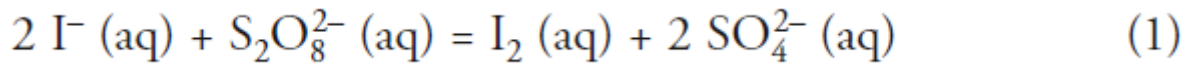


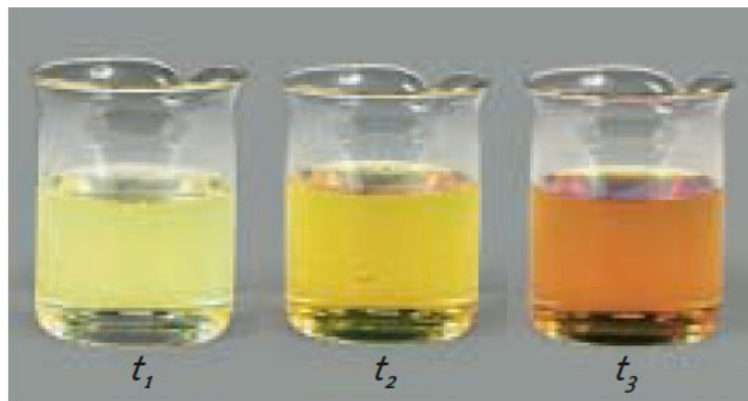
Cinétique d'une réaction chimique

La réaction étudiée est l'oxydation des ions iodures I^- par les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$:



1. Etude expérimentale

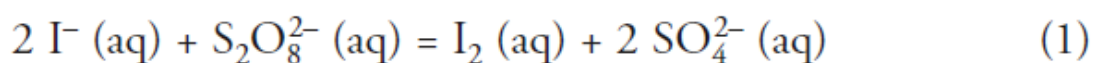
- Dans un bécher, verser 50 mL d'une solution incolore de peroxodisulfate de potassium, $2 K^+ (aq) + S_2O_8^{2-} (aq)$, à $0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, puis 50 mL d'une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, $K^+ (aq) + I^- (aq)$, à $0,50 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- Agiter pour homogénéiser la solution et observer **[Doc. 1]**.



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

$$t_3 > t_2 > t_1$$

- 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 peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .
- Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ 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.

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 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.

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 $\lambda = 600$ nm.

Les concentrations sont exprimées en mmol.L⁻¹.

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

Équation	$2 I^- (aq)$	+	$S_2O_8^{2-} (aq)$	=	$I_2 (aq)$	+	$2 SO_4^{2-} (aq)$
Quantité initiale	$n_{I^-}(0)$		$n_{S_2O_8^{2-}}(0)$		0		0
Quantité à t	$n_{I^-}(0) - 2 x(t)$		$n_{S_2O_8^{2-}}(0) - x(t)$		$x(t)$		$2 x(t)$

- 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 :

$$x(t) = n_{I_2}(t)$$

(Doc. 4)

En reliant la concentration et la quantité de diiode, on a : $x(t) = [I_2](t) \cdot V$

• 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 :

$$[S_2O_8^{2-}](t) = [S_2O_8^{2-}](0) - \frac{x(t)}{V} = [S_2O_8^{2-}](0) - [I_2](t)$$

