

Chimie 3 : Suivi temporel d'une réaction chimique

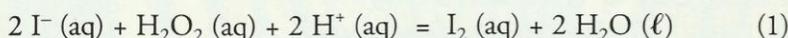
Afin de caractériser quantitativement l'évolution temporelle d'un système chimique, il est nécessaire de connaître sa composition à chaque instant. Diverses méthodes sont utilisées : certaines font appel à des titrages, d'autres exploitent des mesures physiques.

1. Comment suivre, par des titrages, l'évolution temporelle d'un système ?

Exploisons l'activité préparatoire A, page 43.

1.1 Réaction des ions iodure I^- avec l'eau oxygénée H_2O_2

- La coloration brun jaune observée est caractéristique des molécules de diiode I_2 en solution aqueuse. L'intensification de cette coloration montre que la concentration en diiode I_2 (aq) augmente.
- L'eau oxygénée H_2O_2 [Doc. 1] est un oxydant puissant dont le réducteur conjugué est l'eau. L'ion iodure I^- est un réducteur dont l'oxydant conjugué est le diiode I_2 . L'apparition de la coloration montre que l'eau oxygénée H_2O_2 réagit avec les ions iodure I^- pour donner du diiode I_2 . L'équation de cette réaction s'écrit :

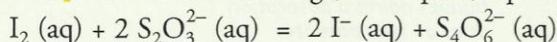


- La coloration du mélange évolue pendant plusieurs minutes : la réaction est lente.
- On sait doser l'eau oxygénée (par manganimétrie*) et le diiode I_2 par une solution de thiosulfate de sodium, $2 Na^+ (aq) + S_2O_3^{2-} (aq)$.

La réaction des ions iodure avec l'eau oxygénée n'est ni trop lente ni trop rapide et conduit à la formation de diiode, qui peut être titré : il est donc possible de faire une étude **quantitative** du déroulement temporel de cette réaction.

1.2 Détermination de la quantité instantanée de diiode I_2

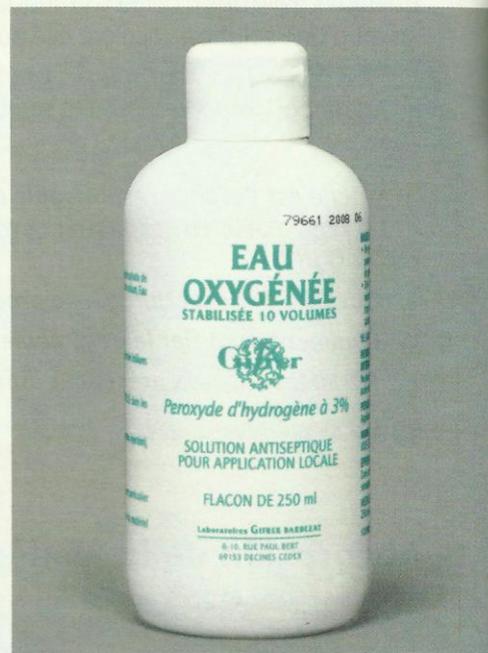
La détermination, à un instant donné, de la quantité de diiode formé peut se faire par iodométrie, méthode qui a été décrite dans le chapitre 2, paragraphe 3.2 [Doc. 2]. La réaction de titrage, très rapide, a pour équation :



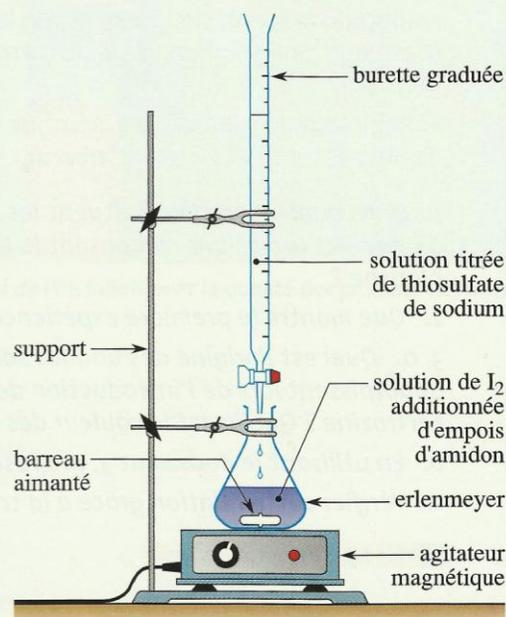
Soit $n_1(I_2)$ la quantité de diiode présent dans l'échantillon à titrer. Soient C la concentration, connue, de la solution de thiosulfate de sodium et V le volume ajouté de cette même solution. À l'équivalence, on a :

$$n_1(I_2) = \frac{n_E(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C \cdot V_E}{2}$$

Cependant, lorsqu'on étudie le déroulement de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions iodure, ce titrage est effectué dans un système où cette réaction continue à produire des molécules I_2 . Les opérations de titrage prenant un certain temps, la détermination de $n(I_2)(t)$ peut donc être peu précise.



Doc. 1 L'eau oxygénée est un antiseptique utilisé pour désinfecter les plaies hémorragiques.



Doc. 2 Montage pour effectuer le titrage du diiode formé. La solution contenant des molécules I_2 en présence d'empois d'amidon ou de thiodène est bleue. L'équivalence est signalée par la disparition de cette couleur bleue.

Activité 1

Comment titrer une espèce dont la concentration varie ?

Première expérience

- Dans un bécher, verser 20 mL d'une solution d'eau oxygénée à $0,056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis, avec précaution, 1 mL d'acide sulfurique concentré et 20 mL d'une solution d'iodure de potassium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Homogénéiser la solution et observer : la coloration de la solution apparaît et s'intensifie peu à peu. Quand la solution est jaune pâle, verser la moitié du mélange dans un bécher contenant 50 mL d'eau glacée [Doc. 3]. Observer.

Seconde expérience

- Remplir deux burettes B_1 et B_2 avec une solution diluée de diiode à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température ordinaire.
- Verser, goutte à goutte, cette solution dans deux béchers contenant une même solution de thiosulfate de potassium à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l'une à la température ordinaire, l'autre placée dans un bain eau-glace.

1. Que peut-on déduire de l'aspect de la solution obtenue à la fin de la première expérience ?
2. Quels facteurs cinétiques ont été mis en jeu dans cette opération ?
3. Quelles conclusions peut-on tirer de la seconde expérience concernant la vitesse de la réaction de titrage ?

