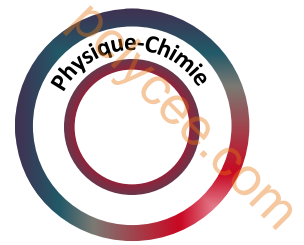


Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction

Chapitre 2

1^{ère} partie : Transformations rapides et transformations lentes d'un système chimique

Niveau : 2BACSPF



1 Les différentes techniques de suivi temporel d'une transformation

Pour suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique, il faut connaître son avancement x à chaque instant, pour cela nous utilisons des techniques physiques et d'autres chimiques.

Méthodes physiques :

- ✓ **Conductimétrie** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation.
- ✓ **pH-métrie** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium H_3O^+ (ou $H_{(aq)}^+$) subissant une transformation.
- ✓ **Mesure de volume ou de pression** lorsqu'un gaz est mis en jeu.

Remarque :

Dans ces techniques, on fait lier la grandeur physique mesurée (σ , P , V , pH , ...) avec l'avancement de la réaction $x(t)$, puis on étudie l'évolution temporelle de ce dernier.

Méthodes chimiques : Le dosage (ou le titrage) : est la méthode chimique la plus utilisée.

2 Vitesse volumique d'une réaction chimique

2.1 Définition

La vitesse volumique d'une réaction correspond à la quantité de matière formée ou disparue par unité de temps et de volume, tel que :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

V : Le volume de la solution en litre (L) ou en (m^3).

x : L'avancement de la réaction en mole (mol).

t : Le temps en seconde (s) ou en minute (min).

$\frac{dx}{dt}$: La dérivée de l'avancement x par rapport au temps t .

v : La vitesse volumique de réaction en ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$) ou en ($mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$).

2.2 Détermination graphique de la vitesse de réaction à un instant t_i

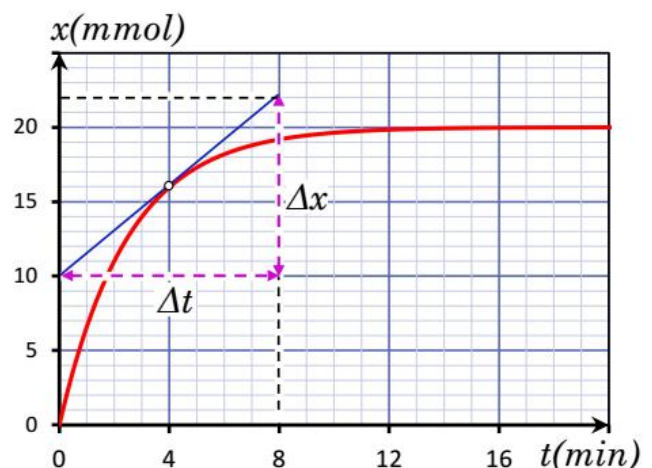
Pour déterminer la vitesse volumique v d'une réaction chimique à un instant t_i choisi, on utilise la courbe $x = f(t)$ en suivant les étapes suivantes :

On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'instant t_i choisi.

On calcule la valeur du rapport $\frac{dx}{dt}$, qui représente le coefficient directeur de cette tangente :

$$\frac{dx}{dt} \approx \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

On le divise par le volume V de la solution, on obtient alors la vitesse volumique $v(t_i)$.



Exemple :

Calculer en unité $mmol.L^{-1}.min^{-1}$, la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t = 4 min$.

On donne le volume du mélange réactionnel est : $V = 100 mL$.

Réponse :

On a :