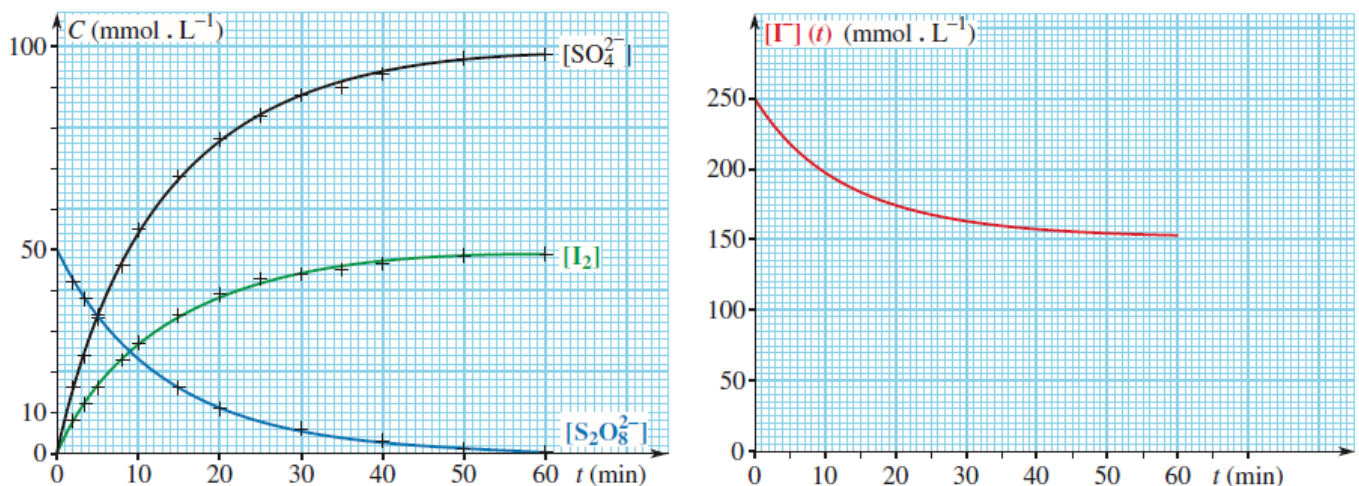
$$[SO_4^{2-}](t) = 2 \frac{x(t)}{V} = 2 [I_2](t)$$

$$[I^-](t) = [I^-](0) - 2 \frac{x(t)}{V} = [I^-](0) - 2 [I_2](t)$$

• Les valeurs de $[I_2](t)$ 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
$[I_2](t)$	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
$[SO_4^{2-}](t)$	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
$[I^-](t)$	250	218	202	184	157	141	125	95,6	83,6	73,6	70,0	63,2	55,6	53,6
$[S_2O_8^{2-}](t)$	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 , $S_2O_8^{2-}$ 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**.

3. Détermination de la vitesse de réaction

Définition de la 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 :

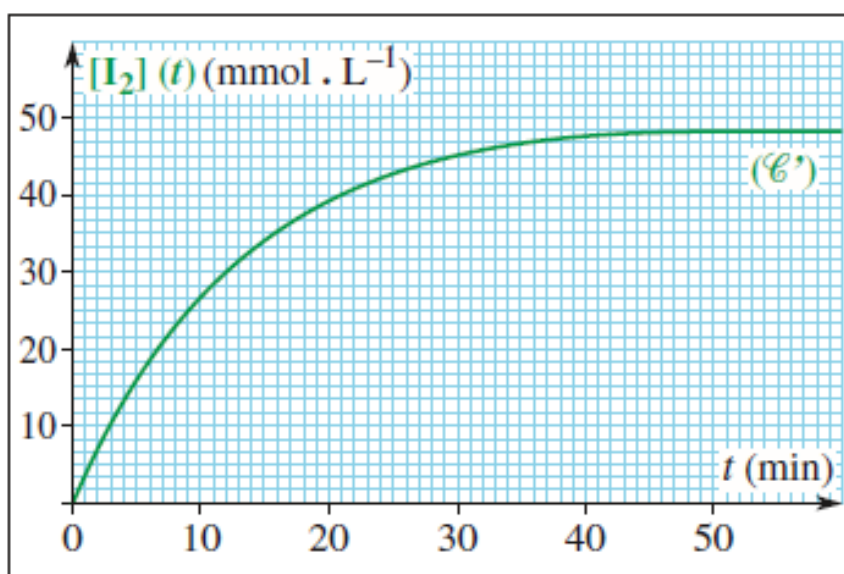
$$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$$

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 (\mathcal{C}) représentant l'avancement $x(t)$:

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

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



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

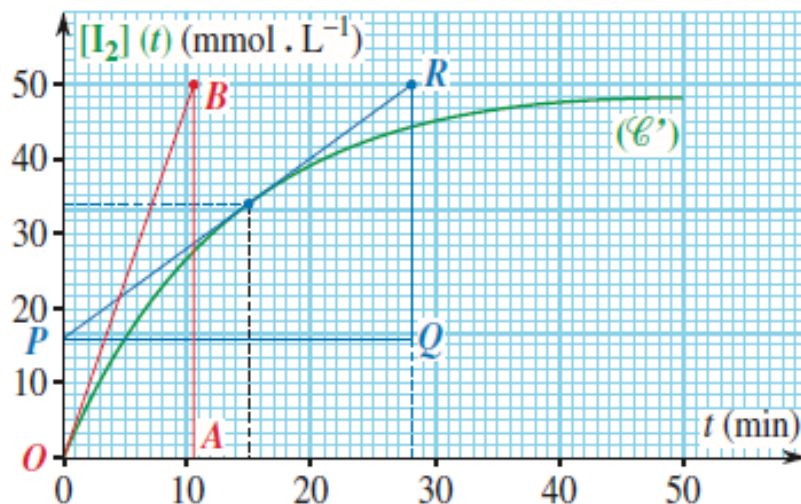
- Par définition de $v(t)$: $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d(V \cdot [I_2])}{dt} \right)$

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.

- 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. 8 Détermination des vitesses volumiques de réaction.

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

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

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

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

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

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 peroxydisulfate, ces concentrations diminuent, ce qui provoque la diminution de la vitesse volumique de la réaction au cours du temps étudiée .

- Ce résultat est général

À température constante, la vitesse volumique d'une réaction décroît quand les concentrations en réactifs décroissent.

C'est la raison pour laquelle la vitesse des réactions chimiques décroît, en général, au fur et à mesure de leur avancement.

4. Détermination du temps de demi-réaction

Le *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ d'un système est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale.

Déterminons le temps de demi-réaction du système étudié au *paragraphe 1* en utilisant la courbe (\mathcal{C}) représentant $[I_2] = f(t)$ [**Doc. 7**].

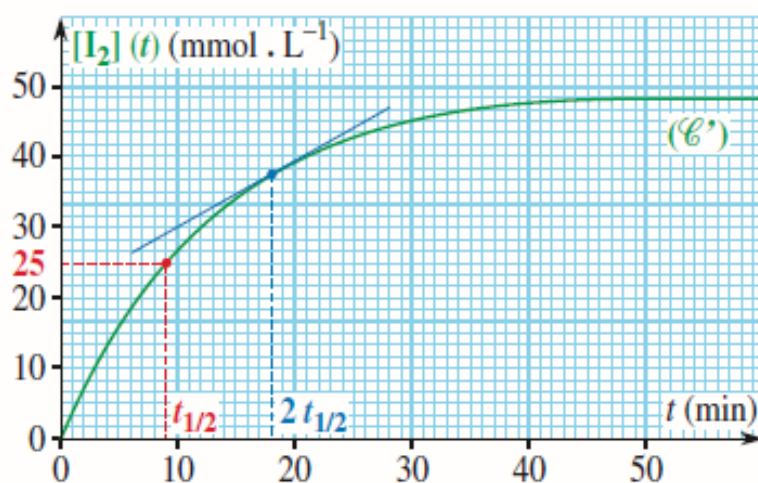
$S_2O_8^{2-}$ constitue donc le réactif **limitant**. x_f est alors égal à la quantité initiale d'ions $S_2O_8^{2-}$: $x_f = n_0(S_2O_8^{2-}) = 5,0 \text{ mmol}$

Par définition de $t_{1/2}$: $x(t_{1/2}) = \frac{1}{2}x_f = 2,5 \text{ mmol}$

• D'après ce tableau : $[I_2](t) = \frac{x(t)}{V}$

On en déduit, avec $V = 100 \text{ mL}$: $[I_2](t_{1/2}) = \frac{x_f}{2V} = 25 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$

On lit sur la courbe (\mathcal{C}') [Doc. 9] : $t_{1/2} = 9 \text{ min}$



Doc. 9 Courbe $[I_2](t)$ avec repérage de $t_{1/2}$ et tangente pour $2 t_{1/2}$.

- 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 $50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$: la vitesse de réaction n'est pas nulle car l'évolution du système n'est pas achevée.
 - $[I_2]$ atteint pratiquement sa valeur finale, $50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ à partir de 60 min , soit environ 7 fois le temps de demi-réaction.
- 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.