BURHAN

Transformations lentes et transformations rapides

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-lentes-et-rapides/cours

Chapitre	Semestre
Transformations lentes et transformations rapides	Semestre 1

Oxydants, réducteurs et couples oxydant/réducteur

Ce que se demande le chimiste

Devant un mélange de réactifs, le chimiste se pose trois questions. Que se passe-t-il ? En combien de temps ? Comment accélérer ou freiner l'évolution ?

Première expérience. Dans un bécher, on verse $40{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution incolore de nitrate d'argent à $0{,}100\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$. On y plonge une lame de cuivre de $0{,}635\,\mathrm{g}$, décapée au papier de verre, puis on attend une heure.

Devine : L'aspect du bécher après une heure

Qu'observes-tu au bout d'une heure ?

A. Rien ne change : le cuivre ne réagit pas avec cette solution.

Faux.

Le cuivre réagit ici : un dépôt se forme sur la lame et la solution change de couleur.

B. Un dépôt gris se forme sur la lame et la solution bleuit.

Juste.

Juste : de l'argent se dépose, et des ions cuivre(II), bleus, passent en solution.

C. La lame devient rouge et la solution reste incolore.

Faux.

Le cuivre est déjà rouge-orangé ; le dépôt est gris et la solution devient bleue.

D. Des bulles de gaz se dégagent de la lame.

Faux.

Aucun gaz ne se forme : les produits sont un métal et des ions en solution.

Correction

Un dépôt gris d'argent métallique recouvre la lame, en fines aiguilles. La solution prend une teinte bleue, celle des ions cuivre(II) Cu^{2+}.

Des ions argent Ag^{+} se sont transformés en atomes d'argent Ag. Des atomes de cuivre Cu se sont transformés en ions Cu^{2+}.

Dans ce chapitre, tu décris ces transformations par des échanges d'électrons : oxydants, réducteurs, couples et équations. Puis tu compares leurs durées d'évolution. Enfin, tu apprends à les accélérer ou à les ralentir.

Des électrons cédés et captés

En clair. Un ion argent $\mathrm{Ag^+}$ porte une charge positive ; l'atome d'argent Ag est neutre. Pour passer de l'un à l'autre, l'ion capte un électron.

Un atome de cuivre Cu devient un ion $\mathrm{Cu^{2+}}$: il cède deux électrons. Les électrons passent donc du cuivre aux ions argent, au contact de la lame.

Définition : Oxydant et réducteur

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

Exemple : Le rôle de chaque espèce sur la lame de cuivre

Dans le bécher, l'ion argent $\mathrm{Ag^+}$ capte un électron : c'est un **oxydant**. L'atome de cuivre Cu cède deux électrons : c'est un **réducteur**.

Les ions nitrate $\mathrm{NO_3^-}$ de la solution ne changent pas : ici, ils ne jouent aucun de ces deux rôles.

Le couple et sa demi-équation

Définition : Couple oxydant/réducteur et demi-équation électronique

Un oxydant Ox et un réducteur Red forment un **couple oxydant/réducteur**, noté $\mathrm{Ox/Red}$, lorsqu'on passe de l'un à l'autre par un gain ou une perte de n électrons. Ce passage est modélisé par la **demi-équation électronique** :

$$\mathrm{Ox} + n\,e^- \rightleftharpoons \mathrm{Red}$$

Une demi-équation conserve les éléments chimiques et les charges électriques. En solution acide, les éléments oxygène et hydrogène sont équilibrés avec des molécules d'eau $\mathrm{H_2O}$ et des ions hydrogène $\mathrm{H^+}$, par exemple pour le couple $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$:

$$\mathrm{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Mn^{2+} + 4\,H_2O}$$

Exemple : Les couples de l'argent et du cuivre

L'ion argent et l'atome d'argent forment le couple $\mathrm{Ag^+/Ag}$, avec un électron échangé :

$$\mathrm{Ag^+} + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Ag}$$

L'ion cuivre(II) et l'atome de cuivre forment le couple $\mathrm{Cu^{2+}/Cu}$, avec deux électrons :

$$\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,e^- \rightleftharpoons \mathrm{Cu}$$

Les charges se conservent : à gauche, $+2 - 2 = 0$; à droite, l'atome de cuivre est neutre.

Vérifie : L'écriture d'un couple du fer

L'ion fer(III) $\mathrm{Fe^{3+}}$ capte un électron et devient l'ion fer(II) $\mathrm{Fe^{2+}}$. Comment noter ce couple ?

A. $\mathrm{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$

Faux.

Le réducteur est écrit en premier : l'ordre est inversé.

B. $\mathrm{Fe/Fe^{3+}}$

Faux.

Le fer métal n'intervient pas dans cet échange, et l'ordre est inversé.

C. $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

Juste.

Juste : l'oxydant, qui capte l'électron, s'écrit en premier.

Correction

L'ion $\mathrm{Fe^{3+}}$ capte l'électron : c'est l'oxydant du couple, écrit en premier. Le couple est $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, de demi-équation

$$\mathrm{Fe^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{2+}}$$

Demi-équation en milieu acide

Méthode : Écrire la demi-équation électronique d'un couple en milieu acide

1. **Place** l'oxydant à gauche et le réducteur à droite, de part et d'autre de $\rightleftharpoons$.
2. **Équilibre** l'élément principal, autre que l'oxygène et l'hydrogène, par un nombre stœchiométrique.
3. **Équilibre** l'élément oxygène avec des molécules d'eau $\mathrm{H_2O}$.
4. **Équilibre** l'élément hydrogène avec des ions $\mathrm{H^+}$.
5. **Équilibre** les charges avec des électrons e^-, placés du côté de l'oxydant.

Exemple : La demi-équation du couple de l'eau oxygénée

L'eau oxygénée $\mathrm{H_2O_2}$ est l'oxydant du couple $\mathrm{H_2O_2/H_2O}$. Aucun élément autre que l'oxygène et l'hydrogène : l'étape 2 est sans objet.

- Oxygène : deux atomes à gauche, donc $2\,\mathrm{H_2O}$ à droite.
- Hydrogène : deux à gauche, quatre à droite ; on ajoute $2\,\mathrm{H^+}$ à gauche.
- Charges : $+2$ à gauche, 0 à droite ; on ajoute $2\,e^-$ à gauche.

$$\mathrm{H_2O_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,\mathrm{H_2O}$$

À toi : La demi-équation du couple de l'ion nitrate

En milieu acide, l'ion nitrate $\mathrm{NO_3^-}$ peut capter des électrons et donner du monoxyde d'azote NO. Écris la demi-équation électronique du couple $\mathrm{NO_3^-/NO}$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Suis la méthode : l'azote est déjà équilibré, un atome de chaque côté.
Indice 2
Il manque deux atomes d'oxygène à droite : ajoute des molécules d'eau, puis des ions $\mathrm{H^+}$.
Indice 3
Point délicat : compte la charge de l'ion nitrate dans le bilan des charges.

