

VITESSE D'UNE REACTION CHIMIQUE

OBJECTIFS

- 1- Calculer la vitesse moyenne d'une réaction.
- 2- Déterminer graphiquement la vitesse d'une réaction.

PRÉREQUIS

- Dérivation d'une fonction numérique.
- Représentation d'une tangente en un point d'une courbe.
- Détermination graphique du coefficient directeur d'une droite.

PLAN

- I – Comparaison de la rapidité des transformations chimiques
- II – Vitesse moyenne d'une réaction chimique
- III – Vitesse instantanée d'une réaction chimique
- IV – Relation entre la vitesse d'une réaction et la concentration d'un réactif ou celle d'un produit



Un comprimé d'aspirine effervescent contient 500 mg d'acide acétylsalicylique et 400 mg d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

Lorsqu'on le met dans un verre contenant de l'eau, il se désagrège.

On observe un dégagement gazeux de dioxyde de carbone CO_2 (effervescence) et la disparition totale du comprimé.

On obtient une solution aqueuse d'acide acétylsalicylique.

Peut-on mesurer la vitesse de la transformation d'un comprimé effervescent dans l'eau ?

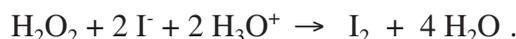
Quelle(s) technique(s) utilise-t-on pour la déterminer ?

Cette vitesse est-elle constante au cours du temps ?

I- COMPARAISON DE LA RAPIDITE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

I-1 Activité

Afin de préparer le diiode I_2 , on peut recourir à l'une ou l'autre des deux transformations modélisées par les réactions d'équations :



Le souci est d'obtenir dans un système davantage de diiode en **une courte durée**.

A-Réaliser les systèmes S et S' suivants en veillant à ce que les deux transformations démarrent en même temps :

$$(S) = \left\{ \begin{array}{l} V_1 = 15 \text{ mL d'une solution de peroxodisulfate de potassium } K_2S_2O_8 \\ \text{de concentration } C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \\ V_2 = 20 \text{ mL d'une solution d'iodure de potassium KI de concentration} \\ C_2 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}. \end{array} \right\}$$

$$(S') = \left\{ \begin{array}{l} V_1' = 10 \text{ mL d'une solution de } H_2O_2 \text{ de concentration } C_1' = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}; \\ V_2' = 20 \text{ mL d'une solution de KI de concentration } C_2' = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}; \\ V_3' = 5 \text{ mL d'une solution de } H_2SO_4 \text{ de concentration } C_3' = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}. \end{array} \right\}$$

1. A quoi est due la coloration brune qui apparaît dans chaque système ?
2. Comparer, après une même durée $\Delta t = 1 \text{ min}$, les teintes dans S et S'. Comparer la rapidité des réactions chimiques dans S et S'.

B-Réaliser de nouveau les systèmes S et S' en y ajoutant 1 mL d'empois d'amidon et 1 mL d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration égale à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Noter les durées Δt_1 et Δt_2 d'apparition d'une couleur bleue noire correspondant à la formation de $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mmol}$ de diiode I_2 dans S et S' respectivement.

1. Qu'indique l'apparition de la coloration bleue noire ?
2. Comparer Δt_1 et Δt_2 . Conclure.

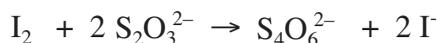
I-2 Interprétation

La coloration brune observée dans les systèmes S et S' est due à la formation de diiode suite à l'oxydation des ions iodure I^- par l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ ou par le peroxyde d'hydrogène

H_2O_2 . L'intensification de la coloration jaune brune indique que la quantité de matière de diiode formé (ou l'avancement x de la réaction : $n(\text{I}_2) = x$) augmente au cours du temps.

La différence de teintes observées après une durée $\Delta t = 1$ min, dans des milieux de même volume, indique que la quantité de diiode formé dans S' est plus grande que celle formée dans S. Donc, la réaction de formation de diiode est plus rapide dans S' que dans S.

Dans la seconde expérience il se forme également du diiode qui est réduit d'abord avec les ions thiosulfate présent dans le système selon l'équation :



et la solution demeure incolore. Quand les ions thiosulfate sont transformés entièrement, les molécules de diiode formé deviennent en excès et s'associent aux macromolécules de l'amidon conduisant à la formation d'un composé bleu noir qui confère sa couleur à la solution.

Pour des quantités de diiode formé égales, on mesure $\Delta t_2 < \Delta t_1$; ce qui permet de confirmer que, la réaction de formation du diiode est plus rapide dans S' que dans S.

Pour se renseigner sur la rapidité d'une transformation, on peut recourir :

- soit à la variation de l'avancement de la réaction Δx pour une durée Δt donnée ;
- soit à la durée Δt pour une variation de l'avancement de la réaction Δx donnée.