► Exploitation

- Le caractère stationnaire de la coloration de la solution diluée glacée montre que la concentration en diiode reste pratiquement constante.
- La **dilution** du milieu réactionnel avec de l'eau **glacée** met en jeu simultanément les facteurs cinétiques **concentrations** et **température** ; tous deux ont pour effet de ralentir les réactions. La réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée, habituellement lente, devient extrêmement lente : le système est pratiquement figé dans l'état où il se trouvait à l'instant de la dilution ; on a effectué une **trempe** du système.
- La réaction de titrage entre les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et les molécules I_2 , quasi instantanée à la température ambiante, devient un peu moins rapide à froid, mais cet effet n'est pas perceptible.

Cette démarche est généralisable :

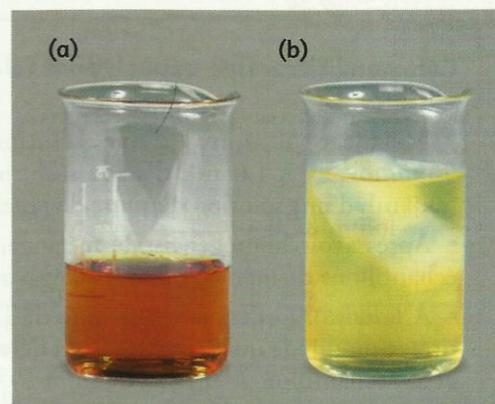
Pour déterminer, par un titrage, la concentration d'une espèce dans un système en évolution, on effectue, avant le titrage, une trempe du système.

Le titrage permet alors de déterminer, avec une bonne précision, la quantité de cette espèce présente à l'instant de la trempe.

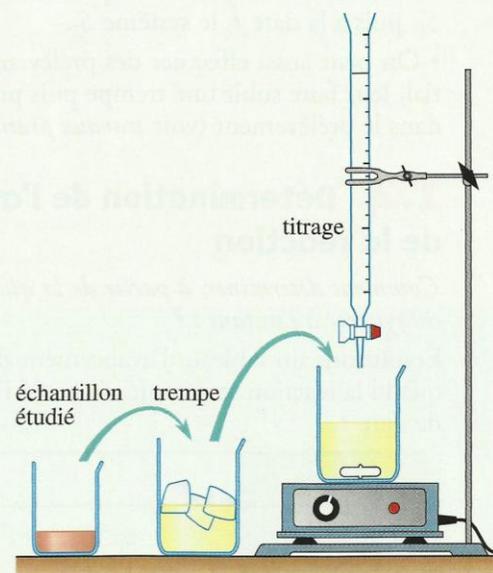
1.3 Détermination de la quantité de diiode n_{I_2} à différents instants

Pour déterminer la quantité de diiode n_{I_2} produite par la réaction à différents instants, il n'est pas possible d'utiliser le même système puisque la trempe y a arrêté la réaction.

Comment alors procéder d'un point de vue pratique ?



Doc. 3 Après dilution de la solution (a) avec de l'eau glacée, la coloration de la solution reste stationnaire (b).



Doc. 4 Démarche utilisée pour le suivi temporel du système.

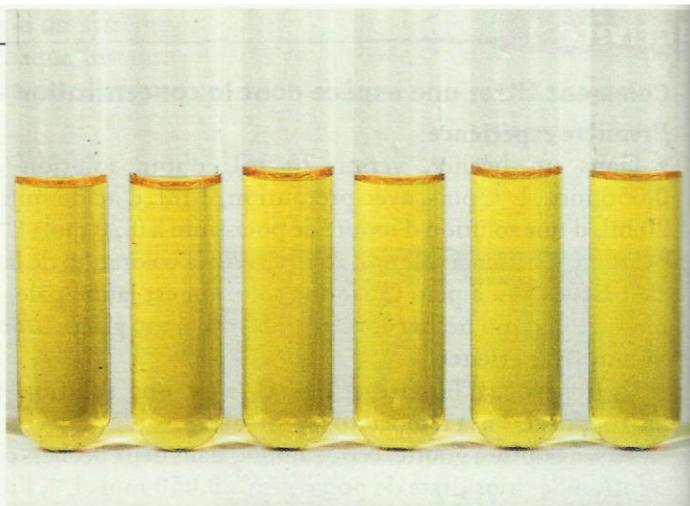
Activité 2

Comment titrer une espèce dont la concentration varie ?

- Mélanger 50,0 mL d'une solution d'eau oxygénée à $56 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 1,0 mL d'acide sulfurique à $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 50,0 mL d'une solution d'iodure de potassium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Après avoir homogénéisé le mélange, le fractionner en dix échantillons de même volume V_0 , égal à 10,0 mL [Doc. 5].
- À la date t_1 , effectuer la trempe de l'échantillon 1, puis le titrage du diiode qu'il contient ; à la date t_2 , procéder de même avec l'échantillon 2, et ainsi de suite.

1. Que peut-on déduire de l'aspect des différents échantillons à un instant donné ?

2. Quelle autre méthode pourrait-on utiliser pour analyser régulièrement la composition du système ?



Doc. 5 La coloration dans les différents tubes évolue, mais à un instant donné, elle est la même dans tous les tubes.

► Exploitation

- Tous les systèmes $S_1, S_2, S_3 \dots$, obtenus lors du fractionnement, sont identiques : ils ont le même volume, la même composition initiale ; leurs colorations, identiques à chaque instant [Doc. 5], montrent qu'ils évoluent **en parallèle**, de la même façon. Ce sont les représentants du système S .

Pour analyser l'évolution temporelle de S , on analyse, à la date t_1 , le système S_1 , puis à la date t_2 le système S_2 .

- On peut aussi effectuer des prélèvements successifs dans le mélange initial, leur faire subir une trempe puis procéder au titrage du diiode contenu dans le prélèvement (voir *travaux pratiques*, page 53).

1.4 Détermination de l'avancement $x(t)$ de la réaction

Comment déterminer, à partir de la quantité de diiode $n_{I_2}(t)$, la composition du système à l'instant t ?