Réponse
L'azote est équilibré. Trois atomes d'oxygène à gauche, un à droite : on ajoute $2\,\mathrm{H_2O}$ à droite.

Il y a alors quatre atomes d'hydrogène à droite : on ajoute $4\,\mathrm{H^+}$ à gauche. La charge vaut $-1 + 4 = +3$ à gauche et 0 à droite : on ajoute $3\,e^-$ à gauche.

$$\mathrm{NO_3^-} + 4\,\mathrm{H^+} + 3\,e^- \rightleftharpoons \mathrm{NO} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

Écrire l'équation d'une réaction d'oxydoréduction

Un transfert d'électrons entre deux couples

Revenons à la lame de cuivre. Chaque atome de cuivre cède deux électrons ; chaque ion argent n'en capte qu'un.

Les électrons ne s'accumulent nulle part. Tous ceux que cède le cuivre sont captés par les ions argent.

Devine : Le nombre d'ions argent pour un atome de cuivre

Combien d'ions argent $\mathrm{Ag^+}$ réagissent avec un atome de cuivre Cu ?

A. Un seul ion argent.

Faux.

Un ion argent ne capte qu'un électron ; le cuivre en cède deux.

B. Deux ions argent.

Juste.

Juste : deux ions, un électron chacun, captent les deux électrons cédés.

C. Un demi-ion argent.

Faux.

Une entité ne se partage pas ; et il faut capter plus d'électrons, pas moins.

D. Trois ions argent.

Faux.

Trois ions captent trois électrons : un de plus que ceux cédés par le cuivre.

Correction

Un atome de cuivre cède deux électrons. Chaque ion argent en capte un. Il faut donc deux ions argent par atome de cuivre : c'est le rapport des nombres stœchiométriques de l'équation.

Définition : Réaction d'oxydoréduction

Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons du réducteur Red_2 d'un couple $\mathrm{Ox}_2/\mathrm{Red}_2$ vers l'oxydant Ox_1 d'un autre couple $\mathrm{Ox}_1/\mathrm{Red}_1$. Son équation s'écrit :

$$a\,\mathrm{Ox}_1 + b\,\mathrm{Red}_2 \longrightarrow c\,\mathrm{Red}_1 + d\,\mathrm{Ox}_2$$

où a, b, c et d sont les nombres stœchiométriques. L'oxydant Ox_1 capte des électrons : il subit une **réduction**. Le réducteur Red_2 cède des électrons : il subit une **oxydation**. Le nombre d'électrons cédés est égal au nombre d'électrons captés ; les électrons n'apparaissent donc pas dans l'équation de la réaction.

L'équation de la lame de cuivre

Exemple : L'équation de la réaction du cuivre et des ions argent

On multiplie la demi-équation du couple $\mathrm{Ag}^+/\mathrm{Ag}$ par 2, pour échanger deux électrons :

$$2\,\mathrm{Ag}^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,\mathrm{Ag}$$
$$\mathrm{Cu} \rightleftharpoons \mathrm{Cu}^{2+} + 2\,e^-$$

On additionne ; les électrons se simplifient. Avec les états physiques :

$$2\,\mathrm{Ag}^+_{(\mathrm{aq})} + \mathrm{Cu}_{(\mathrm{s})} \longrightarrow 2\,\mathrm{Ag}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{Cu}^{2+}_{(\mathrm{aq})}$$

L'ion argent est réduit ; le cuivre est oxydé.

Attention : Qui est oxydé, qui est réduit

✗ « L'oxydant s'oxyde pendant la réaction. »

✓ L'oxydant capte des électrons : il est **réduit**. Le réducteur cède des électrons : il est **oxydé**.

Sur la lame, l'ion argent, oxydant, est réduit en argent. Le cuivre, réducteur, est oxydé en ions cuivre(II).

Vérifie : L'espèce oxydée dans le bécher

Dans la réaction du cuivre et des ions argent, quelle espèce subit une oxydation ?

A. Le cuivre Cu, qui cède des électrons.

Juste.

Juste : céder des électrons, c'est subir une oxydation.

B. L'ion argent $\mathrm{Ag^+}$, parce qu'il est l'oxydant.

Faux.

L'oxydant capte des électrons : il est réduit, pas oxydé.

C. L'ion nitrate $\mathrm{NO_3^-}$, présent dans la solution.

Faux.

L'ion nitrate ne réagit pas : il n'est ni oxydé ni réduit.

Correction

Le cuivre cède deux électrons par atome : il subit une oxydation et devient l'ion $\mathrm{Cu^{2+}}$. L'ion argent capte ces électrons : il subit une réduction.

Combiner deux demi-équations

Méthode : Écrire une équation d'oxydoréduction à partir de deux couples

1. **Repère** l'oxydant et le réducteur qui réagissent, et le couple de chacun.
2. **Écris** les deux demi-équations dans le sens où elles se produisent : l'oxydant capte, le réducteur cède.
3. **Multiplie** chaque demi-équation par un entier, pour que les électrons cédés égalent les électrons captés.
4. **Additionne** membre à membre, puis simplifie les ions $\mathrm{H^+}$ et les molécules d'eau présents des deux côtés.

5. **Vérifie** la conservation des éléments et des charges, puis ajoute les états physiques.

Exemple : Ions permanganate et ions fer(II) en milieu acide

L'ion permanganate $\mathrm{MnO_4^-}$ oxyde l'ion fer(II) $\mathrm{Fe^{2+}}$ en milieu acide. Couples : $\mathrm{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ et $\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$.

L'ion permanganate capte cinq électrons ; chaque ion fer(II) en cède un. On multiplie donc la seconde demi-équation par 5 :

$$\mathrm{MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O}$$

$$\mathrm{5\,Fe^{2+} \rightleftharpoons 5\,Fe^{3+} + 5\,e^-}$$

L'addition donne :

$$\mathrm{MnO_{4(aq)}^- + 5\,Fe_{(aq)}^{2+} + 8\,H_{(aq)}^+ \longrightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 5\,Fe_{(aq)}^{3+} + 4\,H_2O_{(\ell)}}$$

Charges : $-1 + 10 + 8 = 17$ à gauche, $2 + 15 = 17$ à droite.

Attention : Une équation de réaction sans électrons

✗ « Il reste $5\,e^-$ à gauche de l'équation : on les y laisse. »

✓ Les électrons cédés par le réducteur sont tous captés par l'oxydant : ils n'apparaissent que dans les demi-équations.

Une équation qui contient encore e^- n'est pas équilibrée en électrons. Reprends alors l'étape de multiplication de la méthode.

Retrouver les couples d'une équation

Méthode : Identifier les deux couples d'une réaction d'oxydoréduction

1. **Associe** chaque réactif au produit qui contient le même élément, autre que l'oxygène et l'hydrogène.
2. **Écris** la demi-équation de chaque association, pour voir quelle espèce capte les électrons.
3. **Note** chaque couple sous la forme $\mathrm{Ox/Red}$: l'espèce qui capte les électrons s'écrit en premier.