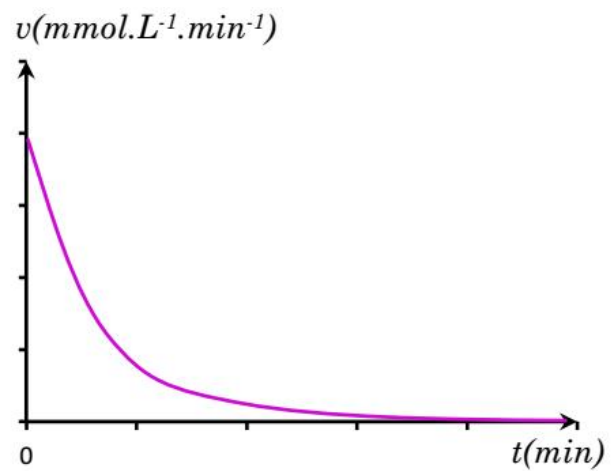
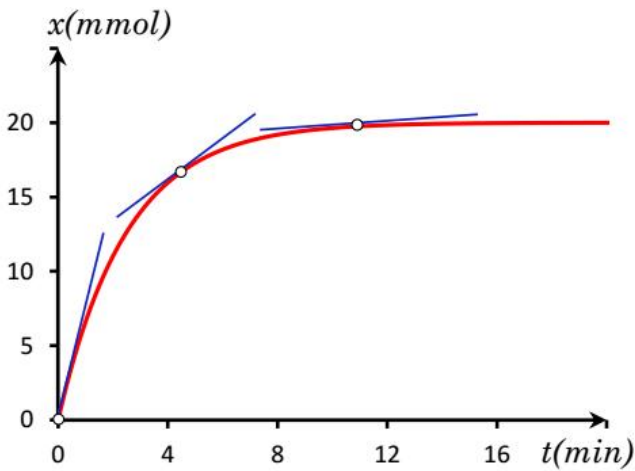
$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$v = \frac{1}{100 \times 10^{-3}} \times \frac{22 - 10}{8 - 0} = 15 \text{ mmol.L}^{-1}.min^{-1}$$

②③ Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps

En observant la courbe $x = f(t)$, on voit aisément que **la pente des tangentes à la courbe diminue** au cours du temps, **ça signifie que les coefficients directeurs de ces tangentes diminuent aussi au cours du temps**, donc :

Au cours d'une transformation chimique, **la vitesse volumique de réaction diminue** et tend vers 0 à la fin de cette transformation.



③ Temps de demi – réaction $t_{1/2}$

③① Définition

On appelle temps de demi – réaction $t_{1/2}$ la durée nécessaire pour que l'avancement de la réaction x soit égale à la moitié de sa valeur final x_f :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$$

Remarque :

On ne considère jusqu'à maintenant que des **transformations totales**, l'avancement final x_f est alors égal à l'avancement maximal x_{max} imposé par le réactif limitant, on écrit alors :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$$

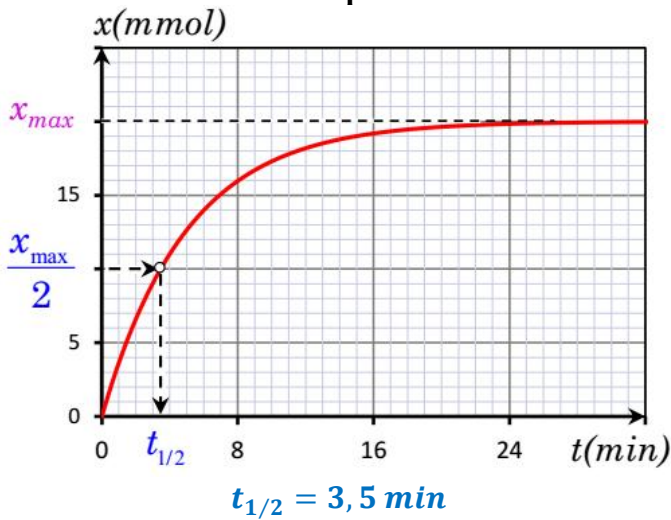
③② Détermination graphique du temps de demi – réaction $t_{1/2}$

On détermine le temps de demi – réaction $t_{1/2}$ à partir de la courbe $x = f(t)$ en suivant les étapes suivantes :