II- VITESSE MOYENNE D'UNE REACTION CHIMIQUE

II-1 Activité

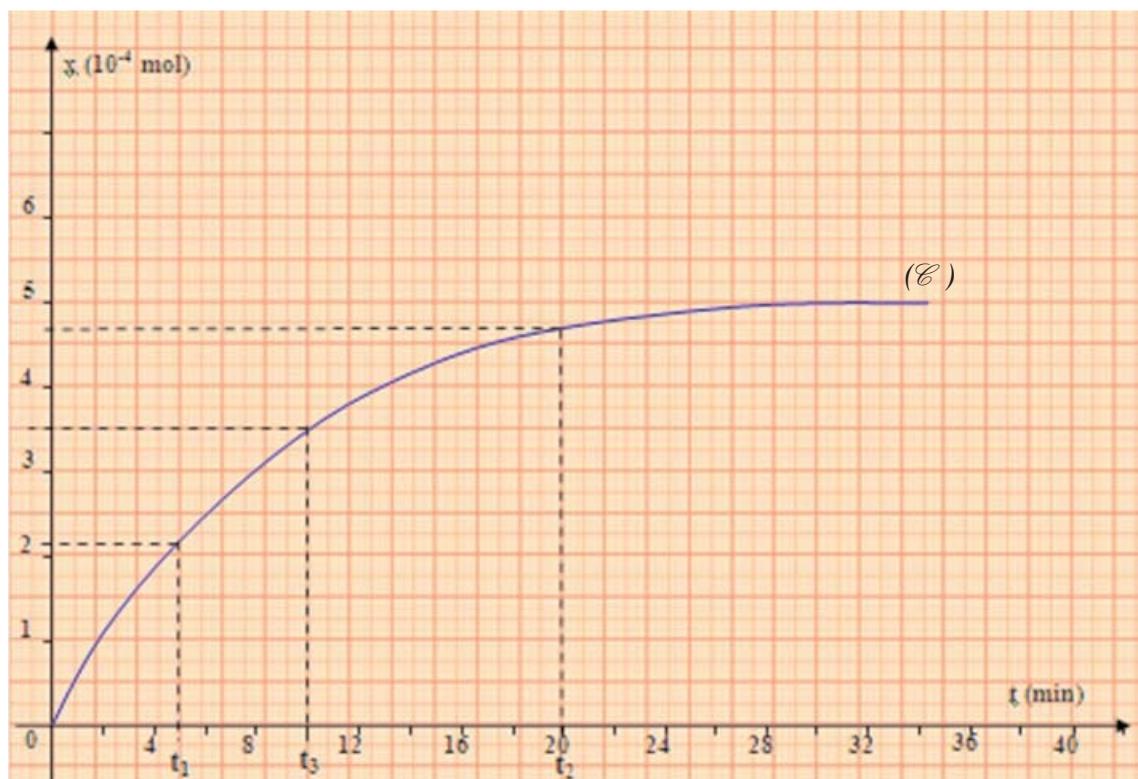
En utilisant la courbe (\mathcal{C}) de l'activité III-2 du premier chapitre (page 22) représentant les variations, au cours du temps, de l'avancement x de la transformation du système chimique, déterminer :

1. les avancements x_1 et x_2 de la réaction respectivement aux instants $t_1 = 5$ min et $t_2 = 20$ min;
2. la variation de l'avancement Δx de la réaction au bout de la durée $\Delta t = t_2 - t_1$;
3. la variation de l'avancement Δx de la réaction par unité de temps entre t_1 et t_2 . Sur quoi renseigne-t-elle la grandeur calculée?

Reprendre le même travail en considérant les instants t_2 et $t_3 = 10$ min. Conclure.

II-2 Interprétation

D'après la courbe (\mathcal{C}) de la page 22, en passant de l'instant $t_1 = 5$ min à l'instant $t_2 = 20$ min, l'avancement x de la réaction croît de $x_1 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ mol à $x_2 = 4,7 \cdot 10^{-4}$ mol.



Dans l'intervalle de temps $\Delta t = t_2 - t_1 = 15$ min, l'avancement de la réaction varie de $\Delta x = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol. En moyenne, et dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, l'avancement varie de $1,67 \cdot 10^{-5}$ mol par min. Cette variation par unité de temps de l'avancement de la réaction renseigne sur la rapidité moyenne de l'évolution du système étudié entre les instants t_1 et t_2 .

A l'instant t_3 l'avancement de la réaction est $x_3 = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol. Dans l'intervalle de temps $\Delta t' = t_2 - t_3 = 10$ min l'avancement de la réaction varie de $\Delta x' = 1,20 \cdot 10^{-4}$ mol. En moyenne, et dans l'intervalle de temps $[t_2, t_3]$, l'avancement varie de $1,20 \cdot 10^{-5}$ mol par min.

En moyenne la réaction est moins rapide dans l'intervalle de temps $\Delta t'$ que dans l'intervalle de temps Δt .

II-3 Définition

Entre deux instants t_1 et t_2 , **la vitesse moyenne d'une réaction chimique**, notée $v_{\text{moy}}(t_1, t_2)$, est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps.

$$\text{Elle est modélisée par : } v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} .$$

La vitesse moyenne d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque

Si les constituants du système chimique (réactifs et produits) constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique moyenne de réaction entre deux instants t_1 et t_2 notée $v_{\text{vol moy}}(t_1, t_2)$.