À toi : Les couples de l'eau oxygénée et des ions iodure

En milieu acide, l'eau oxygénée réagit avec les ions iodure :

$$\mathrm{H_2O_{2(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 2\,H_2O_{(\ell)}}$$

Identifie les deux couples oxydant/réducteur et l'espèce oxydée. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Associe les espèces qui contiennent l'iode, puis celles qui ne contiennent que de l'oxygène et de l'hydrogène.
Indice 2
Écris la demi-équation du couple de l'iode : $\mathrm{I_2}$ et $\mathrm{I^-}$ échangent des électrons.
Indice 3
Point délicat : une espèce faite seulement d'oxygène et d'hydrogène peut, elle aussi, appartenir à un couple.

Réponse
L'iode passe de $\mathrm{I^-}$ à $\mathrm{I_2}$:

$$\mathrm{2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,e^-}$$

L'ion iodure cède des électrons : il est oxydé. Le couple est $\mathrm{I_2/I^-}$.

L'eau oxygénée capte ces électrons ; elle est réduite en eau :

$$\mathrm{H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O}$$

Le second couple est $\mathrm{H_2O_2/H_2O}$.

Quantités de matière et réactif limitant

Rappel : le tableau d'avancement suit les quantités de matière en fonction de l'avancement x. L'avancement maximal $x_{\max}$ est atteint quand le réactif limitant est épuisé.

La lame a une masse $m = 0{,}635\,\mathrm{g}$, avec $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. La solution contient $V = 40{,}0\,\mathrm{mL}$ d'ions argent à $C = 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Cu}) &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{0{,}635\,\mathrm{g}}{63{,}5\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 1{,}00\times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
n(\mathrm{Ag^+}) &= C\,V \\
&= 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\
&\quad \times 40{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{L} \\
&= 4{,}00\times10^{-3}\,\mathrm{mol}
\end{aligned}
$$

Exemple : Le réactif limitant de la lame de cuivre

Soit $10{,}0\,\mathrm{mmol}$ de cuivre et $4{,}00\,\mathrm{mmol}$ d'ions argent. Quantités en mmol :

État	$\mathrm{Ag^+}$	Cu	Ag	$\mathrm{Cu^{2+}}$
initial	$4{,}00$	$10{,}0$	0	0
en cours	$4{,}00-2x$	$10{,}0-x$	$2x$	x
final	0	$8{,}0$	$4{,}00$	$2{,}00$

$4{,}00-2x=0$ donne $x=2{,}00$; $10{,}0-x=0$ donne $x=10{,}0$. La plus petite valeur l'emporte : $x_{\max}=2{,}00\,\mathrm{mmol}$, l'ion argent est limitant. Masse d'argent déposé, avec $M(\mathrm{Ag})=107{,}9\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$:

$$
\begin{aligned}
m &= n\,M \\
&= 4{,}00\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \\
&\quad \times 107{,}9\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\
&= 0{,}432\,\mathrm{g}
\end{aligned}
$$

Transformations rapides, lentes et très lentes

Trois expériences comparées

Trois expériences, à la température de la salle.

- **Tube 1.** Environ $2\,\mathrm{mL}$ d'une solution acidifiée de sulfate de fer(II), vert pâle. On ajoute goutte à goutte une solution violette de permanganate de potassium.
- **Tube 2.** $5{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium, incolore, acidifiée par $1{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique. On ajoute $2{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau oxygénée.
- **Lame de fer.** Une lame de fer décapée est laissée à l'air libre, dans une pièce. On l'observe chaque jour.

Devine : L'évolution que l'œil peut suivre

Dans quelle expérience peux-tu suivre l'évolution à l'œil, pendant quelques minutes ?

A. Le tube 1 : la couleur violette disparaît peu à peu.
Faux.
La teinte violette disparaît dès que la goutte touche la solution : rien à suivre.

B. La lame de fer : la rouille apparaît en quelques minutes.

Faux.
Rien de visible en quelques minutes, ni même d'un jour à l'autre.

C. Le tube 2 : une teinte jaune apparaît et fonce peu à peu.
Juste.
Juste : le diiode formé colore la solution de plus en plus, pendant plusieurs minutes.

Correction
Dans le tube 2, la solution jaunit puis brunit pendant plusieurs minutes : tu suis l'évolution à l'œil. Dans le tube 1, chaque goutte se décolore dès qu'elle tombe. Sur la lame de fer, rien n'est perceptible pendant plusieurs jours ; la rouille n'apparaît que bien plus tard.

En clair. Les teintes renseignent sur les espèces présentes. L'ion permanganate est violet ; l'ion manganèse $\mathrm{Mn^{2+}}$ formé est pratiquement incolore. Dans le tube 1, la décoloration immédiate montre que la réaction avec chaque goutte est achevée dès le contact.

Dans le tube 2, seul le diiode $\mathrm{I_2}$ est coloré : jaune, puis brun quand il s'accumule. La teinte qui fonce montre que le diiode se forme progressivement.

Rapide, lente ou très lente

Définition : Transformation rapide et transformation lente

Une transformation chimique est **rapide** lorsqu'elle semble achevée dès la mise en contact des réactifs : son évolution ne peut être suivie ni à l'œil, ni avec les appareils de mesure usuels du laboratoire.

Une transformation chimique est **lente** lorsque son évolution dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs heures : elle peut être suivie à l'œil ou avec un appareil de mesure.

Une transformation dont l'évolution n'est pas perceptible, même après plusieurs jours, est dite **très lente**.

Exemple : Le classement des trois expériences

- Tube 1 : la transformation est **rapide**. À l'œil, elle semble achevée dès le contact.
- Tube 2 : elle est **lente**. Elle dure plusieurs minutes et se suit à l'œil.
- Lame de fer : elle est **très lente**. Rien n'est perceptible en quelques jours.

Vérifie : La lame de cuivre classée

Sur la lame de cuivre de la première section, le dépôt d'argent s'épaissit pendant plusieurs dizaines de minutes. Comment classer cette transformation ?

A. Lente, car son évolution se suit à l'œil.

Juste.

Juste : elle dure des dizaines de minutes et s'observe pendant ce temps.

B. Rapide, car le dépôt commence dès l'immersion.

Faux.

Le début est immédiat, mais l'évolution se poursuit et se suit à l'œil.

C. Très lente, car elle dure plus d'une minute.

Faux.

Une transformation très lente n'est pas perceptible, même après plusieurs jours.

Correction

Le dépôt grandit et la solution bleuit pendant des dizaines de minutes : l'évolution se suit à l'œil. La transformation est lente.

Le rôle du moyen d'observation

Attention : Un classement donné avec son moyen d'observation

✗ « Cette transformation est rapide, quel que soit l'instrument. »

✓ Le classement dépend du moyen d'observation : on le donne toujours avec lui.

À l'œil, la décoloration du permanganate semble instantanée. Un appareil qui enregistre une mesure toutes les millisecondes peut suivre une évolution que l'œil ne distingue pas.

