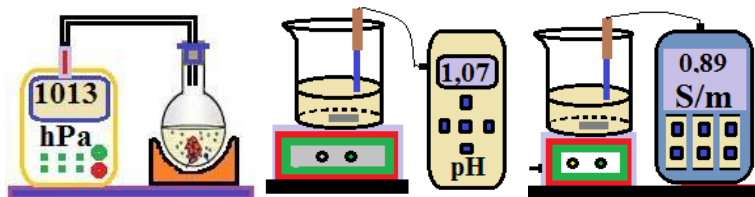


Suivi temporel d'une transformation chimique - Vitesse de réaction

I- Techniques de suivi d'une transformation chimique :

Pour suivre temporellement l'évolution d'une transformation chimique on doit connaître sa composition à chaque instant. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de suivre l'évolution d'une transformation parmi lesquelles il y'a :

- ☐ Le dosage,
- ☐ La mesure de pression ou de volume,
- ☐ La conductimétrie,
- ☐ Spectrophotométrie,
- ☐ La mesure de pH.



II- Vitesse de réaction :

1- Définition :

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

Elle est liée à la variation de l'avancement x de la réaction en fonction du temps par la relation suivante :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} \text{ Telle que :}$$

v : Vitesse volumique de la réaction, en : mol/L.s ou mol/m³.s,

$\frac{dx}{dt}$: dérivée de l'avancement (en mol) par rapport au temps,

V : volume total du mélange réactionnel en L ou m³,

2- Détermination graphique de la vitesse de la réaction :

On détermine la vitesse de la réaction à un instant t donné, en traçant la droite tangente à la courbe $x=f(t)$ à cet instant puis on détermine le coefficient directeur de cette droite et on le divise par le volume V de la solution.

3- Temps de demi-réaction :

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ le temps nécessaire pour que l'avancement de la réaction soit égal à la

moitié de sa valeur finale, alors $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

Remarques :

- ☐ Si la transformation est totale, ce qui correspond à la disparition du réactif limitant, l'avancement final est égal l'avancement maximal, alors $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$,
- ☐ Pendant le suivi temporel de la transformation, la durée entre chaque mesure doit être beaucoup plus courte que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour garantir l'intégrité de l'étude.

4- Interprétation des facteurs cinétiques au niveau microscopique :

- ☐ Dans un mélange réactionnel, les réactifs sont en mouvement incessant (agitation thermique) et des nombreux chocs se produisent. Certains de ces chocs donnent naissance aux produits (chocs efficaces) et les autres chocs sont sans conséquence chimique (chocs inefficaces),
- ☐ Les chocs ne seront efficaces que si les espèces de réactifs ont une disposition convenable et une énergie suffisante pour rompre certaines de leurs liaisons chimiques,
- ☐ La vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le nombre de chocs efficaces par unité de temps (fréquence de chocs efficaces) est grand.
- ☐ L'élévation de la température accroît l'agitation thermique, elle augmente la fréquence des chocs efficaces.
- ☐ Plus la concentration initiale des réactifs est grande, plus la fréquence des chocs efficaces est importante.
- ☐ C'est pour pourquoi la vitesse d'évolution d'une transformation croît avec la concentration initiale des réactifs et l'élévation de la température.

Application :

On considère la représentation graphique de la figure 2 :

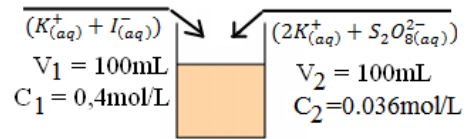
- 1- Calculer la vitesse de la réaction à la date $t_0 = 0s$, puis à la date $t_1 = 1200s$,
- 2- Sachant que la réaction est totale, déduire le temps de demi-réaction,
- 3- Comment évolue la vitesse de réaction au cours du temps ?
- 4- Donner une interprétation de cette variation en envisageant un facteur cinétique.

III- Suivi temporel d'une transformation chimique :

1- Méthode de dosage :

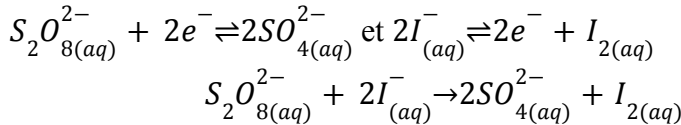
a- Activité :

Dans un bécher, on verse $V_1=100\text{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration $C_1=0,4\text{mol/L}$ et le même volume $V_2=V_1$ d'une solution de peroxydisulfate de potassium ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_2=0,036\text{mol/L}$.



b- Remarques :

- Le mélange prend une couleur brune due à la formation du diiode $I_{2(aq)}$,
- Pendant cette transformation il se forme lentement le diiode de couleur brune (*une transformation lente*)
- deux couples mis en jeux au cours de la transformation sont $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$,
- Les demi-équations et l'équation globale de la réaction sont :



- Les ions iodures $I^-_{(aq)}$ sont lentement oxydés par les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ ce qui entraîne la formation progressive du diiode $I_{2(aq)}$.