Établissons un tableau d'avancement décrivant la composition du système quand la réaction se déroule. Soit $x(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant de date t :

Équation					
Quantité initiale (mol)	$n_{I^-}(0)$	$n_{H_2O_2}(0)$	$n_{H^+}(0)$	0	grande
Quantité à l'instant t (mol)	$n_{I^-}(0) - 2x(t)$	$n_{H_2O_2}(0) - x(t)$	$n_{H^+}(0) - 2x(t)$	$x(t)$	grande

L'avancement de la réaction à un instant de date t est égal à la quantité de diiode formé à cet instant :

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

La connaissance de $n_{I_2}(t)$ suffit donc à déterminer complètement la composition du mélange réactionnel à l'instant considéré :

$$n_{H_2O_2}(t) = n_{H_2O_2}(0) - n_{I_2}(t)$$

$$n_{I^-}(t) = n_{I^-}(0) - 2 n_{I_2}(t)$$

$$n_{H^+}(t) = n_{H^+}(0) - 2 n_{I_2}(t)$$

Exercice d'entraînement 1

Analyse du mélange réactionnel

Le mélange réalisé à l'activité 2 a été réparti en dix systèmes identiques de volume $V_0 = 10,0$ mL. Le quatrième échantillon subit la trempe à la date $t = 360$ s, puis on titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium à la concentration $C = 0,040$ mol \cdot L $^{-1}$. La coloration bleue due à l'empois d'amidon disparaît pour un volume $V_E = 7,5$ mL.

- Calculer la quantité de diiode contenu dans l'échantillon à $t = 360$ s.
- En déduire les quantités d'eau oxygénée, d'ions iodure et d'ions hydrogène présents dans un tube à essai à cet instant.

1. La quantité de diiode $n_{I_2}(t)$ se déduit de l'équation qui traduit l'équivalence du titrage :

$$n_{I_2}(t) = \frac{C \cdot V_E}{2}$$

$$n_{I_2}(360) = \frac{0,040 \times 7,5 \times 10^{-3}}{2} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

soit : $n_{I_2}(360) = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,15 \text{ mmol}$

2. Le calcul des quantités des autres espèces nécessite la détermination de leurs quantités initiales dans l'un des dix échantillons :

$$n_{H_2O_2}(0) = \frac{0,056 \times 50,0 \times 10^{-3}}{10} = 0,28 \text{ mmol}$$

$$n_{I^-}(0) = \frac{0,20 \times 50,0 \times 10^{-3}}{10} = 1,00 \text{ mmol}$$

L'acide sulfurique H_2SO_4 étant un **diacide** :

$$n_{H^+}(0) = \frac{2 \times 3,0 \times 1,0 \times 10^{-3}}{10} = 0,60 \text{ mmol}$$

On en déduit :

$$n_{H_2O_2}(360) = n_{H_2O_2}(0) - n_{I_2}(360) = 0,13 \text{ mmol}$$

$$n_{I^-}(360) = n_{I^-}(0) - 2 n_{I_2}(360) = 0,70 \text{ mmol}$$

$$n_{H^+}(360) = n_{H^+}(0) - 2 n_{I_2}(360) = 0,30 \text{ mmol}$$

1.5 Composition du système

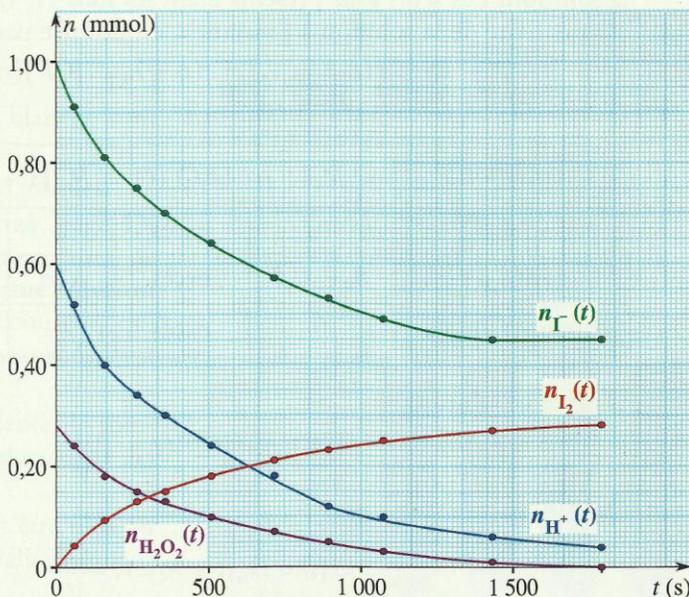
Comment déterminer facilement la composition du système à tout instant ?

Le dosage des différents échantillons obtenus à partir du mélange préparé à l'activité 2 fournit $V_E(t)$.

Pour obtenir la composition du système à ces différents instants, il faut répéter les calculs de l'exercice d'entraînement 1 pour chacune de ces dates ; il est commode d'utiliser un tableur qui fournit, à partir des valeurs de $V_E(t)$ et des formules établies, le tableau de valeurs suivant [Doc. 6]. On peut alors tracer les graphes correspondants [Doc. 7].

t (s)	$V_E(t)$ (mL)	$n_{I_2}(t)$ (mmol)	$n_{H_2O_2}(t)$ (mmol)	$n_{I^-}(t)$ (mmol)	$n_{H^+}(t)$ (mmol)
0	0	0	0,28	1,00	0,60
60	2,2	0,044	0,24	0,91	0,51
160	4,8	0,096	0,18	0,81	0,41
270	6,5	0,13	0,15	0,74	0,34
360	7,5	0,15	0,13	0,70	0,30
510	9,0	0,18	0,10	0,64	0,24
720	10,5	0,21	0,07	0,58	0,18
900	11,5	0,23	0,05	0,54	0,14
1 080	12,5	0,25	0,03	0,50	0,10
1 440	13,5	0,27	0,01	0,46	0,06
1 800	14,0	0,28	0,00	0,44	0,04

Doc. 6 Composition du système en fonction du temps.



Doc. 7 Graphes de $n_{I_2}(t)$, $n_{H_2O_2}(t)$, $n_{I^-}(t)$, et $n_{H^+}(t)$.

