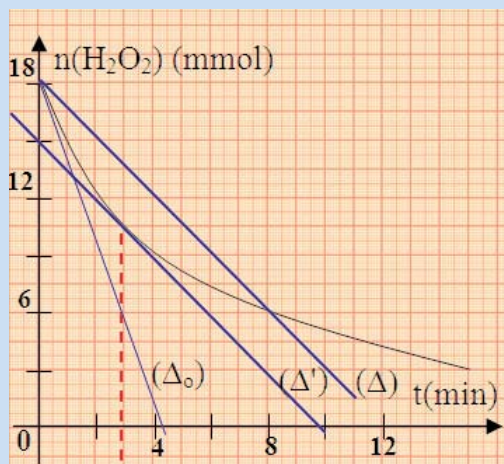
Solution

| METHODE ET CONSEILS DE RESOLUTION | | SOLUTION | | | | |
|--|--------------------------|---|---|---|---|------------|
| * Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction passer par les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu. | | <p>1. a) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$.</p> <p>b) On peut utiliser comme catalyseur soit les ions Fer(II) Fe^{2+} soit les ions Fer (III) Fe^{3+}.</p> <p>2. a) $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$.</p> <p>b) Les facteurs cinétiques mis en jeu par ajout d'eau glacée sont : la concentration des réactifs (ajout d'eau) et la température (eau glacée).</p> <p>3. a)</p> | | | | |
| <i>Equation de la réaction</i> | | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ | | | | |
| <i>Etat du système</i> | <i>Avancement (mmol)</i> | <i>Quantités de matière (mmol)</i> | | | | |
| à $t_0 = 0$ | 0 | 18 | - | - | - | $x_0 = 0$ |
| à $t_1 = 8$ min | x_1 | $6 = 18 - x_1$ | - | - | - | $x_1 = 12$ |

EXERCICE RESOLU

$$v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_1 - x_0}{t_1 - t_0} = \frac{12 - 0}{8 - 0} = + 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

b) $v(t_2) = v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = + 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}.$



• $n(\text{H}_2\text{O}_2) = n_0(\text{H}_2\text{O}_2) - x$

d'où : $\frac{dx}{dt} = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$

• Tracer soigneusement la tangente à l'origine des temps et déterminer son coefficient directeur.

$v_{\text{moy}}(t_0, t_1)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ) et $v(t_2)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ') tel que (Δ) soit parallèle à (Δ') .

Graphiquement on trouve : $t_2 = 3 \text{ min}.$

c) $v(t_0) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_0} = - \frac{dn(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = \frac{18 - 0}{4,2 - 0} = 4,3 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}.$

$v(t_0)$ est numériquement égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente (Δ_0) à la courbe au point d'abscisse $t = t_0.$

$$v(t_2) = v_{\text{moy}}(t_0, t_1) = 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$v(t_2)$ est inférieure à $v(t_0)$. Ceci s'explique par la diminution de la concentration des réactifs au cours de l'évolution du système.

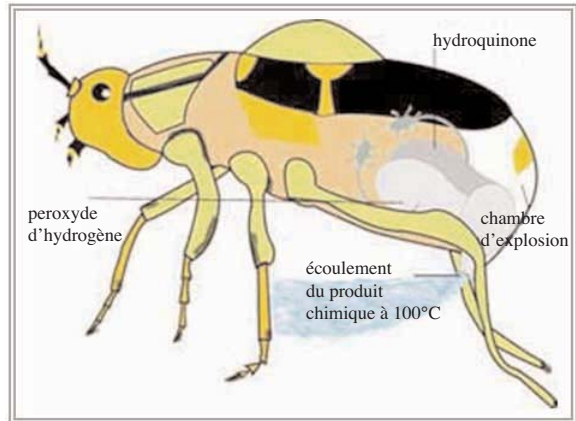
L'ESSENTIEL DU COURS

- Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés **facteurs cinétiques**. Les principaux facteurs cinétiques sont : la **concentration en réactifs**, la **température** et le **catalyseur**.
- En général, la vitesse d'une réaction décroît quand **les concentrations en réactifs** décroissent.
- En général, la vitesse d'une réaction croît quand **la température** croît.
- **Un catalyseur** est une entité chimique, utilisée en faible proportion, capable d'augmenter la vitesse d'une réaction possible spontanément en son absence.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE COLEOPTERE BOMBARDIER

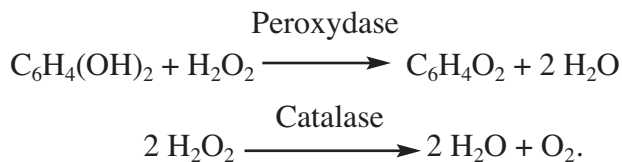
Le coléoptère bombardier est un insecte sur lequel on a fait un grand nombre de recherches. La caractéristique qui le rend si attrayant est qu'il emploie des procédés chimiques pour se protéger contre ses ennemis.