Pour savoir la quantité du diiode qui s'est formée à un instant donné on réalise le dosage de la manière suivante :

- On recueille après chaque trois minutes 10cm^3 du mélange réactionnel et on la trempe dans l'eau froide pour arrêter la réaction,
- On dose le diiode I_2 formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_r = 0,02\text{mol/L}$,
- Les deux couples mis en jeux durant le dosage sont : $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$ et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$,
- Equation de la réaction du dosage est : $2S_2O_3^{2-} + I_{2(aq)} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-_{(aq)}$
- Tableau d'avancement de la réaction de dosage est :

Equation de la réaction		$2S_2O_3^{2-} + I_{2(aq)} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-_{(aq)}$			
Etats du système	avancement	Quantités de matière (en mol)			
Avant l'équivalence	x	$C_r \cdot V_r - 2x$	$C_{ox} \cdot V_{ox} - x$	x	$2x$
A l'équivalence	x_{eq}	$C_r \cdot V_{r,eq} - 2x_{eq}$	$C_{ox} \cdot V_{ox} - x_{eq}$	x_{eq}	$2x_{eq}$

- A l'équivalence, les deux réactifs sont limitants, alors :

$$\{C_r \cdot V_{r,eq} - 2x_{eq} = 0 \quad C_{ox} \cdot V_{ox} - x_{eq} = 0 \Rightarrow \{x_{eq} = \frac{C_r \cdot V_{r,eq}}{2} \quad x_{eq} = C_{ox} \cdot V_{ox} \Rightarrow C_{ox} \cdot V_{ox} = \frac{C_r \cdot V_{r,eq}}{2} \Rightarrow C_{ox} = \frac{C_r \cdot V_{r,eq}}{2V_{ox}}$$

Alors la relation de l'équivalence est : $C_{ox} = \frac{C_r \cdot V_{r,eq}}{2V_{ox}}$,

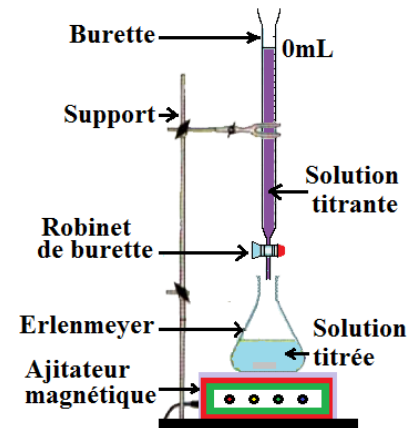
Alors la quantité de matière du diiode formé est : $n(I_2) = C_{ox} \cdot V_{ox} = \frac{C_r \cdot V_{r,eq}}{2}$. Le tableau des mesures est :

t(s)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n(I_2)$ (en mmol)	0	0,5	1,0	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3

c- Exploitation :

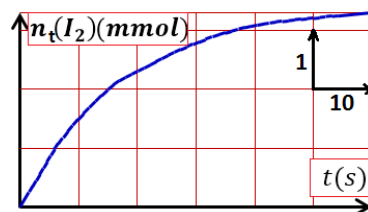
- Tableau d'avancement (formation de I_2) est :

Equation de la réaction		$S_2O_8^{2-} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_{2(aq)}$			
Etats du système	avancement	Quantités de matière (en mol)			
Etat initial	0	$C_2 \cdot V_2$	$C_1 \cdot V_1$	0	0
Etat intermédiaire	x	$C_2 \cdot V_2 - x$	$C_1 \cdot V_1 - 2x$	$2x$	x



Etat final	x_f	$C_2 \cdot V_2 - x_f$	$C_1 \cdot V_1 - 2x_f$		$2x_f$	x_f
------------	-------	-----------------------	------------------------	--	--------	-------

- D'après le tableau d'avancement, la quantité du diiode formée à un instant t est égale à x , $n(I_2)_t = x$,
- Donc le dosage nous permet de suivre l'évolution de la formation du diiode en fonction du temps et de déterminer l'avancement, alors la détermination de la composition du mélange,
- L'évolution de $n(I_2)_t$ (en mmol) en fonction du temps est représentée par la courbe suivante :



- Le tracé montre que la quantité du diiode formée augmente en fonction du temps,
- On peut déterminer les quantités de matières des autres constituants du mélange réactionnel en fonction du temps.