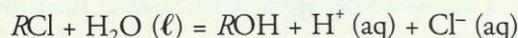
► Pour s'entraîner : Ex. 1

2. Comment suivre, par des mesures physiques, l'évolution temporelle d'un système ?

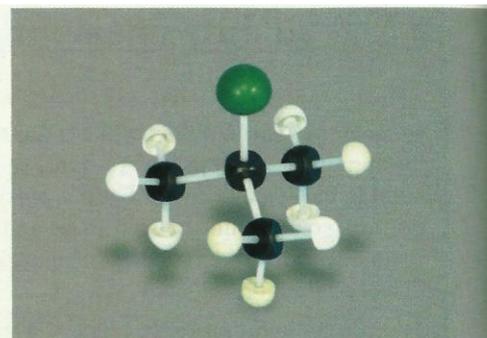
Lorsque certaines grandeurs physiques (optiques, mécaniques, électriques) dépendent, par une loi simple, de la concentration d'une ou de plusieurs espèces du mélange réactionnel, leur mesure permet de déterminer ces concentrations et d'en suivre les variations temporelles. Montrons-le sur l'exemple de la conductimétrie.

2.1 Utilisation de la conductimétrie

En solution dans un mélange eau-éthanol, le 2-chloro-2-méthylpropane ($(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ [Doc. 8], noté $R\text{Cl}$, subit une réaction d'hydrolyse d'équation :



La réaction produit des ions $\text{H}^+ (\text{aq})$ et $\text{Cl}^- (\text{aq})$, ce qui augmente la conductivité σ du milieu réactionnel.



Doc. 8 Modèle moléculaire du 2-chloro-2-méthylpropane.

Activité 3

Comment suivre cette réaction par conductimétrie ?

- Introduire dans un bécher, 50 mL d'un mélange constitué de 30 mL d'eau distillée et de 20 mL d'éthanol¹ puis la sonde conductimétrique ; mettre en marche le conductimètre.
- Ajouter alors 2,0 mL (soit une quantité $n_0 = 18 \text{ mmol}$) de $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Agiter pour homogénéiser, déclencher le chronomètre et relever, toutes les minutes, la conductivité $\sigma(t)$.
- Construire la courbe $\sigma = f(t)$.

Comment déduire de ces mesures l'avancement de la réaction d'hydrolyse ?

> Exploitation

Après étalonnage, le conductimètre affiche directement la conductivité σ de la solution. Les seuls ions présents étant les ions $\text{H}^+ (\text{aq})$ et $\text{Cl}^- (\text{aq})$, $\sigma(t)$, conductivité de la solution à l'instant t , est donnée par :

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+](t) + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-](t)$$

Établissons un tableau d'avancement :

Équation	$R\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} (\ell) = \text{ROH} + \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$				
Quantité à $t = 0$	n_0	excès	0	0	0
Quantité à $t > 0$	$n_0 - x(t)$	excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
Quantité finale	0	excès	n_0	n_0	n_0

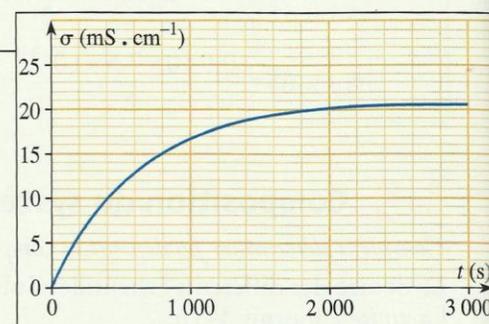
D'après ce tableau :

$$[\text{H}^+](t) = [\text{Cl}^-](t) = \frac{x(t)}{V}$$

On a alors :

$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$$

Dans un mélange d'éthanol et d'eau, les conductivités molaires ioniques λ_{H^+} et λ_{Cl^-} ne sont pas connues et il n'est pas possible de calculer l'avancement x à partir de cette relation.



Doc. 9 Aspect de la courbe $\sigma(t)$.

1. Le 2-chloro-2-méthylpropane est une espèce hydrophobe*, insoluble dans l'eau. L'utilisation d'éthanol permet d'obtenir un mélange réactionnel homogène.

Mesurons la conductivité d'un mélange identique, préparé depuis plusieurs jours : on peut admettre que la réaction est achevée et l'avancement final atteint ; il vaut : $x_f = n_0$.

On a donc : $\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{n_0}{V}$ et : $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$

En faisant le quotient membre à membre de ces deux relations, il vient :

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0}$$

La mesure de la conductivité $\sigma(t)$ permet de suivre, en continu, l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

2.2 Autres méthodes physiques de suivi

Lorsque la réaction met en jeu des espèces gazeuses et s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse du système, l'étude de la pression du mélange gazeux, à température et volume constants (ou du volume, à température et pression constantes), permet de suivre l'évolution du mélange [Doc. 10]. Cette technique est abordée dans les *difficultés du chapitre* et dans *exploiter un énoncé*.

Par rapport aux méthodes chimiques, les méthodes physiques ont l'avantage de fournir des mesures rapides et en continu. De plus, elles ne nécessitent souvent que de faibles quantités de réactifs. Elles sont de plus en plus utilisées, en particulier pour étudier des systèmes évoluant de manière rapide. L'une des méthodes physiques les plus courantes est la **spectrophotométrie**.

> Pour s'entraîner : Ex. 3, 4 et 5

3. Qu'est-ce que la spectrophotométrie ?

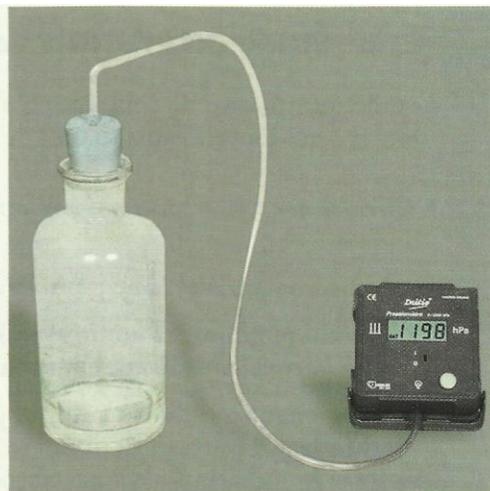
Rappelons quelques-unes des caractéristiques du phénomène d'absorption de la lumière*, déjà présenté en classe de Seconde.

3.1 Couleur d'une solution

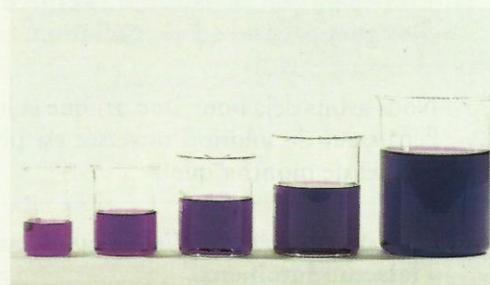
Exploisons l'activité préparatoire B, page 43.