Dans la partie inférieure de l'abdomen du coléoptère se trouvent deux compartiments. Le premier (chambre de stockage) contient une solution d'hydroquinone $C_6H_4(OH)_2$ et de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Sur la paroi du second (chambre d'explosion) se trouvent les enzymes (catalase et peroxydase).

Au moment où l'insecte sent un danger, il serre les muscles entourant la chambre de stockage et simultanément détend le muscle sphinctérien. De cette manière, le produit chimique qui se trouve dans la chambre de stockage est transféré à la chambre d'explosion.

Les réactions mises en jeu sont :



Une grande quantité de chaleur est alors libérée suite à ces transformations, ce qui entraîne la vaporisation de l'eau formée. La vapeur d'eau libérée et le dioxygène dégagé exercent de la pression sur les parois de la chambre d'explosion. Ainsi, le produit chimique est injecté à l'ennemi par un canal reliant le corps du coléoptère à l'extérieur.

Questions

1. Quel rôle joue la peroxydase et la catalase ?
2. Citer quelques caractéristiques des réactions mises en jeu ?
3. Comment cet insecte contrôle-t-il le déclenchement de son lance-flammes chimiques ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. Pour ralentir l'évolution d'un système réactionnel, on peut :
 - a) augmenter la température ;
 - b) diluer le mélange réactionnel;
 - c) ajouter un catalyseur.
2. Un catalyseur est une entité chimique qui :
 - a) accélère une transformation chimique possible spontanément en son absence;
 - b) joue le rôle d'un réactif ;
 - c) accélère une transformation chimique impossible spontanément.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un facteur cinétique est un paramètre qui influe sur la composition d'un système réactionnel à l'état final.
2. Lorsqu'on ajoute de l'eau glacée à un système chimique en évolution, on met en jeu deux facteurs cinétiques.
3. Pour accélérer une réaction chimique, on peut augmenter la quantité des réactifs en gardant constant le volume de la solution où elle se déroule.
4. La congélation et la cuisson font intervenir comme facteur cinétique la température.
5. Lorsqu'on ajoute de la levure pour préparer du pain on fait intervenir comme facteur cinétique la concentration des réactifs.
6. Un catalyseur n'a pas d'influence sur les réactions qui ne sont pas possibles spontanément.
7. Lors d'une catalyse homogène les réactifs et le catalyseur appartiennent à une même phase.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

On considère deux systèmes chimiques S_1 et S_2 contenant chacun une quantité de lait additionnée de quelques gouttes de citron dans des états initiaux qui ne diffèrent que par leur température. La température est plus élevée dans le système S_2 .

1. Pourquoi le lait caille-t-il plus vite quand on lui ajoute quelques gouttes de citron ?
2. Préciser le système qui atteint l'état final en premier.

Exercice n°2

On dispose de trois béchers identiques numérotés (1), (2) et (3), contenant chacun 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentrations respectives $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Sous chacun des béchers est placé un papier blanc sur lequel est représentée une croix. On introduit simultanément dans chaque bécher 10 mL d'une solution 0,1 M de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et on note les instants t_1 , t_2 et t_3 auxquels le soufre formé commence à masquer les croix placées respectivement sous les béchers (1), (2) et (3). L'équation chimique de la réaction qui modélise la transformation est :



Classer t_1 , t_2 et t_3 par ordre croissant. Justifier la réponse.

Exercice n°3

On étudie, en solution aqueuse, la cinétique de la réaction symbolisée par l'équation :



Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau ci-contre :

v_v représente la vitesse volumique

initiale de la réaction :

| Expérience n° | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $[\text{Br}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,01 |
| $[\text{CH}_3\text{Cl}]_0 \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$ | 0,1 | 0,05 | 0,01 | 0,01 |
| $V_v \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$ | $5,35 \cdot 10^{-7}$ | $2,68 \cdot 10^{-7}$ | $5,36 \cdot 10^{-8}$ | $5,34 \cdot 10^{-9}$ |

Montrer que la vitesse volumique initiale de la réaction dépend des concentrations des réactifs.