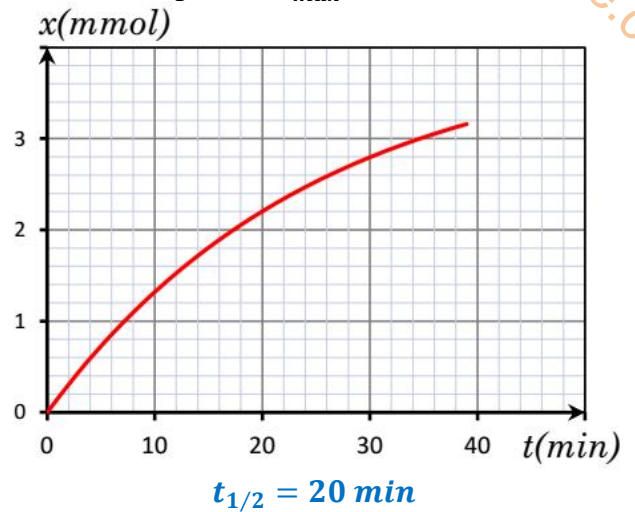
- ✚ On détermine x_{max} par le traçage d'une asymptote horizontale à la courbe $x = f(t)$.
- ✚ On détermine $x_{max}/2$ sur la courbe.
- ✚ Le temps de demi – réaction $t_{1/2}$ représente l'abscisse de l'ordonnée $x_{max}/2$.

Exemples :

Exemple 1



Exemple 2 : $x_{max} = 4,4 \text{ mmol}$



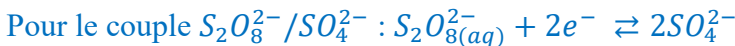
④ Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique

④① Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par le dosage

A l'instant $t = 0$, On prépare une solution aqueuse (S) en mélangeant un volume $V_1 = 500 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 500 \text{ mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de potassium ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les deux couples *Ox/Red* misent en jeu sont : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$.

① Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction, et déduire l'équation bilan de la réaction.



② Déterminer les quantités de matière initiales des réactifs $n_i(I^-)$ et $n_i(S_2O_8^{2-})$, et déduire ces concentrations molaires initiales dans le mélange $[I^-]_i$ et $[S_2O_8^{2-}]_i$.

Les quantités de matière initiales :

$n_i(I^-) = C_1 \cdot V_1 = 0,4 \times 500 \cdot 10^{-3} = 0,20 \text{ mol}$ et $n_i(S_2O_8^{2-}) = C_2 \cdot V_2 = 0,3 \times 500 \cdot 10^{-3} = 0,15 \text{ mol}$

Les concentrations initiales :

$[I^-]_i = \frac{n_i(I^-)}{V_T} = \frac{0,20}{1} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[S_2O_8^{2-}]_i = \frac{n_i(S_2O_8^{2-})}{V_T} = \frac{0,15}{1} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

③ Remplir le tableau descriptif d'avancement de la réaction, et déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal x_{max} .

L'équation de la réaction		$2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0	0,20	0,15	0	0
Intermédiaire	x	$0,20 - 2x$	$0,15 - x$	x	$2x$
Finale	x_{max}	$0,20 - 2x_{max}$	$0,15 - x_{max}$	x_{max}	$2x_{max}$

On a : $x_{max_1} = \frac{n_i(I^-)}{2} = \frac{0,20}{2} = 0,10 \text{ mol}$ et $x_{max_2} = \frac{n_i(S_2O_8^{2-})}{1} = \frac{0,15}{1} = 0,15 \text{ mol}$ donc $x_{max_1} < x_{max_2}$

D'où I^- est le réactif limitant et $x_{max} = 0,10 \text{ mol}$

④ En utilisant le tableau d'avancement, montrer que: $x(t) = [I_2] \cdot V_T$ (avec: $V_T = V_1 + V_2$)

On a : $[I_2] = \frac{n(I_2)}{V_T}$ et d'après le tableau d'avancement : $n(I_2) = x$, donc : $[I_2] = \frac{x}{V_T}$

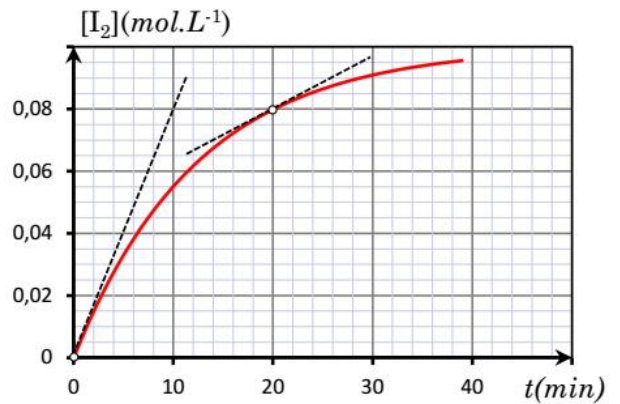
D'où : $x(t) = [I_2] \cdot V_T$

⑤ Déduire la concentration maximale $[I_2]_{max}$ de diiode I_2 formée à la fin de la réaction.