Elle est modélisée par :

$$v_{\text{vol moy}}(t_1, t_2) = \frac{1}{V} v_{\text{moy}}(t_1, t_2).$$

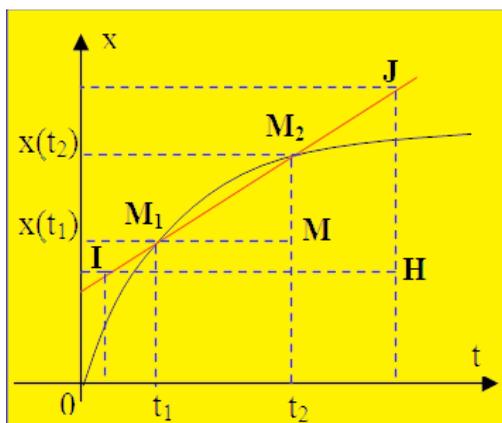
$v_{\text{vol moy}}(t_1, t_2)$ s'exprime usuellement en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

II-4 Détermination graphique d'une vitesse moyenne de réaction

Numériquement, la vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est égale à la valeur du coefficient directeur de la sécante (M_1M_2) à la courbe représentant $x = f(t)$ aux points d'abscisses t_1 et t_2 :

$$v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\overline{MM_2}}{\overline{M_1M}} = \frac{\overline{HJ}}{\overline{IH}}.$$

Pour des raisons de précision, il vaut mieux utiliser deux points I et J suffisamment éloignés sur la droite (M_1M_2) pour une bonne lecture des valeurs qui permettent de calculer le coefficient directeur.



III- VITESSE INSTANTANEE D'UNE REACTION CHIMIQUE

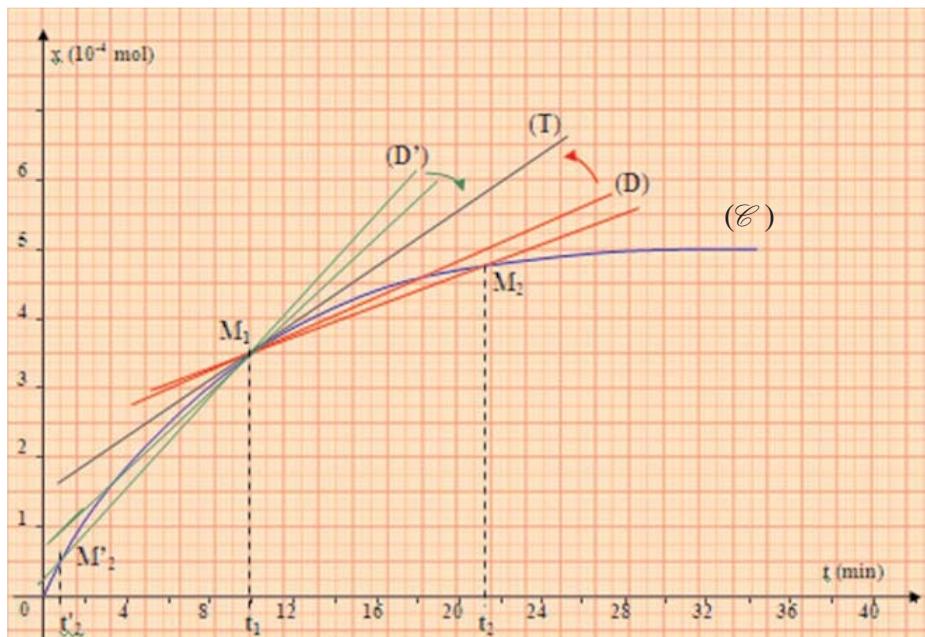
III-1 Activités

A- Utiliser de nouveau la courbe (\mathcal{C}) (page 22).

1. Fixer un instant t_1 et choisir t_2 proche de t_1 ($t_2 > t_1$).
2. Faire diminuer la durée $\Delta t = t_2 - t_1$.
3. Dire ce que vous constatez quant à :
 - a) la position de la droite (D), support de la corde joignant les points M_1 et M_2 de la courbe (\mathcal{C}) d'abscisses respectivement t_1 et t_2 , par rapport à la portion de la courbe (\mathcal{C}) située entre ces deux points ;
 - b) la pente de (D).
4. Que mesure le coefficient directeur de cette droite ?
5. Quelle position, par rapport à la courbe (\mathcal{C}), prend la droite (D) si on fait tendre t_2 vers t_1 ? Que mesure son coefficient directeur ? L'évaluer.

B- Reprendre le même travail en considérant l'instant $t_2 < t_1$. Conclure.

III-2 Interprétation



Lorsqu'on considère des durées Δt de plus en plus petites, M_2 se déplace sur (\mathcal{C}) vers M_1 et la droite (D) support du segment $[M_1M_2]$ s'approche davantage de l'arc $\widehat{M_1M_2}$.

Lorsque Δt tend vers 0, la droite (D) tend vers la tangente (T) à la courbe au point d'abscisse t_1 .

En considérant t'_2 inférieur à t_1 , et si on fait tendre t'_2 vers t_1 , M'_2 se déplace sur (\mathcal{C}) vers M_1 et la droite (D') support du segment $[M'_2M_1]$ s'approche davantage de l'arc $\widehat{M'_2M_1}$. La droite (D') tend alors vers la tangente (T) à la courbe au point d'abscisse t_1 .

La pente de la droite (D) (ou (D')) est numériquement égale à la valeur de la vitesse moyenne entre les instants t_1 et t_2 (ou t'_2 et t_1).

Lorsque t_2 (ou t'_2) tend vers t_1 , la vitesse moyenne tend vers une valeur qui mesure la vitesse de la réaction à l'instant t_1 .

III-3 Définition

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 .