La définition cite l'œil et les appareils de mesure usuels. Dans ce chapitre, le moyen d'observation est l'œil, aidé d'un chronomètre. On mesure une **durée d'évolution** Δt : la durée écoulée entre le mélange des réactifs et un repère d'observation choisi.

Ce repère est toujours le même pour les expériences que l'on compare : apparition d'une teinte, disparition d'une couleur, apparition d'un trouble.

Chiffres significatifs d'une concentration

Chiffres significatifs. Un résultat calculé garde le nombre de chiffres significatifs de la donnée qui en a le moins. Les zéros placés à gauche ne comptent pas : $0{,}050$ a deux chiffres significatifs.

L'eau oxygénée du tube 2 se prépare par dilution : on dilue $10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau oxygénée à $0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ jusqu'à $50{,}0\,\mathrm{mL}$. Rappel : la dilution donne $C = \dfrac{C_0\,V_0}{V}$.

$$\begin{aligned} C &= 0{,}50\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\times \frac{10{,}0\,\mathrm{mL}}{50{,}0\,\mathrm{mL}} \\ &= 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

Deux chiffres, comme $0{,}50$. Cette règle vaut pour tout le chapitre.

Vérifie : Une concentration bien arrondie

On dilue $5{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution à $0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ jusqu'à $25{,}0\,\mathrm{mL}$. Comment écrire la concentration obtenue ?

A. $C = 0{,}02\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Faux.
Un seul chiffre significatif : c'est moins que la donnée la moins précise.

B. $C = 0{,}0200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Faux.
Trois chiffres : c'est plus que $5{,}0\,\mathrm{mL}$, qui n'en a que deux.

C. $C = 0{,}020\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Juste.
Juste : deux chiffres, comme $5{,}0\,\mathrm{mL}$.

D. $C = 0{,}20\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
Faux.
Une erreur d'un facteur dix : refais le quotient.

Correction

$$C = 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \times \frac{5{,}0\,\mathrm{mL}}{25{,}0\,\mathrm{mL}} = 0{,}020\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$$

La donnée la moins précise, $5{,}0\,\mathrm{mL}$, a deux chiffres significatifs : le résultat en a deux.

Trois transformations de la vie courante

À toi : Pomme, eau salée et huile : quel classement ?

Classe chaque transformation, en nommant le moyen d'observation.

- Une pomme coupée brunit à l'air en une dizaine de minutes.
- Une solution de nitrate d'argent versée dans de l'eau salée donne un trouble blanc dès le contact.
- L'huile d'une bouteille ouverte prend un goût rance au bout de plusieurs mois. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Pour chaque cas, cherche si l'évolution se suit pendant qu'elle a lieu.
Indice 2

Une évolution qui dure de quelques secondes à quelques heures, et qui se suit, est lente.

Indice 3

Point délicat : une évolution perceptible seulement après des mois reste très lente.

Réponse

- La pomme : transformation **lente**. À l'œil, le brunissement se suit pendant une dizaine de minutes.
- L'eau salée : transformation **rapide**. À l'œil, le trouble est complet dès le contact.
- L'huile : transformation **très lente**. Au goût, rien n'est perceptible en quelques jours.

Chaque classement vaut pour le moyen d'observation nommé.

À retenir : Ce que l'on compare dans la suite du chapitre

Une transformation lente laisse le temps de mesurer une durée d'évolution. Les sections suivantes comparent ces durées pour une même transformation, réalisée dans des conditions différentes.

Elles répondent à la troisième question du chimiste : comment accélérer ou freiner une évolution ?

Température, facteur cinétique

Le même mélange à trois températures

On reprend le mélange du tube 2 : eau oxygénée et ions iodure, en milieu acide. Le diiode formé colore la solution en jaune, puis en brun.

La température change-t-elle la durée de cette évolution ? On prépare trois tubes identiques, placés à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$, $30\,^{\circ}\mathrm{C}$ et $40\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Devine : Le tube qui atteint la teinte en premier

Dans quel tube la solution atteint-elle en premier une même teinte jaune ?

A. Le tube à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$.
Faux.
C'est le plus froid : il atteint la teinte en dernier.

B. Le tube à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$.
Juste.
Juste : plus le milieu est chaud, plus l'évolution est rapide.

C. Les trois en même temps.
Faux.
Les durées mesurées sont très différentes d'un tube à l'autre.

Correction

> Le tube à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$ atteint la teinte en premier, celui à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$ en dernier. Les mesures de cette section le montrent, durée par durée.

Bain thermostaté et repère de teinte

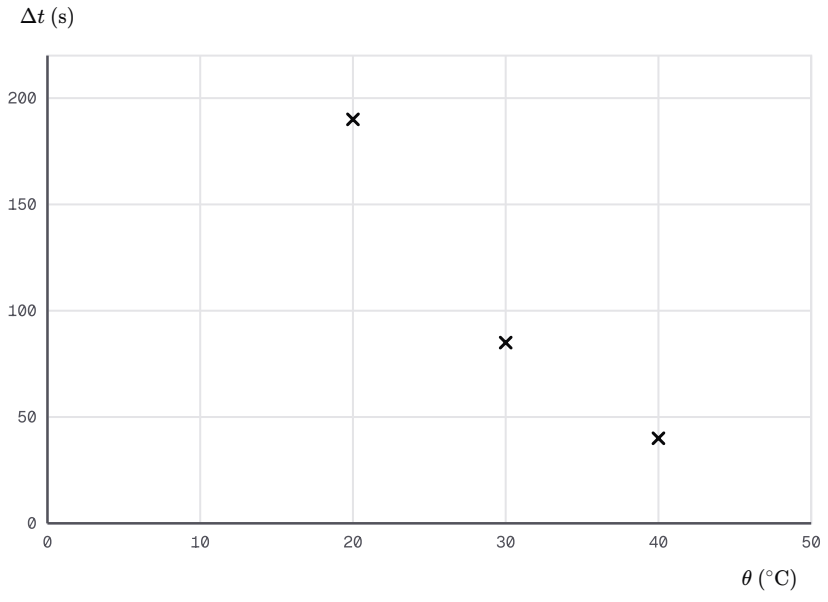
Matériel. Un bain thermostaté : une cuve d'eau dont la température est réglée et maintenue. Des tubes à essais, des pipettes jaugées, un chronomètre et un thermomètre.

Mélange de chaque tube. $5{,}0\,\mathrm{mL}$ d'iodure de potassium à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $1{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide sulfurique à $1{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Puis $2{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau oxygénée à $0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Les solutions séjournent dix minutes dans le bain avant d'être mélangées. On déclenche le chronomètre au mélange. On l'arrête quand la teinte égale celle d'un tube témoin : du diiode dissous dans une solution d'iodure de potassium.

Durées Δt mesurées entre le mélange et la teinte du témoin :

θ (°C)	20	30	40
Δt (s)	190	85	40



× (libellé indisponible)

Durée nécessaire pour atteindre la teinte du témoin, mesurée à trois températures du bain.