Exercice n°4

L'expérience montre que la tournure de cuivre introduite dans une solution de nitrate de sodium NaNO_3 reste inattaquée, alors que l'introduction de quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 dans le mélange précédent déclenche l'attaque du cuivre par les ions nitrate NO_3^- .

Les couples redox mis en jeu sont : Cu^{2+}/Cu et NO_3^-/NO .

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui met en jeu les deux couples redox.
2. Peut-on considérer que les ions H_3O^+ catalysent la transformation ?

Exercice n°5

On réalise les deux expériences suivantes :

- Expérience 1 : on mélange 20 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,05 M avec 10 mL d'une solution d'iodure de potassium KI 0,2 M ;
- Expérience 2 : on mélange 20 mL d'une solution de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,1 M avec 40 mL d'une solution d'iodure de potassium KI 0,3 M.

Comparer les vitesses initiales de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate dans les deux cas. Justifier la réponse.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

On étudie la cinétique d'oxydation des ions iodure I^- par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

1. a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.

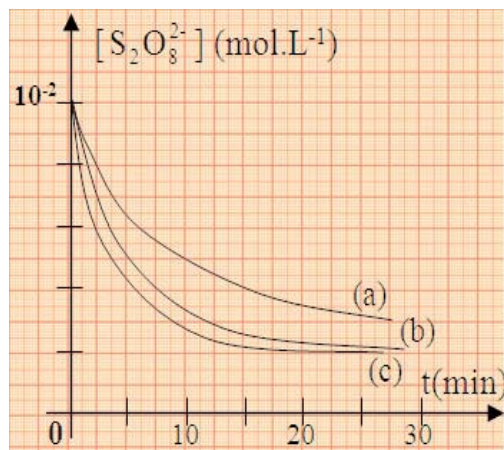
b) Décrire brièvement une expérience sans blocage cinétique et une expérience avec blocage cinétique qui permettent de suivre l'évolution du système réactionnel au cours du temps.

2. Les courbes (a), (b) et (c) de la figure ci-contre correspondent respectivement à l'évolution des systèmes suivants :

Système S_1 : mélange de 100 mL d'une solution contenant $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 100 mL d'une solution contenant $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à $20^\circ C$;

Système S_2 : mélange de 100 mL d'une solution contenant $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 100 mL d'une solution contenant $3,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à $40^\circ C$;

Système S_3 : mélange de 100 mL d'une solution contenant $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions $S_2O_8^{2-}$ avec 300 mL d'une solution contenant $6,4 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions I^- à $40^\circ C$, en présence d'ions fer (III) Fe^{3+} .



a) En utilisant les trois courbes, préciser les facteurs cinétiques mis en évidence. Justifier.

b) Les mesures nécessaires au traçage de ces courbes ont été effectuées après avoir plongé les échantillons à doser dans de l'eau glacée. Préciser le rôle de cette opération.

3. a) Dresser le tableau descriptif de l'évolution des trois systèmes et déterminer la concentration du diiode à l'état final de la transformation.

b) Pour chaque système déduire la valeur de la vitesse moyenne volumique de réaction entre l'instant initial et l'instant final t_f , sachant que t_f vaut 40 min pour le système S_1 , 32 min pour le système S_2 et 20 min pour le système S_3 . Conclure.

Exercice n°7

1. A un instant $t = 0$, on réalise un système S_1 en mélangeant en milieu acide et à chaud un volume $V_1 = 50$ mL d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) H_2O_2 de concentration $C_1 = 1,0$ mol.L⁻¹ avec un volume $V_2 = 50$ mL d'une solution aqueuse d'ions tartrate $C_4H_4O_6^{2-}$ de concentration $C_2 = 0,8$ mol.L⁻¹. On observe au bout d'un temps assez long un très léger dégagement gazeux et le mélange réactionnel reste incolore. L'équation chimique qui symbolise cette réaction est:



a) Quel est le rôle joué par les ions H_3O^+ ?

b) Déterminer la concentration du réactif en excès parmi les entités H_2O_2 et $C_4H_4O_6^{2-}$ à l'état final.

c) Déduire la quantité de gaz carbonique CO_2 dégagé à l'état final.