- Les longueurs d'onde des radiations composant la lumière blanche sont comprises entre 400 et 800 nm.
- L'eau et le verre non teinté transmettent toutes les radiations visibles.
- Les bandes sombres présentes dans le spectre du **document 2b**, page 43, montrent que les radiations bleues sont absorbées par la solution jaune de tartrazine. On peut donc conclure : **une solution colorée est une solution qui absorbe certaines radiations du spectre visible** ; sa couleur, qui résulte de la superposition des teintes des radiations non absorbées, est complémentaire de celle des radiations absorbées.
- Comme on pouvait le prévoir d'après la conclusion précédente, la solution de bleu patenté absorbe les radiations rouge et orangée (**document 2c**, page 43).
- Un faisceau lumineux qui traverse une solution colorée peut être plus ou moins absorbé. D'après les **documents 11** et **12**, on constate qualitativement que :

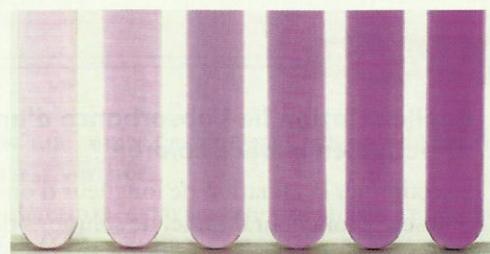
La proportion de lumière absorbée augmente quand l'épaisseur de solution augmente ou quand la concentration de la solution augmente.



Doc. 10 Capteur de pression.



Doc. 11 Une solution diluée de permanganate de potassium est répartie dans des béchers de tailles croissantes : la coloration semble de plus en plus intense quand l'épaisseur de solution augmente.



Doc. 12 Dans des récipients d'épaisseur identique, la coloration semble de plus en plus intense quand la concentration de la solution augmente.

3.2 Étude quantitative de l'absorption

L'étude quantitative de l'absorption s'effectue avec un spectrophotomètre [Doc. 13], qui fournit l'absorbance de la solution.

• *Qu'est-ce que l'absorbance d'une solution ?*

- L'absorbance A est une grandeur sans dimension.
- C'est une grandeur additive : elle est la somme des absorbances dues à la cuve, au solvant et aux substances dissoutes.
- Pour chaque radiation de longueur d'onde λ , l'absorbance A mesure la proportion de lumière absorbée par la solution : A est nulle si la radiation n'est pas absorbée ; A est d'autant plus grande que la radiation est plus absorbée.

Ainsi une absorbance égale à 1 signifie que 10 % de la lumière sont transmis et donc que 90 % ont été absorbés par la cuve et la solution.

Pour obtenir l'absorbance des seules espèces dissoutes, il faut **faire un blanc** c'est-à-dire faire une mesure avec la cuve pleine de solvant et régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

• *De quoi dépend l'absorbance d'une solution ?*

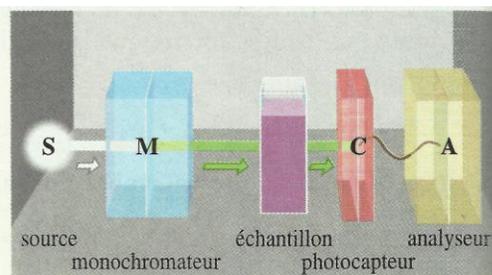
La courbe représentant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ est appelée **courbe d'analyse spectrale** ou **spectre** de la solution [Doc. 14].

A dépend de la nature de l'espèce traversée par la lumière et de la longueur d'onde de la radiation.

Nous avons déjà noté [Doc. 11] que la lumière est d'autant plus absorbée que l'épaisseur de solution traversée est plus grande. Une étude expérimentale permet de montrer que :

A est **proportionnelle** à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux.

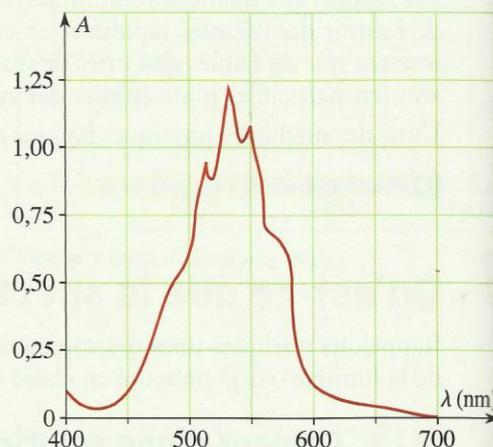
Nous avons également remarqué [Doc. 12] que la proportion de lumière absorbée augmente quand la concentration de la solution augmente.



Doc. 13 Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

Un spectrophotomètre comporte :

- une source de lumière blanche ;
- un monochromateur* ;
- une cuve contenant l'échantillon étudié ;
- un photodétecteur qui convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique ;
- un analyseur qui traite le signal électrique et fournit la grandeur mesurée, l'absorbance.



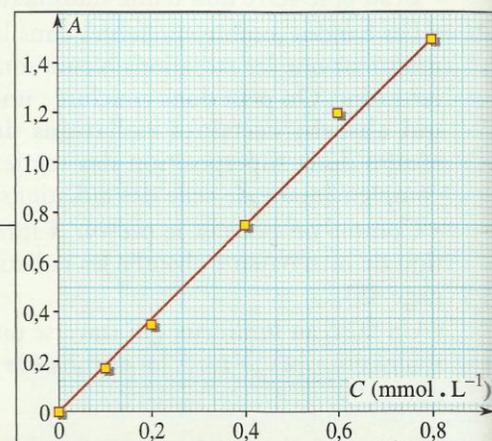
Doc. 14 Spectre d'une solution de permanganate de potassium.

Activité 4

Quelle relation lie l'absorbance d'une solution et la concentration effective en espèce colorée ?

Sélectionner la radiation de longueur d'onde $\lambda = 540$ nm. Mesurer l'absorbance, pour cette longueur d'onde, de solutions de permanganate de potassium à 0,10 ; 0,20 ; 0,40 ; 0,60 et 0,80 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, en utilisant des cuves identiques. Tracer la courbe $A = f(C)$ [Doc. 15].

Que peut-on en déduire ?



Doc. 15 Absorbance, pour $\lambda = 540$ nm, de solutions de permanganate de concentration croissante.