Elle est modélisée par :
$$v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} .$$

On reconnaît, dans cette limite, la valeur de la dérivée de la fonction $x = f(t)$ à l'instant t_1 :

$$v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t = t_1} .$$

A une date t quelconque, la vitesse instantanée d'une réaction s'exprime par :

$$v(t) = \frac{dx}{dt} .$$

La vitesse instantanée d'une réaction chimique est une grandeur positive qui s'exprime dans le système international en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

Remarque

Si les constituants du système chimique forment une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique instantanée de réaction :

$$v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d\left(\frac{x}{V}\right)}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

où y est l'avancement volumique de la réaction.

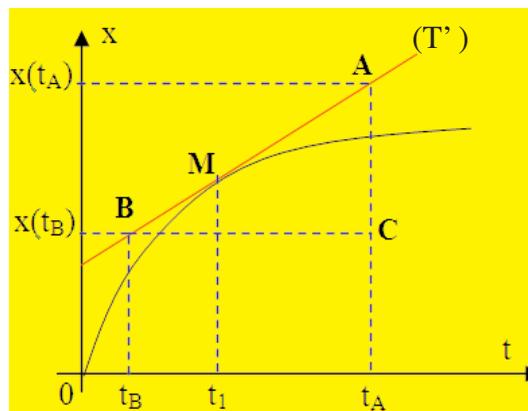
III-4 Détermination graphique d'une vitesse instantanée de réaction

Graphiquement, la vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 n'est autre que le coefficient directeur de la tangente (T') à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1 :

$$v(t_1) = \frac{x(t_A) - x(t_B)}{t_A - t_B} = \frac{\overline{CA}}{\overline{BC}}$$

A et B sont deux points de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1 .

$x(t_A)$ est l'ordonnée de A et $x(t_B)$ est l'ordonnée de B.



D'après le graphe (\mathcal{E}), à l'instant $t_1 = 10$ min, la valeur expérimentale de la vitesse de la réaction déduite de la valeur de la pente de la tangente T vaut :

$$v(t_1) = \frac{5,5 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-4}}{20 - 5} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1} .$$

Remarque

Pour tracer la tangente en un point M de la courbe $x = f(t)$, on peut utiliser la méthode de la corde ou le tracé « au jugé ».

Comme il est difficile de tracer exactement une tangente à une courbe, l'évaluation de la vitesse instantanée est peu précise.

La méthode de la corde

Pour tracer la tangente à la courbe au point M d'abscisse t_1 , on choisit deux points N et P de la courbe d'abscisses respectivement $t_1 - \Delta t$ et $t_1 + \Delta t$ (Δt suffisamment petit), on trace la corde et on mène la parallèle à NP passant par M .

IV- RELATION ENTRE LA VITESSE D'UNE REACTION ET LA CONCENTRATION D'UN REACTIF OU CELLE D'UN PRODUIT

IV-1 Activité

A partir de l'expression de l'avancement x d'une réaction chimique symbolisée par une équation du type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$ et se produisant dans une même phase de volume V constant, exprimer la vitesse de la réaction en fonction des concentrations des entités chimiques prenant part à l'évolution d'un système.

IV-2 Développement

Le tableau descriptif de l'évolution du système chimique est :

		Equation de la réaction			
		$a A + b B \rightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat initial (à t_i)	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	0	0
Au cours de la transformation (à $t > t_i$)	x	$n_i(A) - a.x$	$n_i(B) - b.x$	$c.x$	$d.x$

Si on désigne par $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de A, B, C et D à un instant t , l'avancement x est alors :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d}.$$

D'autre part, on a : $v(t) = \frac{dx}{dt}$; d'où :

$$v(t) = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn(D)}{dt}.$$

Comme, pour une entité chimique I, on a $n(I) = [I] \cdot V$, alors :

$$v(t) = -\frac{1}{a} V \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} V \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} V \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} V \frac{d[D]}{dt}.$$

D'où :

$$v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{V} v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}.$$

On en déduit que la vitesse volumique d'une réaction ne dépend pas du volume de la solution V .

Remarque

La concentration d'un réactif diminue au cours du temps, sa dérivée par rapport au temps est donc négative. La concentration d'un produit augmente au cours du temps, sa dérivée par rapport au temps est donc positive. En conséquence, la vitesse volumique d'une réaction est une grandeur positive.

Pour deux fonctions f et g de t et α une constante, on a :

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0$$

$$\frac{d(f - g)}{dt} = \alpha \frac{df}{dt} - \frac{dg}{dt}$$

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

Exercice d'entraînement

Énoncé

On attaque 2 g de limaille de zinc par un volume $V = 15 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl de concentration molaire $C = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution du système au cours du temps en mesurant le volume de dihydrogène dégagé à température et pression constantes pour lesquelles le volume molaire V_m des gaz est de 24 L.mol^{-1} .

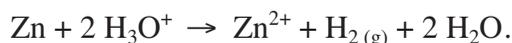
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Temps (s)	0	5	10	15	20	30	40	60	90	120
$V(\text{H}_2)$ (mL)	0,0	2,0	4,2	5,5	7,7	10,5	13,0	16,0	18,0	19,5

- Ecrire l'équation chimique qui symbolise cette réaction.
 - Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
 - Donner l'expression de sa vitesse volumique instantanée en fonction de $V(\text{H}_2)$.
- Tracer la courbe représentant la variation de $V(\text{H}_2)$ en fonction du temps.
- Calculer la vitesse volumique de la réaction à l'instant de date $t_1 = 50 \text{ s}$.

