

Première Partie :
Transformations
rapides et lentes d'un
système chimique

Unité 2
4 H

Suivi temporel d'une transformation chimique - Vitesse de réaction

التتبع الزمني لتحول كيميائي - سرعة التفاعل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
السلام عليكم ورحمة الله وبركاته
2^{ème} Bac Sciences
Chimie

I – Suivi temporel de la transformation chimique :

La **cinétique chimique** vise à **suivre l'évolution** de la **transformation chimique**, en particulier à **déterminer l'avancement** $x = f(t)$.

A cette fin, des **méthodes physiques** et **chimiques** sont adoptées :

Les méthodes physiques sont utilisées lorsque certaines **grandeurs physiques mesurables** dans un **milieu réactionnel** sont liées à la **concentration** de certaines des **espèces chimiques** présentes dans ce milieu, notamment : **Conductimétrie** - **pH-métrie** - **mesure de volume ou de pression** - **Spectrophotométrie**. Ces méthodes se caractérisent par un **enregistrement continu** de l'**évolution** de la **quantité de matière** ou de la **concentration** dans le **temps**, et un **temps très court** et **non parasites** pour le **milieu réactionnel**.

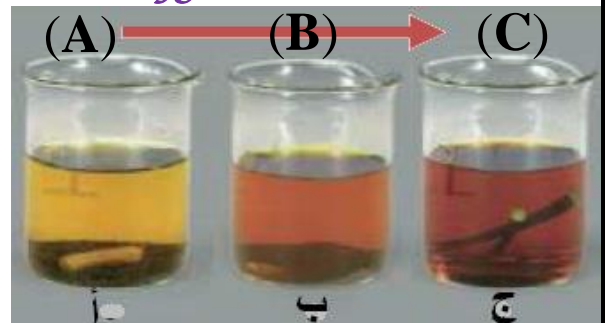
Il existe des *méthodes chimiques* telles que l'**étalonnage**. Ces méthodes ne permettent pas d'**enregistrer en continu** l'**évolution** de la **quantité de matière** ou de la **concentration** d'un **réactif** ou d'un **produit** dans le **temps**.

II – Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique :

1- Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par le dosage :

1-1- Étude cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure :

On verse, dans un bécher, un **volume** de solution d'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ (incolore) de **concentration** $C = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et **quelques gouttes** d'acide sulfurique concentré, puis on ajoute un **volume** de solution d'iodure de **potassium** ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) (incolore) de **concentration** $C' = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.



Après **agitation**, on remarque que le **mélange** prend **progressivement** une **couleur jaune** (A), puis **marron** (B) pour devenir après **quelques minutes** plus **foncé** (C).

a- Quel est l'**espèce chimique** responsable de la **couleur observée** ?

La **couleur observée** caractérise $I_{2(aq)}$, et on explique l'**augmentation** de l'**intensité** de la **couleur** par l'**augmentation** de la **concentration** de $I_{2(aq)}$.

b- Déterminer les **couples oxydant/réducteur** intervenants dans **cette réaction**.

Les **deux couples** sont : $H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$ et $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$.

c- Écrire l'**équation** de **cette réaction**.

Pour le **premier couple** : $H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O_{(l)}$

Pour le **deuxième couple** : $2 I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 2 e^-$

L'**équation bilan** : $H_2O_{2(aq)} + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2(aq)} + 2 H_2O_{(l)}$

d- Quel est l'**espèce chimique dissoute** peut être **dosée** ?

On peut **doser** $I_{2(aq)}$ à un **instant donné**.

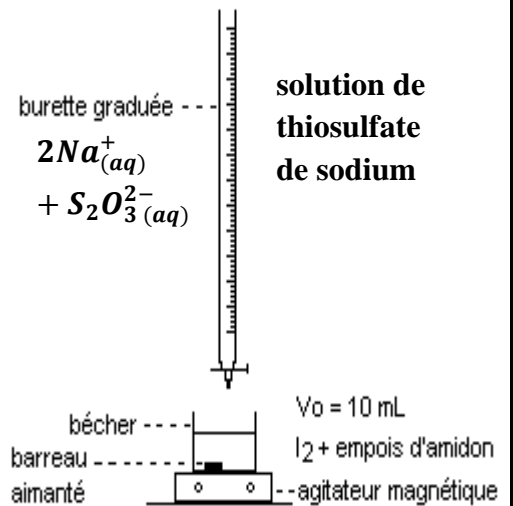
1-2- Détermination de la quantité de matière de diiode à un moment donné :

On verse, dans un bécher, un volume $V = 100 \text{ ml}$ de solution d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration $C_1 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$, puis on ajoute un volume $V = 100 \text{ ml}$ de solution de peroxydisulfate de potassium ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifier par 1 ml d'acide sulfurique concentré.

Immédiatement, en préparant le mélange, on prélève un volume $V' = 10 \text{ ml}$ du mélange réactionnel et on le verse dans un bécher à l'instant $t = 0$, et on ajoute dans ce bécher 50 ml d'eau glacée (0°C) et quelques gouttes d'empois d'amidon.