> Exploitation

La courbe $A = f(C)$ est une droite passant par l'origine : cela montre que, dans le domaine de concentration utilisé, l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium est proportionnelle à la concentration en ions permanganate MnO_4^- , seule espèce absorbant cette radiation dans la solution. Ces conclusions générales constituent la loi de BEER-LAMBERT :

Loi de BEER-LAMBERT :

L'absorbance d'une espèce colorée, en solution diluée est *proportionnelle* à la concentration effective C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$

Le coefficient ε , qui dépend, entre autres, de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée, traduit l'aptitude de cette espèce à absorber cette radiation : il est appelé **coefficient d'absorption molaire**.

C'est cette absorbance variable en fonction de la longueur d'onde qui est à l'origine de la diversité de coloration des corps.

3.3 Courbe d'étalonnage d'un spectrophotomètre

La courbe $A = f(C)$ constitue la **courbe d'étalonnage** du spectrophotomètre utilisé ; elle permet de déterminer la concentration d'une solution de la substance étudiée.

Afin d'augmenter la sensibilité de la méthode, on utilise généralement une longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption, c'est-à-dire à un maximum du spectre $A = f(\lambda)$.

Cette méthode est alors beaucoup plus précise que les méthodes colorimétriques utilisant une échelle de teinte [Doc. 16].



Doc. 16 Échelle de teinte.
Lorsqu'une seule espèce est colorée, on peut utiliser la colorimétrie avec échelle de teinte. On compare la teinte que prend le tube contenant le système étudié à celle des tubes témoins de l'échelle de teinte : on obtient un encadrement de la concentration en espèce colorée.

La loi de BEER-LAMBERT n'est pas vérifiée si l'absorbance de la solution est trop forte.

Une absorbance supérieure à 2 signifie que moins de 1 % de la lumière incidente a traversé la solution. La sensibilité du photodétecteur est alors généralement insuffisante pour fournir une réponse fiable : il faut alors diluer les solutions utilisées.

Exercice d'entraînement 2

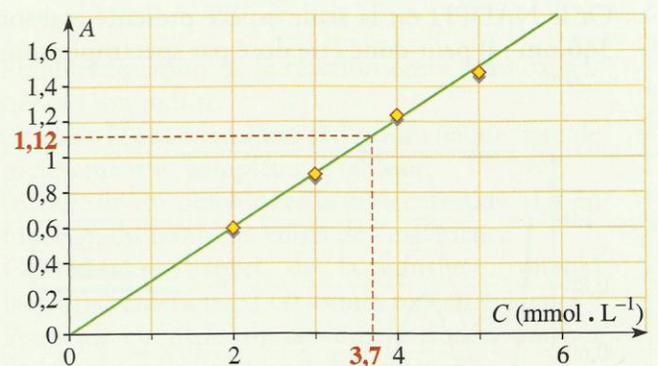
Dosage spectrophotométrique

Pour doser par spectrophotométrie une solution jaune orangée de dichromate de potassium, $2 K^+ (aq) + Cr_2O_7^{2-} (aq)$, on a préparé cinq solutions, de concentrations C différentes.

La mesure de leur absorbance, à une longueur d'onde λ voisine de 400 nm, a donné les résultats suivants :

C (mmol . L ⁻¹)	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0
A	1,48	1,24	0,90	0,59	0,31

- Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$.
- Une solution de concentration C' inconnue a, dans les mêmes conditions de mesure, une absorbance : $A' = 1,12$.
En déduire C' .



1. Le graphe est une droite passant par l'origine : **la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée.**

2. C' peut être déterminée par lecture directe sur la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. On lit :

$$C' = 3,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

> Pour s'entraîner : Ex. 6 et 7

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

1.1 Étude expérimentale

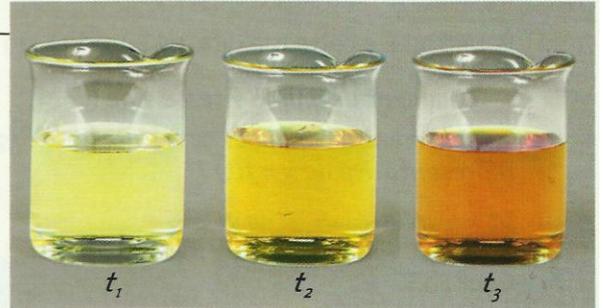
Activité 1

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

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

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

1. Quelle est l'espèce responsable de la coloration observée ? Comment expliquer l'évolution de cette coloration ?
2. Quelle est la réaction qui se produit ? Écrire son équation sachant que les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont $S_2O_8^{2-} (aq) / SO_4^{2-} (aq)$ et $I_2 (aq) / I^- (aq)$.
3. Proposer une méthode physique et une méthode chimique pour suivre l'évolution de cette réaction dans le temps.



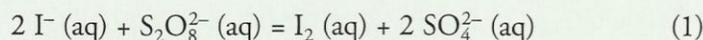
Doc. 1 Évolution temporelle d'un système contenant des ions peroxydisulfate et des ions iodure :

$$t_3 > t_2 > t_1$$

Exploitation

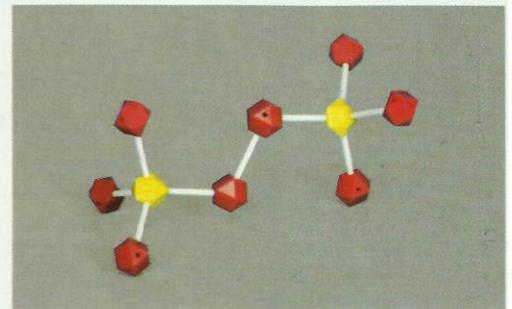
• L'apparition progressive de la coloration jaune, caractéristique des molécules $I_2 (aq)$, montre que ces molécules sont formées par une réaction lente entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .

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



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

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



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

1.2 Détermination de la composition instantanée du système par spectrophotométrie

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

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

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

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

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

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

Activité 2

Comment déterminer les concentrations à différents instants ?