Application : donner la composition du mélange à l'instant $t_1=36s$, puis à l'instant $t_2=50s$.

2- Suivi par la mesure de la pression :

a- Activité :

On introduit un ruban de magnésium de masse $m=0,02g$ dans un ballon contenant un volume $V=50cm^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C=0,5mol/L$ puis on mesure la pression du gaz résultant par un manomètre.

b- Remarques :

On constate que le magnésium réagit avec l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène et cette réaction dure quelques minutes jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium.

c- Exploitation :

- L'équation de la réaction sachant que les deux couples mis en jeu sont : H^+/H_2 et Mg^{2+}/Mg est :

$2H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$. $M(Mg)=24,31g/mol$. Le tableau d'avancement de la réaction est :

Equation de la réaction		$2H^+_{(aq)} + Mg_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Mg^{2+}_{(aq)}$			
Etats du système	avancement	Quantités de matière (en mmol)			
Etat initial	0	$C \cdot V = 25$	$m/M = 0,8227$	0	0
Etat intermédiaire	x	$25 - 2x$	$0,8 - x$	x	x
Etat final	x_f	$25 - 2x_f$	$0,8 - x_f$	x_f	x_f

- Le réactif limitant est : $Mg_{(s)}$, et la valeur de l'avancement maximal est : $x_{max} = 0,8227mmol$,

- L'expression de x en fonction P est : $x = \frac{P_t - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} \times x_{max}$, $P_{atm} = P_0 = 1013hPa$ et $P_{max} = 1093hPa$.

Tableau des mesures :

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
P(hpa)	1013	1025	1036	1048	1060	1068	1079	1081	1087	1091	1093	1093
x(mmol)	0	0.1234	0.2365	0.3599	0.4833	0.5656	0.6787	0.6993	0.7610	0.8021	0.8227	0.8227

La représentation graphique de $n(H_2)$ en fonction de temps est donnée par la figure ci-dessus :

Application :

- Calculer $t_{1/2}$ le temps de demi-réaction,
- Calculer la vitesse de la réaction à les instants suivants : $t_0=0s$, $t_1=180s$ et $t_2=330s$.

3- Suivi par la mesure de conductance :

a- Activité :

On introduit dans un bécher un peu d'eau et d'éthanol et on ajoute au mélange $1cm^3$ de 2-chloro 2-méthyle propane de formule semi-développée : $(CH_3)_3C-C\equiv C-$ qu'on notera simplement RCl.

L'éthanol est un solvant dans lequel RCl se dissout très facilement et sans réagir avec l'éthanol. RCl réagit avec l'eau selon l'équation suivante : $RCl + H_2O \rightarrow ROH + H^+ + Cl^-$

La formation des ions $H^+_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ entraîne l'augmentation de la conductance de la solution.

On mesure la conductance du mélange réactionnel chaque 200s ce permet de déterminer la variation de sa conductivité en fonction du temps.

b- Exploitation :

La masse volumique du 2-chlore 2-méthyle propane est $\rho=0.85\text{g/cm}^3$,

Sa quantité de matière initiale est : $n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0.85 \times 1}{92.5} = 9,2 \times 10^{-3} \text{mol} = 9,2 \text{mmol}$

Le tableau d'avancement est :

Equation de la réaction		$RCl + H_2O \rightarrow ROH + Cl^- + H^+$					
Etats du système	avancement	Quantités de matière (en mmol)					
Etat initial	0	9,20	En excès		0	0	0
Etat intermédiaire	x	$9,2 - x$			x	x	x
Etat final	x_f	$9,2 - x_f$			x_f	x_f	x_f

L'expression de x en fonction σ est : $x = \frac{\sigma_t}{\sigma_{max}} \times x_{max}$, Donc le tableau des résultats est le suivant :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\sigma(\text{S/m})$	0	0.489	0.977	1.270	1.466	1.661	1.759	1.856	1.905	1.955	1.955
x(mmol)	0	2.30	4.60	5.98	6.90	7.82	8.32	8.64	8.96	9.20	9.20

La représentation graphique est celle de la figure 2.