On a : $[I_2] = \frac{x}{V_T}$ donc $[I_2]_{max} = \frac{x_{max}}{V_T} = \frac{0,10}{1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

⑥ Pour suivre l'évolution de cette réaction chimique, on prélève, régulièrement, un volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de ce mélange, et on lui ajoute approximativement 100 mL d'eau très froide et un peu d'empois d'amidon. On dose le diiode I_2 en solution avec une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$).

A partir des résultats expérimentaux, on a construit la courbe d'évolution ci-contre de la concentration $[I_2]$ en fonction du temps t .



⑥① Pourquoi ajoute-t-on de l'eau froide au volume prélevé du mélange?

On ajoute de l'eau froide pour bloquer la réaction.

⑥② Déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On a : On a : $[I_2] = \frac{x}{V_T}$ donc $[I_2]_{1/2} = \frac{x_{1/2}}{V_T}$, on sait que $x_{1/2} = \frac{x_{max}}{2}$, d'où :

$$[I_2]_{1/2} = \frac{x_{max}}{2 \cdot V_T} = \frac{[I_2]_{max}}{2} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

Graphiquement : $t_{1/2} = 9 \text{ min}$

⑥③ Calculer la valeur de la vitesse volumique de réaction à $t_0 = 0 \text{ min}$ et à $t_1 = 20 \text{ min}$.

On a : $v_{t_i} = \frac{1}{V_T} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_i} = \frac{1}{V_T} \frac{d([I_2] \cdot V_T)}{dt} = \frac{V_T}{V_T} \frac{d([I_2])}{dt} = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t_i}$: représente le coefficient directeur de la tangente à

la courbe $[I_2] = f(t)$ à l'instant t_i .

$$v_0 = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t_0} = \frac{0,08 - 0}{10 - 0} = 8 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

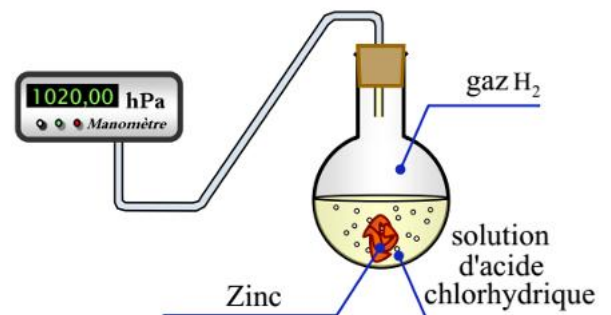
$$v_1 = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_{t_1} = \frac{0,09 - 0,07}{26 - 14} = 1,7 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

④② Suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la mesure de la pression

Pour étudier la cinétique d'une réaction produisant des gaz, on peut suivre l'évolution de la pression des gaz produits en fonction du temps. L'expérience suivante a pour but de déterminer le temps $t_{1/2}$ de demi-réaction de la réaction entre le zinc métallique et l'acide chlorhydrique dont l'équation est :



Dans un ballon, on verse un volume $V_A = 75,0 \text{ mL}$ d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) de concentration $C_A = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. À l'instant $t = 0$, on introduit une masse de $m = 0,5 \text{ g}$ de zinc $Zn_{(s)}$. Très rapidement, on ferme ce ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le ballon avec un manomètre. On note, régulièrement, la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.



Données :

- La masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$
- L'équation d'état d'un gaz parfait : $P V = n R T$, avec $R = 8,314 \text{ (S.I)}$
- Le volume du ballon vide : $V = 1 \text{ L}$ (on néglige le volume du tube connecteur devant celui du ballon)

① Calculer $n_i(\text{H}_3\text{O}^+)$ la quantité de matière initiale des ions oxonium et $n_i(\text{Zn})$ la quantité de matière initiale de zinc.