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

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

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

► Exploitation

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

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

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

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

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

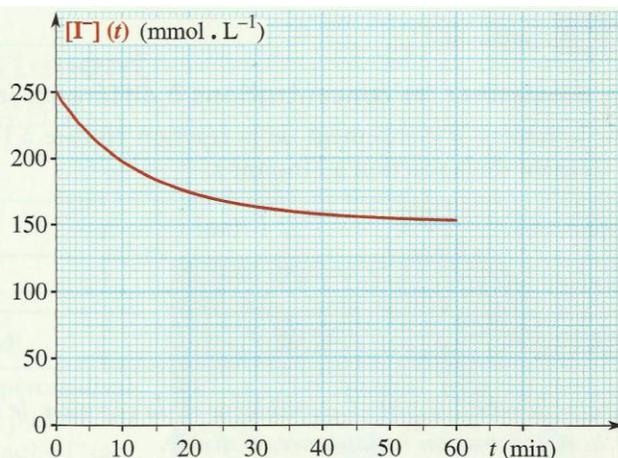
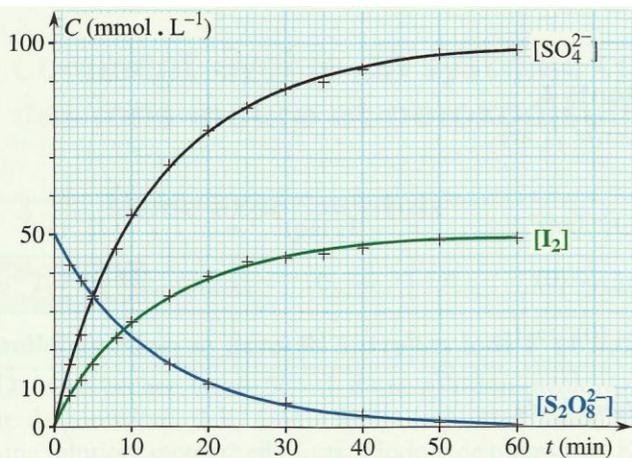
$$[\text{SO}_4^{2-}](t) = 2 \frac{x(t)}{V} = 2 [\text{I}_2](t)$$

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

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

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

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



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

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

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

2. Comment définir la vitesse de réaction ?

2.1 Vitesse de déplacement en mécanique

Exploitions l'activité préparatoire A, page 65.

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

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

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

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

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

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

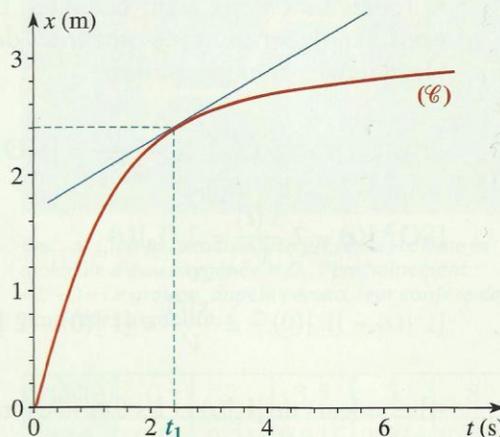
Soit une fonction f de la variable t .
En physique, sa dérivée $f'(t)$ est
généralement notée : $\frac{df}{dt}$

2.2 Vitesse volumique de réaction

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

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

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



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

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

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

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

Activité 3

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

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

1. Relier la vitesse volumique de la réaction à $[I_2](t)$.
2. En utilisant la courbe (C), déterminer la vitesse volumique de réaction pour $t = 0$ et $t = 15$ minutes.
3. En déduire comment évolue cette vitesse au cours du temps.

► Exploitation

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

Le volume de la solution étant constant¹ :

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

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

- 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 (C) au point d'abscisse t_1 . Traçons les tangentes à la courbe représentative de $[I_2](t)$ pour $t = 0$ et $t = 15$ min [Doc. 7].

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

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

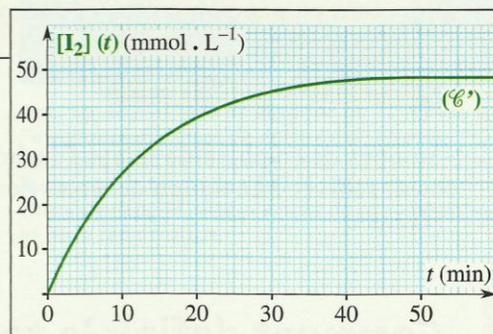
La démarche utilisée dans cette activité peut être généralisée :

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

- on mesure la pente de la tangente à (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 (C) n'est pas une droite ; la pente de sa tangente diminue au cours du temps et il en est de même de la vitesse volumique de la réaction.

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

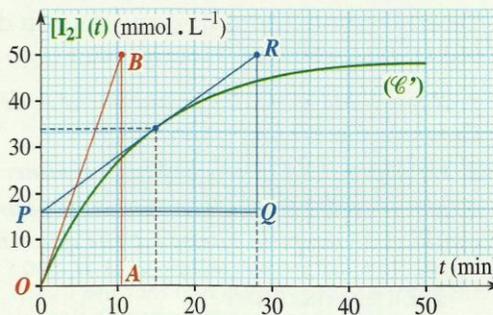


Doc. 7 Courbe $[I_2] = f(t)$.

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

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

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



Doc. 8 Détermination des vitesses volumiques de réaction.

- 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.

► Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2

Au bout de combien de temps l'évolution du système sera-t-elle pratiquement achevée ? La notion de temps de demi-réaction peut être utilisée pour l'évaluer.

3. Comment définir le temps de demi-réaction ?

3.1 Définition et détermination

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.

Activité 4

Comment déterminer le temps de demi-réaction ?

Déterminons le temps de demi-réaction du système étudié au paragraphe 1 en utilisant la courbe (C') représentant $[I_2] = f(t)$ [Doc. 7].

1. Rappeler le tableau d'avancement et déterminer la valeur de l'avancement $x(t_{1/2})$.
2. En utilisant la courbe (C'), déterminer le temps de demi-réaction.
3. La vitesse de réaction est-elle nulle pour $t = 2 t_{1/2}$? Sinon, au bout de combien de temps la vitesse est-elle quasi nulle ?

► Exploitation

- Le tableau d'avancement (en mmol) est le suivant :

Équation	$2 I^- (aq)$	$+ S_2O_8^{2-} (aq)$	$= I_2 (aq)$	$+ 2 SO_4^{2-} (aq)$
Quantité à $t = 0$	25	5,0	0	0
Quantité à t	$25 - 2 x(t)$	$5,0 - x(t)$	$x(t)$	$2 x(t)$

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

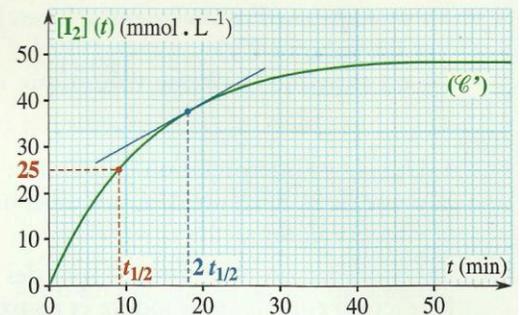
Par définition de $t_{1/2}$: $x(t_{1/2}) = \frac{1}{2} x_f = 2,5$ mmol

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

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

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

Le temps de demi-réaction correspond, en physique nucléaire, au temps de demi-vie des isotopes radioactifs [Doc. 10].