La température, un facteur cinétique

> **Définition : Facteur cinétique**

Un **facteur cinétique** est un paramètre qui modifie la rapidité de l'évolution d'un système chimique. La température du milieu réactionnel et la concentration des réactifs sont deux facteurs cinétiques.

Exemple : Un paramètre qui change la durée

Dans les trois tubes, les réactifs, les volumes et les concentrations sont les mêmes. Seule la température change, et la durée Δt change avec elle. La température est donc un facteur cinétique de cette transformation.

Propriété : Influence de la température sur la rapidité d'une transformation

Pour des concentrations initiales des réactifs identiques, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que la température du milieu réactionnel est élevée.

Exemple : La série de durées lue tube après tube

De $20\,^{\circ}\mathrm{C}$ à $30\,^{\circ}\mathrm{C}$, la durée passe de $190\,\mathrm{s}$ à $85\,\mathrm{s}$:

$$\frac{190}{85} \approx 2{,}2$$

De $30\,^{\circ}\mathrm{C}$ à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$, elle passe de $85\,\mathrm{s}$ à $40\,\mathrm{s}$:

$$\frac{85}{40} \approx 2{,}1$$

Ici, une hausse de $10\,^{\circ}\mathrm{C}$ divise la durée par deux environ. Ce rapport est propre à cette expérience ; il change d'une transformation à l'autre.

Conclure à partir de durées comparées

Méthode : Conclure sur un facteur cinétique à partir de deux expériences

1. **Vérifie** qu'un seul paramètre diffère entre les deux expériences : la température, ou la concentration initiale d'un réactif.
2. **Choisis** le même repère d'observation dans les deux cas : apparition d'une teinte, disparition d'une couleur, apparition d'un trouble.
3. **Compare** les durées mesurées pour atteindre ce repère : la plus courte correspond à l'évolution la plus rapide.
4. **Conclus** en une phrase qui nomme le paramètre et le sens de son influence.

Vérifie : La conclusion des trois tubes

Quelle phrase conclut correctement l'expérience des trois tubes ?

A. Plus la température est élevée, plus l'évolution est rapide.

Juste.

Juste : la phrase nomme le paramètre et le sens de son influence.

B. Plus la température est élevée, plus la durée est longue.

Faux.

Les mesures montrent l'inverse : la durée passe de $190\,\mathrm{s}$ à $40\,\mathrm{s}$.

C. Plus la température est élevée, plus il se forme de diiode.

Faux.

L'expérience compare des durées pour une même teinte, pas des quantités finales.

D. La durée est inversement proportionnelle à la température.

Faux.

20×190 et 40×40 sont très différents : aucune proportionnalité inverse.

Correction

Un seul paramètre change, la température, et le repère est le même pour les trois tubes. La durée diminue quand la température augmente : plus la température est élevée, plus l'évolution est rapide.

Une température intermédiaire

À toi : La durée attendue dans un bain à 35 degrés

On ajoute un quatrième tube, dans un bain à $35\,^\circ\mathrm{C}$, avec le même mélange et le même témoin. Entre quelles valeurs la durée Δt mesurée doit-elle se trouver ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Situe cette température parmi celles déjà étudiées.

Indice 2

La durée diminue quand la température augmente : elle se range entre deux durées du tableau.

Indice 3

Point délicat : sans loi qui relie la durée à la température, on encadre la durée, on ne la calcule pas.

Réponse

$35\,^\circ\mathrm{C}$ est compris entre $30\,^\circ\mathrm{C}$ et $40\,^\circ\mathrm{C}$. La durée diminue quand la température augmente. Elle se situe donc entre les deux durées mesurées :

$$40\,\mathrm{s} < \Delta t < 85\,\mathrm{s}$$

Une valeur hors de cet intervalle signalerait une erreur, par exemple un tube mal thermostaté.

À retenir : Des réactifs à la température du bain dès le mélange

La température doit être celle du bain dès l'instant du mélange, et le rester jusqu'au repère.

Si les solutions sortaient du réfrigérateur, le tube placé à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$ serait d'abord plus froid. Sa durée serait trop longue, et la comparaison faussée.

Concentration des réactifs, facteur cinétique

Une croix qui disparaît

En milieu acide, les ions thiosulfate $\mathrm{S_2O_3^{2-}}$ se transforment lentement. Il se forme du soufre solide, blanc jaunâtre, qui trouble la solution :

$$\mathrm{S_2O_{3(aq)}^{2-} + 2\,H_{(aq)}^{+}} \longrightarrow \mathrm{S_{(s)} + SO_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

On pose le bécher sur une feuille marquée d'une croix noire, et on regarde par le dessus. Le repère est l'instant où la croix n'est plus visible.

Devine : Plus d'ions thiosulfate dans le bécher

À température égale, on double la concentration initiale en ions thiosulfate, sans rien changer d'autre. La croix disparaît-elle plus tôt ou plus tard ?

A. Plus tard : il faut former plus de soufre.

Faux.

Le repère est le même trouble ; avec plus de réactif, il est atteint plus tôt.

B. Au même instant : la température n'a pas changé.

Faux.

La température n'est pas le seul facteur cinétique.

C. Plus tôt : l'évolution est plus rapide.

Juste.

Juste : une concentration plus grande rend l'évolution plus rapide.

Correction

La croix disparaît plus tôt. Les mesures de cette section le montrent pour cinq concentrations différentes.

Les deux couples de l'ion thiosulfate

Exemple : Un même ion, oxydant et réducteur

Associons les espèces qui contiennent du soufre. L'ion thiosulfate capte des électrons pour donner le soufre :

$$\mathrm{S_2O_3^{2-}} + 6\,\mathrm{H^+} + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,\mathrm{S} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

Il cède des électrons pour donner le dioxyde de soufre :

$$2\,\mathrm{SO_2} + 2\,\mathrm{H^+} + 4\,e^- \rightleftharpoons \mathrm{S_2O_3^{2-}} + \mathrm{H_2O}$$

Les couples sont $\mathrm{S_2O_3^{2-}/S}$ et $\mathrm{SO_2/S_2O_3^{2-}}$. La première, plus la seconde écrite dans le sens de l'oxydation, donne l'équation de la réaction, divisée par deux.

Vérifie : Le rôle de l'ion thiosulfate

Dans cette réaction, quel est le rôle de l'ion thiosulfate ?

A. Il est seulement oxydant.

Faux.
Il capte des électrons pour donner le soufre, mais il en cède aussi pour donner le dioxyde de soufre.

B. Il est à la fois oxydant et réducteur.

Juste.
Juste : il appartient aux deux couples, une fois comme oxydant, une fois comme réducteur.

C. Il est seulement réducteur.

Faux.
Il cède des électrons pour donner le dioxyde de soufre, mais il en capte aussi pour donner le soufre.

D. Aucun des deux : seul $\mathrm{H^+}$ échange des électrons.

Faux.
L'ion $\mathrm{H^+}$ équilibre l'hydrogène ; il n'échange aucun électron.