Solution

- L'équation chimique qui symbolise cette réaction est :



b)

		Equation de la réaction				
		$\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
initial	0	$n_i(\text{Zn})$	$n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$	0	0	-
intermédiaire	x	$n_i(\text{Zn}) - x$	$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) - 2x$	x	x	-

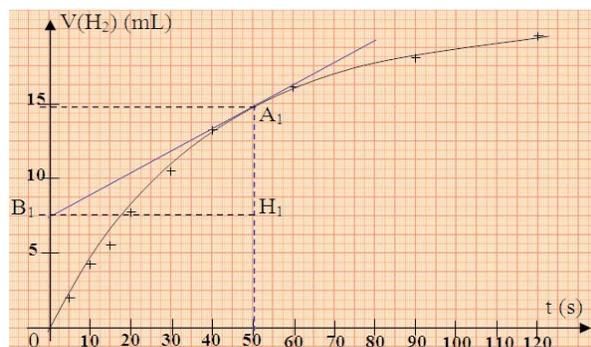
- D'après le tableau ci-dessus, on a : $x(t) = n(\text{H}_2)(t) = \frac{V(\text{H}_2)(t)}{V_m}$.

$$\text{Or, on a : } v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} ; \text{ d'où : } v_{\text{vol}}(t) = \frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{V(\text{H}_2)}{V_m}\right)}{dt} = \frac{1}{V \cdot V_m} \frac{dV(\text{H}_2)}{dt}.$$

- Voir courbe ci-contre.

- De la tangente à la courbe $V(\text{H}_2) = f(t)$ au point d'abscisse $t_1 = 50 \text{ s}$, on tire :

$$\begin{aligned} v_{\text{vol}}(t_1) &= \frac{1}{V \cdot V_m} \frac{\overline{H_1 A_1}}{\overline{B_1 H_1}} \\ &= \frac{(14,8 - 7,5) \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3} \times 24 \times (50 - 0)} \\ &= 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$



FICHE EXPERIMENTALE

I- OBJECTIFS

Déterminer expérimentalement :

- la vitesse moyenne d'une réaction entre deux instants donnés;
- la vitesse d'une réaction à un instant donné.

II- EXPERIENCE A REALISER

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 30$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V' = 10,0$ mL d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée, ajouter un volume $V_0 = 0,5$ mL d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t = 0$, ajouter au mélange un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, puis 5 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 (2M) et déclencher aussitôt le chronomètre.

Noter la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution.

A cet instant ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume $V_0 = 0,5$ mL de la solution (S) et noter la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution, etc. Refaire la même opération p fois.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

V(mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t(min)										

III- TRAVAIL A EFFECTUER

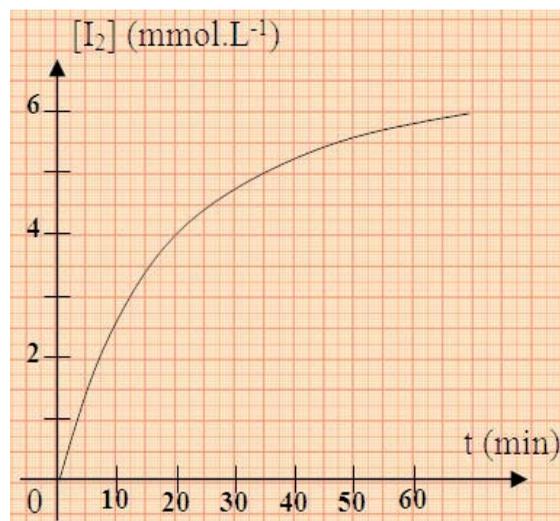
1. Faire un schéma annoté du montage expérimental et expliquer le déroulement des transformations chimiques subies par le système entre deux ajouts successifs de la solution de thiosulfate de sodium.
2. Ecrire les deux équations chimiques des deux réactions qui modélisent ces transformations. Que dire de la cinétique de chacune de ces deux réactions ?
3. Dresser les deux tableaux descriptifs d'évolution du système chimique décrivant les deux réactions mises en jeu.
4. Tracer la courbe représentant les variations, en fonction du temps, de l'avancement x de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , les ions iodure I^- et les ions hydronium H_3O^+ .
5. A partir de la courbe obtenue, déterminer :
 - a) le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, le comparer à la durée totale de la transformation. Conclure;
 - b) la vitesse moyenne de la transformation chimique du système entre l'instant initial t_0 et l'instant final t_f (instant pour lequel le système cesse d'évoluer chimiquement);
 - c) les valeurs de la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure I^- à l'instant initial t_0 , à l'instant final t_f et à un instant intermédiaire t . Comparer ces valeurs et conclure.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

Par dosage iodométrique, on détermine, à différents instants t , la concentration $[I_2]$ du diiode formé au cours de l'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate et on trace la courbe $[I_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

1. En utilisant la courbe, déterminer la vitesse volumique de réaction à l'instant $t_0 = 0$ et à l'instant $t_2 = 30$ min.
2. Comment varie cette vitesse au cours du temps?
3. A quel instant t_1 la vitesse volumique de la réaction est égale à la vitesse volumique moyenne entre les instants t_0 et t_2 ?