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

3.2 Utilisation de $t_{1/2}$

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

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

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

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

► Pour s'entraîner : Ex. 4

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

4.1 Rôle des concentrations

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

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

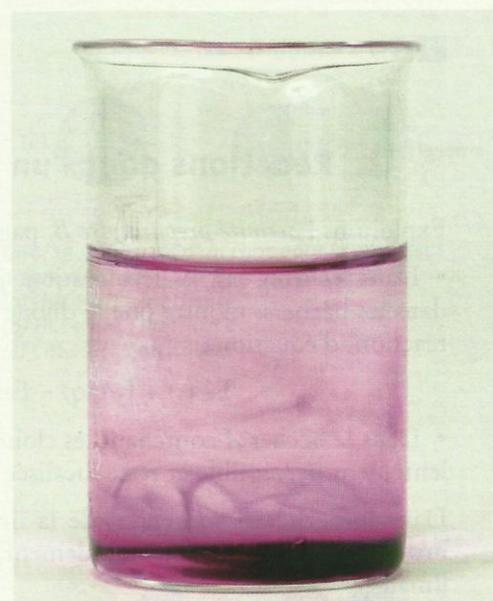
La réaction entre les ions iodure et peroxodisulfate correspond à un transfert d'électrons des ions I^- vers les ions $S_2O_8^{2-}$. Les électrons n'existant pas à l'état libre en solution, ce transfert nécessite donc le **contact** entre les ions I^- et les ions $S_2O_8^{2-}$.

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

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



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



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



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

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

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

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

Nous pouvons donc conclure :

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

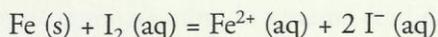
Quels sont alors les facteurs cinétiques qui interviennent dans une réaction où l'un des réactifs est un solide ?

> Pour s'entraîner : Ex. 11

4.2 Réactions dont l'un des réactifs est solide

Exploisons l'*activité préparatoire B*, page 65.

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



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

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

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

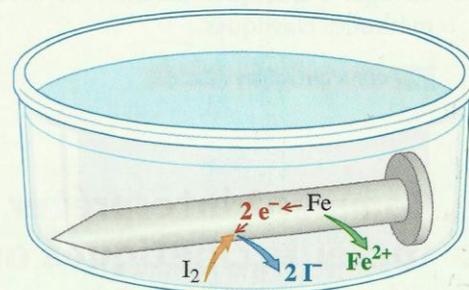
Comment interpréter ces observations au niveau microscopique ?

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

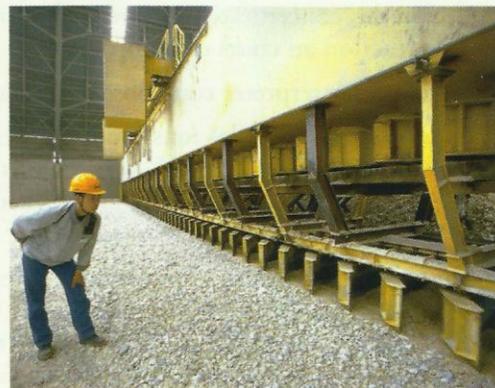
• La surface de contact entre le fer et la solution est plus grande pour la limaille que pour le clou : la vitesse de la réaction est donc plus grande dans le premier cas.

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

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



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



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

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

► Pour s'entraîner : Ex. 8

4.3 L'efficacité des chocs

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

Quels sont les chocs efficaces ?

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

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

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

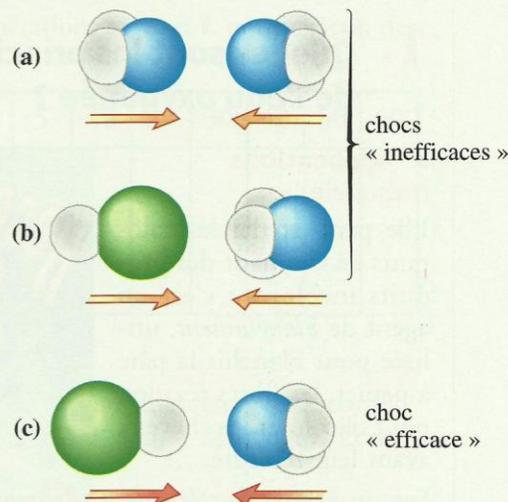
Quand la température croît, le nombre des chocs intermoléculaires par unité de temps et de volume et leur efficacité augmentent. C'est pourquoi la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.

4.4 Caractère aléatoire des chocs

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

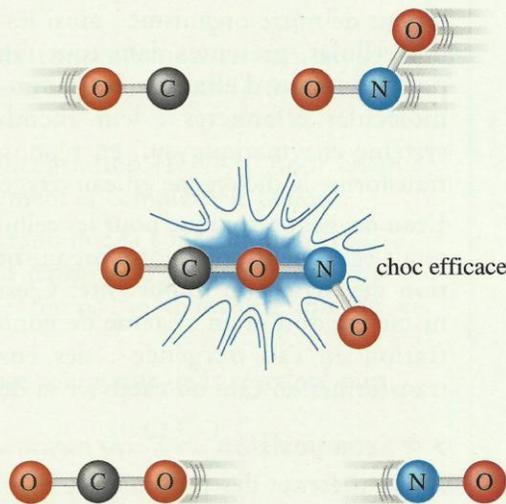
Il arrive donc que des chocs efficaces se déroulent entre des molécules de produits, provoquant leurs transformations en molécules de réactifs : la réaction directe et la réaction inverse se déroulent alors simultanément dans le système.

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



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

- (a) $\text{H}_3\text{N} + \text{NH}_3$: inefficace ;
 (b) $\text{HCl} + \text{NH}_3$: inefficace ;
 (c) $\text{ClH} + \text{NH}_3$: efficace.



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