Correction
L'ion thiosulfate est l'oxydant du couple $\mathrm{S_2O_3^{2-}/S}$ et le réducteur du couple $\mathrm{SO_2/S_2O_3^{2-}}$. Une partie des ions est réduite en soufre ; l'autre est oxydée en dioxyde de soufre.

Cinq béchers à la même température

Matériel. Cinq béchers de $100\,\mathrm{mL}$, une burette, une éprouvette graduée, une feuille marquée d'une croix, un chronomètre. La solution mère de thiosulfate de sodium est à $C_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Protocole. Dans chaque bécher, on verse un volume V_1 de solution mère, puis de l'eau jusqu'à $40{,}0\,\mathrm{mL}$. On ajoute $10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique à $2{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et on déclenche le chronomètre. Tout se passe à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$.

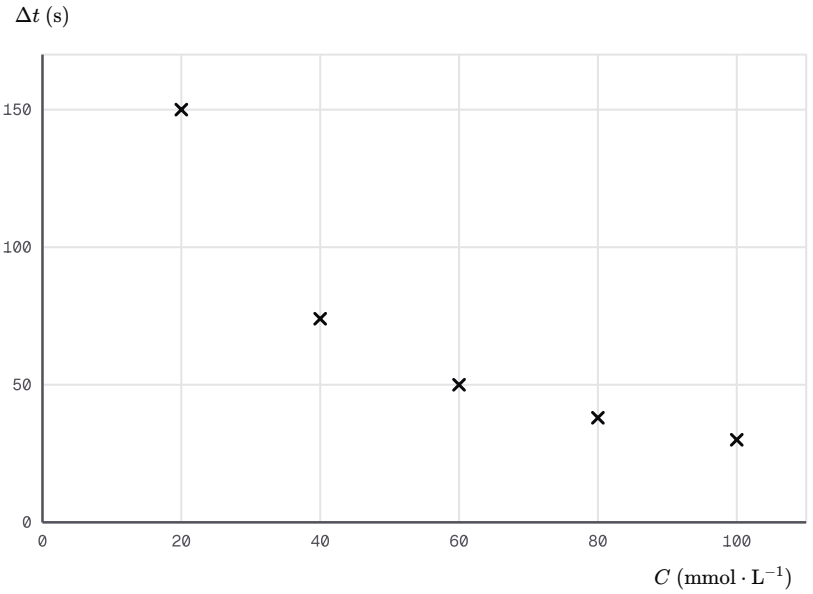
La concentration initiale en thiosulfate du bécher vaut $C = \dfrac{C_0\,V_1}{V}$, avec $V = 50{,}0\,\mathrm{mL}$.

Pour $V_1 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$:

$$\begin{aligned} C &= 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\times \frac{10{,}0\,\mathrm{mL}}{50{,}0\,\mathrm{mL}} \\ &= 4{,}00\times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

soit $40{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$. Durées mesurées jusqu'à la disparition de la croix :

V_1 (mL)	C ($\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$)	Δt (s)
5,00	20,0	150
10,0	40,0	74
15,0	60,0	50
20,0	80,0	38
25,0	$1{,}00\times 10^{2}$	30



× (libellé indisponible)

Durée de disparition de la croix pour cinq concentrations initiales en ions thiosulfate, à 20 degrés Celsius.

La concentration, un facteur cinétique

Propriété : Influence de la concentration des réactifs sur la rapidité d'une transformation

À température identique, l'évolution d'un système chimique est d'autant plus rapide que les concentrations initiales des réactifs sont grandes.

Exemple : Ce que montre la série du thiosulfate

Un seul paramètre change d'un bécher à l'autre : la concentration initiale en ions thiosulfate. La température et la concentration en ions $\mathrm{H^+}$ sont les mêmes partout.

Quand C passe de $20{,}0$ à $40{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$, la durée passe de $150\,\mathrm{s}$ à $74\,\mathrm{s}$. Plus la concentration du réactif est grande, plus la croix disparaît tôt : l'évolution est plus rapide.

Un seul paramètre à la fois

Attention : Deux paramètres changés, aucune conclusion

✗ « Le bécher le plus concentré, placé au chaud, réagit plus vite : la concentration accélère donc l'évolution. »

✓ Si la température et la concentration changent toutes les deux, l'écart de durée ne permet de conclure sur aucun des deux facteurs.

Une comparaison ne vaut que si tous les autres paramètres sont identiques : volumes, autres concentrations, température, repère d'observation.

Vérifie : Deux béchers comparés

Bécher A : $C = 40{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ à $20\,^\circ\mathrm{C}$, croix disparue en $74\,\mathrm{s}$. Bécher B : $C = 80{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}}$ à $30\,^\circ\mathrm{C}$, croix disparue en $17\,\mathrm{s}$. Que permet de conclure cette comparaison seule ?

A. Que la concentration accélère l'évolution.
Faux.
La température a changé aussi : sa part dans l'écart reste inconnue.

B. Que la température accélère l'évolution.
Faux.
La concentration a changé aussi : sa part dans l'écart reste inconnue.

C. Rien sur l'un ou l'autre facteur pris seul.
Juste.
Juste : deux paramètres changent, l'écart de durée ne s'attribue à aucun des deux.

D. Que les deux facteurs ont le même effet.
Faux.

Rien ne permet de séparer les deux effets dans cette comparaison.

Correction
Entre A et B, la concentration et la température changent. L'écart de durée mêle les deux effets : cette comparaison ne conclut sur aucun facteur pris seul.

Pour la concentration, compare A au bécher à $80{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $20\,^\circ\text{C}$ de la série : $38\,\text{s}$ contre $74\,\text{s}$.

À toi : Un sixième bécher

On prépare un sixième bécher avec $V_1 = 12{,}5\,\text{mL}$ de solution mère, à $20\,^\circ\text{C}$ et avec le même volume total. Calcule sa concentration initiale C en ions thiosulfate, puis encadre la durée Δt attendue. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Utilise la relation de dilution $C = \dfrac{C_0\,V_1}{V}$, avec $V = 50{,}0\,\text{mL}$.
Indice 2
Situe la concentration obtenue dans le tableau des mesures.
Indice 3
Point délicat : la durée diminue quand la concentration augmente ; l'encadrement se lit dans ce sens.

Réponse

$$C = 0{,}200\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times \frac{12{,}5\,\text{mL}}{50{,}0\,\text{mL}} = 5{,}00\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

soit $50{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, entre $40{,}0$ et $60{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. La durée se situe entre celles de ces deux béchers :

$$50\,\text{s} < \Delta t < 74\,\text{s}$$

Déterminer l'influence d'un facteur cinétique par l'expérience

Chauffer : plus vite, ou plus de produit ?

Les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxydent lentement les ions iodure. Le diiode formé colore la solution en jaune, puis en brun :

$$\text{S}_2\text{O}_{8(\text{aq})}^{2-} + 2\,\text{I}_{(\text{aq})}^{-} \longrightarrow 2\,\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-} + \text{I}_{2(\text{aq})}$$

Couples : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^-. Tu vas concevoir l'expérience qui mesure l'influence de la température sur cette transformation.