Solution

Méthode et conseils de résolution	Solution
<p>♦ Tracer soigneusement la tangente à la courbe au point d'abscisse t donné.</p>	<p>1. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate est :</p> $S_2O_8^{2-} + 2 I^- \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2 ;$ <p>d'où : $x(t) = n(I_2)(t) = [I_2](t) \cdot V$.</p> <p>Or, on a : $v_v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$;</p> <p>d'où : $v_v(t) = \frac{1}{V} \frac{d([I_2] \cdot V)}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt}$</p>

Des tangentes à la courbe $[I_2] = f(t)$ aux points d'abscisses $t_1 = 0$ et $t_2 = 30 \text{ min}$, on tire :

$$v_v(t_1) = \frac{\overline{H_1 A_1}}{B_1 H_1} = \frac{5,0 - 0}{10 - 0} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} ;$$

$$v_v(t_2) = \frac{\overline{H_2 A_2}}{B_2 H_2} = \frac{6,3 - 3,1}{55 - 0} = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} .$$

♦ Pour la valeur de la vitesse volumique d'une réaction, il n'est pas impératif de convertir les unités en unités S.I.

2. La vitesse volumique de réaction diminue au cours du temps.

3. Entre t_0 et t_2 la vitesse volumique moyenne de la réaction est :

$$v_{\text{moy}}(t_0, t_2) = \frac{4,8 - 0}{30 - 0} = 0,16 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} .$$

Pour déterminer l'instant auquel la vitesse volumique vaut $0,16 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, on trace la droite (D) tangente à (C) et parallèle à la sécante (Δ). L'abscisse du point commun à la courbe et à la droite (D) est l'instant t_1 demandé.

On lit sur la courbe : $t_1 = 12 \text{ min}$.

L'ESSENTIEL DU COURS

- La vitesse moyenne d'une réaction chimique entre deux instants t_1 et t_2 est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps. Elle est modélisée par: $v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$.

- La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de cette réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 . Elle est modélisée par: $v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} v_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$.

- Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une **vitesse volumique instantanée** de réaction : $v_v(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{dy}{dt}$, où y est l'avancement volumique de la réaction.

- Pour une réaction symbolisée par une équation de type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$, on a :

$$v_v(t) = \frac{1}{V} v(t) = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}.$$

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LE METABOLISME

Le métabolisme est le processus qui transforme ce que nous mangeons en énergie indispensable au fonctionnement de notre corps. Il peut être lent ou rapide, selon notre activité.

Voyez votre corps comme une machine : lorsque vous êtes actif, il a besoin de consommer davantage d'énergie, et demande donc plus de nourriture. Au contraire, si vous restez passif, il « tourne » au ralenti, et n'utilise que peu des aliments que vous lui donnez. Le reste, il le met de côté, et vous prenez des kilos... Dans le monde, une personne sur six souffre d'obésité.

Si vous mangez beaucoup, vous fournissez trop de matières premières à votre corps. Il utilise ce qui est nécessaire, et stocke le reste. En revanche, si vous lui donnez moins que ce dont il a besoin, il se retrouve en déficit de matières premières, et il va les chercher dans son stock personnel.

La nuit, lorsque vous dormez, votre corps se met en position « sommeil », et votre métabolisme ralentit de manière conséquente. Au réveil, vous êtes toujours dans cette position : en lui fournissant des matières premières d'emblée dès le réveil, vous dites à votre corps que la journée a commencé, et qu'il peut d'ores et déjà passer en mode actif. Sans manger, c'est comme si vous dormez encore. Un conseil donc, demain matin, prenez un petit déjeuner équilibré, et faites-en une habitude !

Lorsque vous faites du sport, vous produisez un effort qui demande beaucoup d'énergie, et incite votre corps à consommer plus de calories. Votre métabolisme s'accélère, et vous brûlez davantage de matière première stockée non seulement tout au long de l'exercice, mais également jusqu'à plusieurs heures après ! Ainsi, si vous allez vous coucher après avoir fait du sport, vous forcez votre métabolisme à ralentir de nouveau, et vous contrebalanciez les effets de l'effort que vous avez fait. On dit et on répète souvent que pour perdre du poids, il faut boire beaucoup d'eau. Savez-vous pourquoi ? L'eau est indispensable au métabolisme, puisqu'elle intervient dans le processus de transformation de la nourriture ingérée en calories, et contribue à purifier le corps des toxines. En buvant suffisamment, non seulement vous optimisez le processus de métabolisme en lui permettant de se faire plus rapidement, mais vous éliminez également ! Un conseil : ayez toujours une bouteille d'eau à portée de main !