2. On refait la même expérience en ajoutant au système S_1 des cristaux de chlorure de cobalt (II). On constate que le mélange du système S_2 obtenu se colore d'abord en rose, puis rapidement le dégagement gazeux s'intensifie et la solution devient verdâtre. Après quelques instants, le dégagement gazeux diminue et la solution reprend la couleur rose.

a) Quel est le rôle joué par les ions Co^{2+} ?

b) Représenter, sur une même figure, l'allure des courbes représentant les variations de la quantité de gaz carbonique $n(\text{CO}_2)$ au cours du temps dans les systèmes S_1 et S_2 .

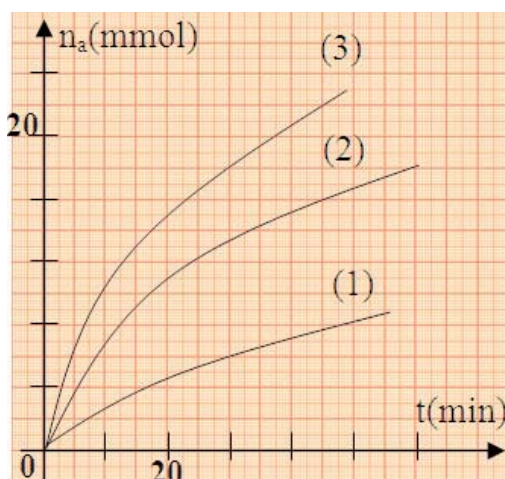
Exercice n°8

A l'abri de l'air et vers 150°C , n_0 moles du peroxyde de ditertiobuthyle gazeux, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ placée dans une enceinte de volume constant, se dissocie en acétone et en éthane.

L'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation est :



Les courbes (1), (2) et (3) de la figure ci-contre correspondent aux variations de la quantité n_a d'acétone $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ formé en fonction du temps au cours des trois expériences désignées par (a), (b) et (c) respectivement.



| Expérience | a | b | c |
|-------------------------------|-----|------|------|
| n_0 (mmol) | 8,4 | 14,0 | 14,0 |
| θ ($^\circ\text{C}$) | 150 | 150 | 160 |

1. Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence l'effet de certains facteurs cinétiques.

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

Comparer ces valeurs. Cette comparaison est-elle prévisible?

b) A l'aide du tableau descriptif d'avancement de la réaction et du graphe, déterminer le temps de demi-réaction pour la transformation la plus rapide.

Exercice n°9

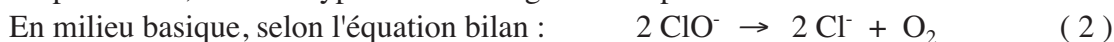
Sur les emballages d'eau de Javel, on lit les recommandations suivantes : Conserver au frais, à l'abri du soleil et de la lumière. Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits ; au contact d'un acide dégage un gaz toxique.

L'eau de Javel est un produit courant utilisé pour son pouvoir désinfectant. Elle peut être obtenue en dissolvant du dichlore gazeux dans une solution d'hydroxyde de sodium selon l'équation-bilan :



Les propriétés de l'eau de Javel sont dues au caractère oxydant des ions hypochlorites ClO^- . Ces ions peuvent donner lieu à diverses réactions, dans lesquelles interviennent différents facteurs : pH, concentrations, température, catalyseurs (ions métalliques), rayonnement (UV).

En particulier, les ions hypochlorites réagissent en présence d'eau :



Lors de la préparation de l'eau de Javel, les ions OH^- sont introduits en excès. Le pH de l'eau de Javel est compris entre 11 et 12.

La figure ci-dessous présente l'évolution au cours du temps de la concentration en ions hypochlorite ClO^- pour une eau de Javel à 30°C (courbe 1) et à 40°C (courbe 2).

1. a) Exprimer la vitesse volumique instantanée de la réaction en fonction de la concentration des ions hypochlorite ClO^- .

b) Calculer les valeurs de cette vitesse à la date $t = 0$ à 30°C et à 40°C .

c) La recommandation « conserver au frais » vous semble-t-elle justifiée ?

2. Aucun délai d'utilisation ne figure sur les flacons d'eau de Javel. Justifier.

3. Quel est le gaz toxique dont il est question dans les recommandations ?

4. L'eau de Javel est commercialisée dans des récipients opaques. Justifier.