Devine : Le diiode présent à la fin dans un tube chauffé

On compare deux tubes identiques, l'un à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$, l'autre à $50\,^{\circ}\mathrm{C}$. Une fois l'évolution terminée, quel tube contient le plus de diiode ?

A. Les deux en contiennent autant.

Juste.

Juste : le réactif limitant fixe la quantité finale ; il est le même dans les deux tubes.

B. Le tube à $50\,^{\circ}\mathrm{C}$, où l'évolution est plus rapide.

Faux.

Plus rapide ne veut pas dire plus de produit : l'état final ne dépend pas de la durée.

C. Le tube à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$, où l'évolution va plus loin.

Faux.

Dans les deux tubes, l'évolution s'arrête quand le réactif limitant est épuisé.

Correction

Les deux tubes contiennent la même quantité finale de diiode. Le chauffage fait seulement atteindre l'état final plus tôt. Le tableau d'avancement de la fin de cette section le confirme.

Concevoir l'expérience en bains thermostatés

Méthode : Montage, protocole et exploitation pour la température

Montage. Quatre bains thermostatés à 20, 30, 40 et $50\,^{\circ}\mathrm{C}$, des tubes à essais, deux pipettes jaugées de $10{,}0\,\mathrm{mL}$, un chronomètre, un thermomètre. Un tube témoin contient du diiode à $1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ dans une solution d'iodure de potassium.

Protocole. Dans chaque bain, on place un tube de $10{,}0\,\mathrm{mL}$ d'iodure de potassium à $0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. À côté, un tube de $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de peroxodisulfate de sodium à $2{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Après dix minutes, on mélange et on déclenche le chronomètre. On l'arrête quand la teinte égale celle du témoin.

Exploitation. On range les durées Δt dans un tableau et on les représente en fonction de θ. On conclut par la comparaison des durées.

Vérifie : Ce qui reste identique d'un tube à l'autre

Dans ce protocole, quels paramètres doivent rester les mêmes pour les quatre tubes ?

A. La température du bain et le volume de chaque solution.

Faux.

La température est justement le paramètre que l'on fait varier.

B. Les volumes, les concentrations et la teinte du témoin.

Juste.

Juste : seule la température change, et le repère reste le même.

C. La durée d'évolution et le volume de chaque solution.

Faux.

La durée est la grandeur mesurée : elle change d'un tube à l'autre.

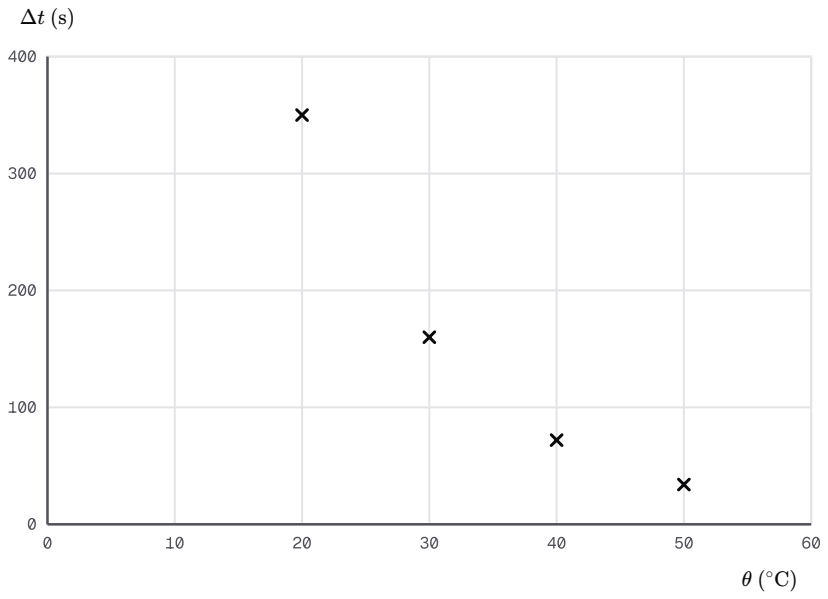
Correction

Seule la température change d'un tube à l'autre. Les volumes, les concentrations initiales et le repère d'observation, la teinte du témoin, sont les mêmes. Sinon, un écart de durée ne s'attribuerait pas à la température seule.

Les durées des quatre tubes

Durées Δt mesurées, du mélange à la teinte du témoin :

θ (°C)	20	30	40	50
Δt (s)	350	160	72	34



× (libellé indisponible)

Durée nécessaire pour atteindre la teinte du témoin dans les quatre bains thermostatés.

Exploiter les durées et critiquer la mesure

Exemple : Les quatre durées comparées

Les durées diminuent quand la température augmente. Rapports entre deux bains successifs :

$$\frac{350}{160} \approx 2{,}2$$
$$\frac{160}{72} \approx 2{,}2$$
$$\frac{72}{34} \approx 2{,}1$$

Chaque hausse de $10\,^{\circ}\mathrm{C}$ raccourcit nettement la durée. Conclusion : plus la température est élevée, plus l'évolution de ce système est rapide.

Sources d'erreur. Le repère est subjectif : deux observateurs ne jugent pas l'égalité des teintes au même instant. On compare donc les tubes sur un fond blanc, avec le même observateur.

La température doit rester celle du bain : un tube sorti trop tôt se refroidit ou se réchauffe. Enfin, le chronomètre doit partir exactement au mélange.

Le même état final à toutes les températures

Dans chaque tube, les quantités initiales valent :

$$\begin{aligned} n(\mathrm{S_2O_8^{2-}}) &= C\,V \\ &= 2{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad \times 10{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 2{,}00 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\mathrm{I^-}) &= C\,V \\ &= 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad \times 10{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 2{,}00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Quantités en mmol :

État	$\mathrm{S_2O_8^{2-}}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{SO_4^{2-}}$	$\mathrm{I_2}$
initial	$0{,}200$	$2{,}00$	0	0
en cours	$0{,}200 - x$	$2{,}00 - 2x$	$2x$	x
final	0	$1{,}60$	$0{,}400$	$0{,}200$

$0{,}200 - x = 0$ donne $x = 0{,}200$; $2{,}00 - 2x = 0$ donne $x = 1{,}00$. Donc $x_{\max} = 0{,}200\,\mathrm{mmol}$: l'ion peroxodisulfate est limitant.

Attention : Chauffer sans changer la quantité finale

✗ « À $50\,^{\circ}\mathrm{C}$, il se forme plus de diiode qu'à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$. »

✓ L'évolution s'arrête quand le réactif limitant est épuisé : c'est lui qui fixe l'état final. Chauffer le fait atteindre plus tôt ; la quantité de produit formée à la fin reste la même.

Dans les quatre tubes, il se forme $0{,}200\,\text{mmol}$ de diiode, quelle que soit la température.