Les quantités de matière initiales :

$$n_i(\text{H}_3\text{O}^+) = C_A \cdot V_A = 0,4 \times 75 \cdot 10^{-3} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } n_i(\text{Zn}) = \frac{m}{M(\text{Zn})} = \frac{0,5}{65,4} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

② Compléter le tableau d'avancement de cette transformation. Déterminer le réactif limitant et x_{max} .

L'équation de la réaction		$\text{Zn}_{(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$					
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mmol)					
Initiale	0	7,6	30		0	0	En excès
Intermédiaire	x	$7,6 - x$	$30 - 2x$		x	x	
Finale	x_{max}	$7,6 - x_{max}$	$30 - 2x_{max}$		x_{max}	x_{max}	

On a : $x_{max_1} = \frac{n_i(\text{Zn})}{1} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol et } x_{max_2} = \frac{n_i(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ donc $x_{max_1} < x_{max_2}$

Donc Zn est le réactif limitant et $x_{max} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

③ En appliquant l'équation d'état d'un gaz parfait et en utilisant le tableau d'avancement, trouver l'expression de l'avancement x à l'instant t en fonction de R, T, V , et ΔP . Avec : $\Delta P = P - P_0$, tel que P_0 est la pression initiale mesurée à l'instant $t = 0$, et P est la pression totale mesurée à l'instant t .

D'après la relation des gaz parfaits, on a : $P(\text{H}_2) \cdot V = n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T$ et d'après le TA : $n(\text{H}_2) = x$

D'autre part : la pression totale dans la fiole est : $P = P_0 + P(\text{H}_2)$ c-à-d $P(\text{H}_2) = P - P_0 = \Delta P$

Donc : $\Delta P \cdot V = x \cdot R \cdot T$

D'où :

$$x = \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T}$$

④ Soit : $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$ la variation de pression maximale (mesurée à la fin de la réaction), et x_{max} l'avancement maximal. Montrer que :

$$x(t) = \frac{x_{max}}{\Delta P_{max}} \Delta P$$

On a : $x(t) = \frac{\Delta P \cdot V}{R \cdot T}$ ① donc $x_{max} = \frac{\Delta P_{max} \cdot V}{R \cdot T}$ ②

$$\frac{\text{①}}{\text{②}} \Rightarrow \frac{x(t)}{x_{max}} = \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}}$$

D'où :

$$x(t) = \frac{x_{max}}{\Delta P_{max}} \Delta P$$

⑤ Cette expérience nous a permis de tracer la courbe dans la figure ci-dessous qui représente la variation ΔP de la pression à l'intérieur du ballon en fonction du temps t .

⑤① Déterminer graphiquement, la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On a : $x(t) = \frac{x_{max}}{\Delta P_{max}} \Delta P$ donc : $\Delta P = \Delta P_{max} \cdot \frac{x(t)}{x_{max}} \Rightarrow \Delta P_{1/2} = \Delta P_{max} \cdot \frac{x(t_{1/2})}{x_{max}} = \Delta P_{max} \cdot \frac{x_{max}}{2x_{max}}$

D'où :

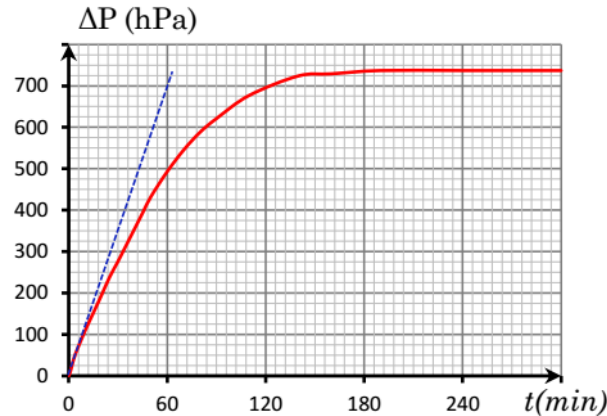
$$\Delta P_{1/2} = \frac{\Delta P_{max}}{2} = 370 \text{ hPa}$$