Questions

1. Le métabolisme correspond-il à des transformations chimiques ?
2. Que doit-on faire pour augmenter la vitesse du métabolisme ?
3. Pour l'équilibre de notre corps doit-on accélérer ou ralentir le métabolisme ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. La vitesse d'une réaction modélisant une transformation chimique se produisant dans un système donné est maximale :
 - a) au début de la transformation;
 - b) au temps de demi-réaction ;
 - c) à la fin de la transformation.
2. Le temps de demi-réaction permet de :
 - a) calculer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'instant initial et le temps de demi-réaction;
 - b) déterminer la durée d'une transformation chimique;
 - c) déduire la valeur de la vitesse d'une réaction au début de la transformation chimique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. La vitesse d'une réaction dépend de l'avancement x de la réaction au cours temps.
2. La vitesse d'une réaction et la vitesse volumique s'expriment avec les mêmes unités.
3. La vitesse volumique d'une réaction s'exprime dans le système international en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
4. La valeur de la vitesse d'une réaction à un instant t est numériquement égale à celle du coefficient directeur de la tangente à la courbe représentant l'avancement x de la réaction en fonction du temps, au point d'abscisse t .
5. Pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de la solution considérée.
6. A l'instant de disparition de la moitié du réactif limitant, la vitesse d'une réaction est égale à la moitié de sa valeur initiale.
7. Pour tracer la tangente en un point M de la courbe $x = f(t)$, la méthode de la corde est plus précise que le tracé « au jugé ».

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

La vitesse volumique initiale de l'oxydation des ions iodure I^- par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en milieu aqueux acidifié, est égale à $0,6 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ dans un système S_1 et elle est égale à $2.10^{-2} \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ dans un système S_2 .

Indiquer le système où la réaction d'oxydoréduction est la plus rapide.

Exercice n°2

Les ions hypochlorite ClO^- peuvent se dismuter en ions chlorate ClO_3^- et chlorure Cl^- . La réaction qui modélise cette transformation est symbolisée par l'équation :



Les valeurs de l'avancement x de cette réaction, sont consignées dans le tableau suivant :

t(min)	0	2	4	8	10	12	14	16	20	30	40	50	75	100
$x.10^3(\text{mol})$	0	1,10	2,20	4,20	5,30	6,10	6,80	7,50	9,10	11,9	14,2	16,0	19,4	21,0

1. Tracer la courbe représentative de $x = f(t)$.
2. a) Définir la vitesse instantanée de la réaction.
b) Déterminer les vitesses instantanées de la réaction aux instants $t_1 = 0$ et $t_2 = 20$ min. Comparer ces deux valeurs et conclure.

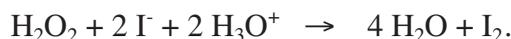
Exercice n°3

Dans un bécher sont introduits 30 mL d'une solution aqueuse 0,03 M d'iodure de potassium KI et 20 mL d'une solution 0,01 M de peroxodisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Le système chimique ainsi réalisé évolue en donnant naissance au diiode I_2 . L'état final est atteint après une durée $\Delta t = 40$ min.

1. Sachant que la réaction est totale, calculer la composition du système chimique à l'état final.
2. Déterminer la valeur de la vitesse moyenne de la réaction entre l'état initial et l'état final.

Exercice n°4

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant cette transformation est :



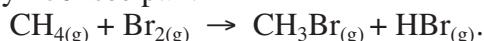
Les réactifs sont mélangés en proportion stoechiométrique et le volume du système étudié est $V = 0,5 \text{ L}$. A l'instant initial $t_0 = 0$, la quantité d'eau oxygénée est n_0 et à l'instant $t_2 = 20$ min elle est égale à $n_2 = 3.10^{-4} \text{ mol}$.

Sachant que la vitesse volumique moyenne de la réaction entre les instants t_0 et $t_1 = 20$ min vaut $2,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, dresser le tableau descriptif d'évolution du système et déterminer n_0 .

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

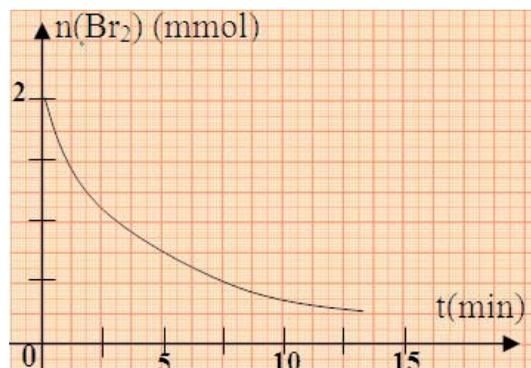
Exercice n°5

On réalise la bromation du méthane en phase gazeuse en présence de la lumière blanche. La réaction chimique qui modélise cette transformation est symbolisée par :



La courbe donnant la variation de la quantité de dibrome en fonction du temps est représentée ci-contre :

1. Cette réaction est-elle amorcée ou imposée ?
2. Déterminer la vitesse initiale de la réaction.

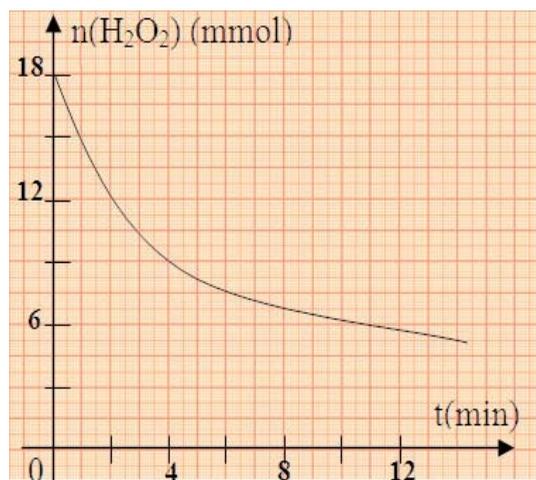


Exercice n°6

L'eau oxygénée peut oxyder lentement les ions iodure en milieu acide. Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- . La quantité de diiode formé à un instant t peut être déterminée à l'aide d'un dosage. En effet, le diiode I_2 peut être réduit par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pour régénérer de nouveau I^- .