À toi : Un tube moins concentré en ions peroxodisulfate

Un cinquième tube, à $40\,^\circ\text{C}$, reçoit $10{,}0\,\text{mL}$ de peroxodisulfate à $1{,}00\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ seulement ; le reste ne change pas. Calcule la quantité finale de diiode. La durée sera-t-elle plus courte ou plus longue que $72\,\text{s}$? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule les quantités initiales, puis dresse le tableau d'avancement.
Indice 2
Compare les deux valeurs possibles de l'avancement maximal.
Indice 3
Point délicat : compare ce tube au tube à $40\,^\circ\text{C}$ de la série ; une seule concentration diffère.

Réponse

$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= C\,V \\ &= 1{,}00\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &\quad\times 10{,}0\times10^{-3}\,\text{L} \\ &= 1{,}00\times10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

soit $0{,}100\,\text{mmol}$, et toujours $2{,}00\,\text{mmol}$ d'ions iodure. En mmol :

État	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
initial	$0{,}100$	$2{,}00$	0	0
en cours	$0{,}100-x$	$2{,}00-2x$	$2x$	x
final	0	$1{,}80$	$0{,}200$	$0{,}100$

$x_{\text{max}}=0{,}100\,\text{mmol}$, car $0{,}100<1{,}00$: il se forme $0{,}100\,\text{mmol}$ de diiode. Sa concentration finale, $5{,}00\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dépasse celle du témoin : le repère est atteint.

Seule la concentration initiale en peroxodisulfate diffère du tube à $40\,^\circ\text{C}$; elle est plus faible. L'évolution est donc plus lente : la durée dépasse $72\,\text{s}$.

Accélérer, ralentir ou bloquer une transformation

Figer la composition d'un prélèvement

On veut connaître la quantité de diiode formée au bout de deux minutes, dans un tube à $40\,^\circ\text{C}$ de la section précédente. On prélève une partie du mélange pour doser le diiode qu'il contient.

Problème : pendant le dosage, la réaction continue. Le résultat ne décrirait plus l'instant du prélèvement.

Devine : Le geste qui fige le prélèvement

Que faire du prélèvement, juste après l'avoir pris ?

A. Le chauffer, pour finir la réaction plus vite.
Faux.
On veut la composition à l'instant du prélèvement, pas l'état final.

B. Le verser dans de l'eau glacée.
Juste.
Juste : le froid et la dilution ralentissent fortement l'évolution.

C. Le laisser reposer avant le dosage.
Faux.
Pendant l'attente, le diiode continue de se former.

D. Lui ajouter des ions iodure.
Faux.
Ajouter un réactif rend l'évolution plus rapide, pas plus lente.

Correction
On verse le prélèvement dans un grand volume d'eau glacée. La température baisse et les concentrations diminuent : deux facteurs cinétiques ralentissent l'évolution. Ce geste est une **trempe**.

Méthode : Bloquer l'évolution d'un prélèvement par une trempe

1. **Prélève** un volume connu du milieu réactionnel, à l'instant choisi.
2. **Verse** ce prélèvement aussitôt dans un grand volume d'eau glacée : la température chute et les concentrations diminuent par dilution.
3. **Exploite** l'effet des deux facteurs cinétiques : l'évolution devient si lente que la composition reste pratiquement figée.
4. **Analyse** ensuite le prélèvement : sa composition est celle de l'instant où il a été pris.

Exemple : Une trempe chiffrée

On prélève $5{,}0\,\mathrm{mL}$ du mélange à $40\,^{\circ}\mathrm{C}$ et on les verse dans $45{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau glacée. Le volume total vaut $50{,}0\,\mathrm{mL}$:

$$\frac{50{,}0}{5{,}0} = 10$$

Les concentrations des réactifs sont divisées par 10, et la température tombe à quelques degrés. Les deux effets s'ajoutent : l'évolution devient beaucoup plus lente.

Le froid et la chaleur au quotidien

Au réfrigérateur. Les aliments s'altèrent en partie par des transformations chimiques, comme l'oxydation des graisses par le dioxygène de l'air.

À $4\,^\circ\mathrm{C}$, ces transformations sont plus lentes qu'à $25\,^\circ\mathrm{C}$: l'aliment se conserve plus longtemps. Le congélateur, vers $-18\,^\circ\mathrm{C}$, les ralentit davantage.

Dans un autocuiseur. La cuisson transforme chimiquement les aliments. Dans une casserole, l'eau bout vers $100\,^\circ\mathrm{C}$.

Dans l'autocuiseur fermé, la pression plus élevée fait bouillir l'eau vers $120\,^\circ\mathrm{C}$. Les transformations de la cuisson sont plus rapides, et la cuisson plus courte.

Vérifie : Le facteur cinétique de la conservation au froid

Pourquoi un plat cuisiné se conserve-t-il plus longtemps au réfrigérateur que sur la table de la cuisine ?

A. La basse température ralentit les transformations qui l'altèrent.
Juste.
Juste : la température est un facteur cinétique.

B. Le froid diminue la concentration des espèces qui réagissent.
Faux.
Refroidir ne dilue pas le plat : les concentrations restent les mêmes.

C. Le froid arrête définitivement toute transformation.
Faux.
Il les ralentit seulement : un plat finit par s'altérer, même au froid.

Correction
À basse température, les transformations chimiques qui altèrent le plat sont plus lentes. Elles ne s'arrêtent pas : le réfrigérateur retarde l'altération, il ne l'empêche pas.

Dilution d'une trempe et bilan du chapitre

À toi : Le facteur de dilution d'une trempe

Lors d'une autre étude, on prélève $2{,}0\,\mathrm{mL}$ d'un mélange où les ions peroxodisulfate sont à $8{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. On les verse dans $38{,}0\,\mathrm{mL}$ d'eau glacée. Calcule le facteur de dilution, puis la concentration en ions peroxodisulfate juste après la trempe. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Le facteur de dilution est le quotient du volume final par le volume prélevé.
Indice 2
Divise ensuite la concentration du prélèvement par ce facteur.

Indice 3

Point délicat : le volume final comprend le prélèvement et l'eau glacée.

Réponse

Le volume final vaut $2{,}0 + 38{,}0 = 40{,}0\,\mathrm{mL}$.

$$\frac{40{,}0\,\mathrm{mL}}{2{,}0\,\mathrm{mL}} = 20$$

Le prélèvement est à $8{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, soit $8{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$:

$$C = \frac{8{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}}{20} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

La concentration est divisée par vingt et la température chute : l'évolution est pratiquement bloquée.

Ce qu'il faut savoir faire.

- écrire la demi-équation d'un couple, en milieu acide si besoin, puis l'équation d'une réaction d'oxydoréduction ;
- retrouver les deux couples d'une équation donnée ;
- classer une transformation comme rapide, lente ou très lente, avec son moyen d'observation ;
- conclure sur un facteur cinétique à partir de durées, un seul paramètre variant à la fois ;
- utiliser le froid, la chaleur et la dilution, notamment pour une trempe.

Au chapitre suivant, tu suivras l'évolution d'un système au cours du temps et tu mesureras sa rapidité par une grandeur nouvelle, la vitesse volumique de réaction.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Transformations lentes et transformations rapides » (2bac · pc · physique-chimie)