Graphiquement : $t_{1/2} = 42 \text{ min}$

5② Calculer la valeur de la vitesse volumique de réaction à l'instant $t = 0 \text{ min}$.

$$\text{On a : } v = \frac{1}{V_A} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V_A} \frac{d}{dt} \left(\frac{x_{max}}{\Delta P_{max}} \Delta P \right) = \frac{x_{max}}{V_A \cdot \Delta P_{max}} \frac{d(\Delta P)}{dt} = \frac{x_{max}}{V_A \cdot \Delta P_{max}} \frac{\Delta P_2 - \Delta P_1}{t_2 - t_1}$$

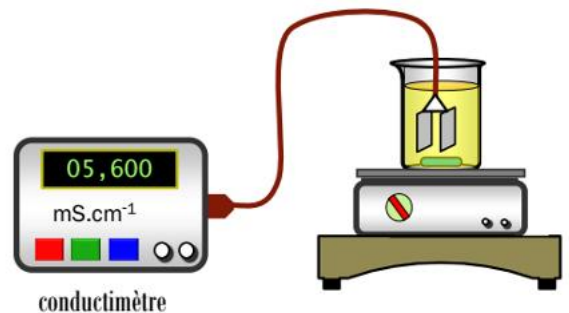
$$\text{A. N: } v = \frac{7,6 \cdot 10^{-3}}{75 \cdot 10^{-3} \times 740} \frac{700 - 0}{60 - 0} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$



4③ Suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la mesure de la conductivité

On se propose d'étudier, par conductimétrie, la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane qui est noté $R - Cl$.

la température de 40°C , on plonge dans un bécher contenant eau - acétone de volume $V = 49 \text{ mL}$, une cellule conductimétrie préalablement étalonnée, puis on y ajoute un volume $V_{RCl} = 1 \text{ mL}$ de 2-chloro-2-méthylpropane RCl . On déclenche le chronomètre à l'instant où $R - Cl$ est ajouté dans le mélange et on mesure la conductivité σ de la solution à différentes dates.



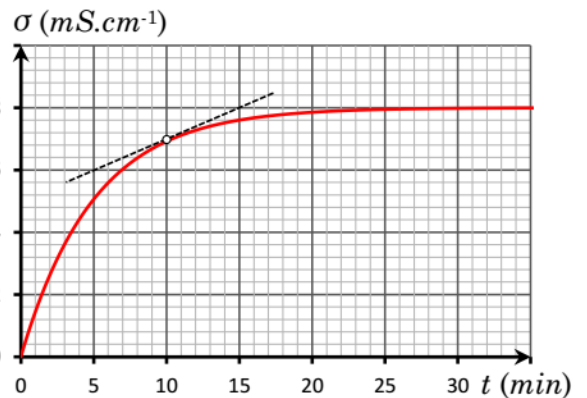
La réaction qui a lieu au cours de la transformation étudiée a pour équation :



La courbe ci-contre la variation de la conductivité σ de la solution en fonction de temps t .

Données :

- La masse molaire de RCl : $M(RCl) = 92,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La masse volumique de $R - Cl$: $\rho_{RCl} = 0,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Le volume du mélange réactionnel est : $V_T = 50 \text{ mL}$
- La conductivité d'une solution : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$



1 Calculer la quantité de matière $n_i(RCl)$ initiale de RCl .

$$\text{On a : } n_i(RCl) = \frac{m}{M(RCl)} = \frac{\rho_{RCl} \cdot V_{RCl}}{M(RCl)}$$

$$\text{A. N: } n_i(RCl) = \frac{0,85 \times 1}{92,6} = 9,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2 Compléter le tableau d'avancement suivant et déduire l'avancement maximal x_{max} .