Les couples rédox mis en jeu au cours de la réaction de dosage sont : $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_2/I^- .

1. a) Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui modélise l'oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.
 b) Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction au cours de laquelle le diiode formé est réduit en ion iodure. Donner les caractères de cette réaction.
 c) Comment peut-on détecter l'équivalence, au cours de ce dosage iodométrique?
2. À l'aide des résultats du dosage du diiode formé à différents instants t par une solution 0,24 M de thiosulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$, il a été possible de tracer la courbe représentant les variations, en fonction du temps, de la quantité d'eau oxygénée H_2O_2 restant dans un système renfermant initialement un mélange en milieu aqueux d'eau oxygénée, d'iodure de potassium et d'acide sulfurique.



- a) Calculer la vitesse moyenne de la réaction entre les instants $t_1 = 2$ min et $t_2 = 10$ min.
- b) Déduire graphiquement l'instant t_0 pour lequel la vitesse instantanée de la réaction est égale à la vitesse moyenne précédemment calculée.
 Le comparer à $\frac{t_1 + t_2}{2}$.
- c) Déterminer le volume de la solution de thiosulfate de potassium nécessaire pour doser la quantité de diiode formé à l'instant t_1 .

Exercice n°7

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz est $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'équation chimique de la réaction qui modélise la dismutation du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) est :



A la date $t_0 = 0$, une solution (S), de volume $V = 1 \text{ L}$, contient $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'eau oxygénée.

Pour étudier l'avancement de la réaction, on mesure, à pression et température constantes, le volume V_{O_2} de dioxygène dégagé au cours du temps.

Les résultats de l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$V_{\text{O}_2}(\text{L})$	0,00	0,16	0,27	0,36	0,44	0,50	0,54	0,59	0,61	0,68
C(mol. L ⁻¹)										

- Exprimer la quantité d'eau oxygénée disparue à l'instant t en fonction de V_{O_2} .
 - En déduire, à la même date, la concentration C de la solution (S). On supposera que le volume de la solution reste constant.
 - Compléter le tableau ci-dessus et tracer, sur un papier millimétré, la courbe $C = f(t)$.
- En utilisant la courbe dire, sans faire de calcul, comment évolue la vitesse volumique de la réaction $v_{\text{vol}}(t)$ en fonction du temps.
 - Calculer $v_{\text{vol}}(t)$ en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, à la date $t_1 = 30 \text{ min}$.

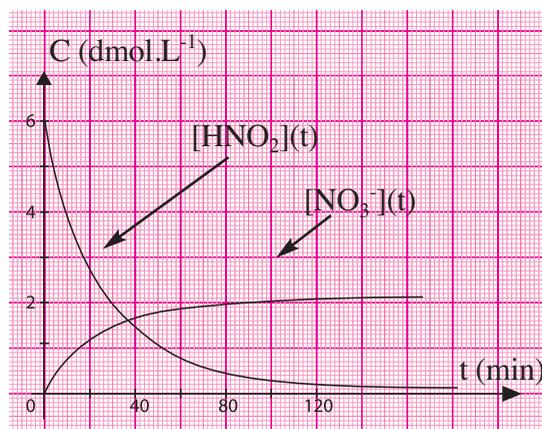
Exercice n°8

L'acide nitreux HNO_2 est peu stable en solution aqueuse ; il se transforme en acide nitrique avec dégagement de monoxyde d'azote NO .

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



Le suivi temporel de cette transformation a permis de tracer les courbes représentant les variations de la concentration de l'acide nitreux HNO_2 et des ions nitrate NO_3^- en fonction du temps (figure ci-contre).



- En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système, donner la relation qui lie les concentrations $[\text{HNO}_2]$ et $[\text{NO}_3^-]$ à $x(t)$ et au volume V du mélange réactionnel supposé constant.
 - Montrer qu'on peut déterminer la vitesse volumique instantanée de la réaction à partir de chacune des deux courbes précédentes.
 - A quel instant cette vitesse est maximale ? Déterminer, graphiquement, sa valeur.
- A quel instant t_0 a-t-on l'égalité $[\text{HNO}_2] = [\text{NO}_3^-]$? Cet instant correspond-il au temps de demi-réaction?

Exercice n°9

Dissous dans l'eau, le sucre formé essentiellement de saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ s'hydrolyse lentement pour donner deux produits isomères de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$:

le glucose $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$ et le fructose $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CHOH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$.

On suit par dosage successifs l'évolution, au cours du temps, de la concentration C du saccharose restant. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

t(min)	0	100	300	500	700	900	1100
C(mol.L⁻¹)	$4,0 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$

On précise que l'eau est en large excès et que le volume V du système reste pratiquement égal à 0,5 L au cours de l'évolution.

1. a) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'hydrolyse du saccharose.
 - b) Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
 - c) Tracer la courbe d'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps.
2. a) En analysant la courbe, décrire l'évolution de la vitesse de réaction au cours du temps.
 - b) Déterminer, graphiquement, l'instant t_0 pour lequel, la vitesse instantanée de la réaction vaut $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.
 - c) Vers quelle valeur tend la vitesse de réaction lorsque t tend vers l'infini ? Cette valeur est-elle prévisible ?