L'équation de la réaction		$R - Cl + 2H_2O \rightarrow ROH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)				
Initiale	0	$n_i(RCl)$	En excès	0	0	0
Intermédiaire	x	$n_i(RCl) - x$		x	x	x
Finale	x_{max}	$n_i(RCl) - x_{max}$		x_{max}	x_{max}	x_{max}

Puisque l'eau est en excès, alors RCl est le réactif limitant, c-à-d : $n_i(RCl) - x_{max} = 0$

Donc : $x_{max} = n_i(RCl) = 9,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

③ Soit: $\sigma(t)$ la conductivité du mélange à un instant t , et σ_f la conductivité du mélange à l'état finale.

Trouver l'expression de la conductivité $\sigma(t)$ en fonction de l'avancement x , le volume V_T , et les conductivités molaires ioniques λ_{Cl^-} et $\lambda_{H_3O^+}$.

On a : $\sigma(t) = \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-] + \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]$ et d'après le tableau d'avancement : $[Cl^-] = [H_3O^+] = \frac{x}{V_T}$

Donc : $\sigma(t) = \lambda_{Cl^-} \cdot \frac{x}{V_T} + \lambda_{H_3O^+} \cdot \frac{x}{V_T}$

D'où :

$$\sigma(t) = (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H_3O^+}) \cdot \frac{x}{V_T}$$

④ Déduire l'expression suivante:

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

On a : $\sigma(t) = (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H_3O^+}) \cdot \frac{x}{V_T}$ ① donc : $\sigma_f = (\lambda_{Cl^-} + \lambda_{H_3O^+}) \cdot \frac{x_{max}}{V_T}$ ②

$$\frac{①}{②} \Rightarrow \frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x}{x_{max}}$$

D'où :

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

⑤ Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

On a : $x(t) = \frac{x_{max}}{\sigma_f} \sigma(t)$ donc : $\sigma(t) = \sigma_f \cdot \frac{x(t)}{x_{max}} \Rightarrow \sigma(t_{1/2}) = \sigma_f \cdot \frac{x(t_{1/2})}{x_{max}} = \sigma_f \cdot \frac{x_{max}}{2 \cdot x_{max}}$

D'où :

$$\sigma(t_{1/2}) = \frac{\sigma_f}{2} = 4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Graphiquement : $t_{1/2} = 3,5 \text{ min}$

⑥ Calculer la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t = 10 \text{ min}$.

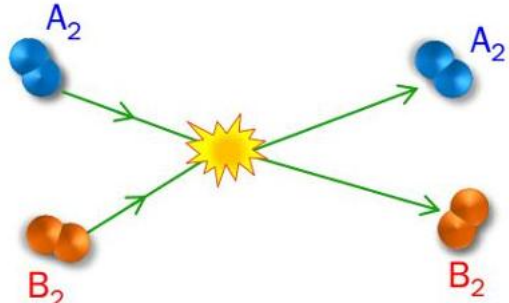
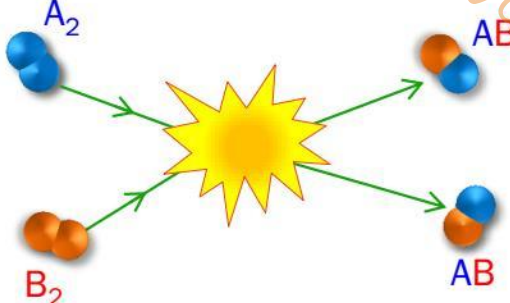
On a : $v = \frac{1}{V_T} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V_T} \frac{d}{dt} \left(\frac{x_{max}}{\sigma_f} \sigma \right) = \frac{x_{max}}{V_T \cdot \sigma_f} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{x_{max}}{V_T \cdot \sigma_f} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{t_2 - t_1}$

$$\text{A. N: } v = \frac{9,18 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3} \times 8} \frac{8 - 6}{15 - 5} \approx 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

⑤ Interprétation microscopique de la réaction chimique

Pour qu'une réaction chimique ait lieu, il faut que les entités chimiques des réactifs **subissent des chocs efficaces**.

Ceci est le cas lorsque l'énergie des entités est suffisante pour rompre leurs liaisons :

	
<p>Choc inefficace L'énergie n'est pas suffisante pour rompre les liaisons $A - A$ et $B - B$</p>	<p>Choc efficace L'énergie est suffisante pour rompre les liaisons $A - A$ et $B - B$</p>