On dose le diiode formé à l'instant t par la solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration $C_3 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

On refait les opérations précédentes à différents instants, comme l'indique le tableau suivant :



| | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $t \text{ (min)}$ | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 | 16 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $n(I_2)_t \text{ mmol}$ | 0,0 | 0,5 | 1,0 | 1,4 | 1,7 | 2,1 | 2,3 | 2,8 | 3,1 | 3,2 | 3,3 |

a- Pourquoi on verse l'échantillon du mélange réactionnel dans l'eau glacée avant chaque dosage ?

Ce processus s'appelle la **plongée** dont leur but est d'**arrêter** la **réaction** par la **dilution** et le **refroidissement**.

b- Crée le **tableau d'avancement** de la **réaction** des ions **peroxydisulfate** et des ions **iodure**. **On donne** : $S_2O_8^{2-}_{(aq)} / SO_4^{2-}_{(aq)}$ et $I_2(aq) / I^-_{(aq)}$.

Pour le **premier couple** : $S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}_{(aq)}$

Pour le **deuxième couple** : $2I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_2(aq) + 2e^-$

L'équation bilan : $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$

| L'équation de la réaction | | $2I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow I_2(aq) + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$ | | | |
|---------------------------|-----------------------------|--|---------------------|-------|---------------|
| L'état du système | L'avancement de la réaction | La quantité de matière en (mol) | | | |
| Etat initial | 0 | $n_1 = C_1 \cdot V$ | $n_2 = C_2 \cdot V$ | 0 | 0 |
| En cours | x | $C_1 \cdot V - 2 \cdot x$ | $C_2 \cdot V - x$ | x | $2 \cdot x$ |
| Etat final | x_f | $C_1 \cdot V - 2 \cdot x_f$ | $C_2 \cdot V - x_f$ | x_f | $2 \cdot x_f$ |

c- Quelle est la **relation** entre la **quantité de matière** de **diiode** formé à l'instant t et l'**avancement** de la **réaction** x au même instant ?

À partir du **tableau d'avancement**, on trouve que $n(I_2)_t = x(t)$.

d- Comment **suivre** l'évolution temporelle de cette **transformation chimique** ?

Le **dosage** de **diiode** $I_2(aq)$ par les ions **peroxydisulfate** $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ permet de **suivre** l'évolution temporelle de l'avancement de la **réaction** x , et calculant ainsi les

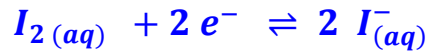
quantités de matière des autres constituants du milieu réactionnel à chaque instant t , tel que : $n(I_{(aq)}^-)_t = C_1 \cdot V - 2 \cdot x(t)$, $n(S_2O_3^{2-}_{(aq)})_t = C_2 \cdot V - x(t)$ et $n(SO_4^{2-}_{(aq)})_t = 2 \cdot x(t)$.

e- Crée le **tableau d'avancement** de la **réaction de dosage** entre les ions **thiosulfate** et le **diode**. **On donne** : $S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ et $I_2(aq) / I_{(aq)}^-$.

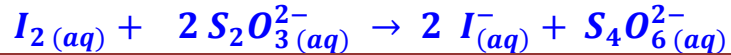
Pour le **premier couple** :



Pour le **deuxième couple** :



L'équation bilan :



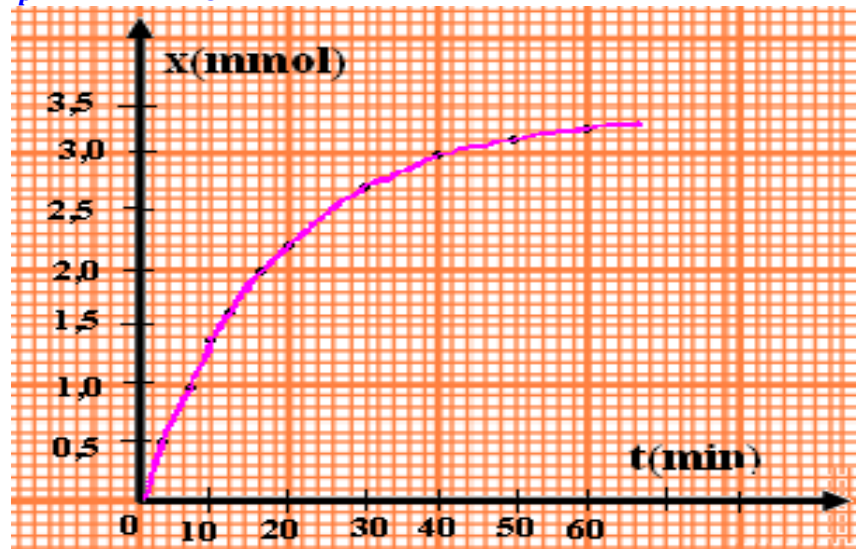
| | | | | | |
|----------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|----------|
| L'équation de la réaction | | $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$ | | | |
| L'état du système | L'avancement de la réaction | La quantité de matière en (mol) | | | |
| Etat initial | 0 | $n'_p(I_2(aq))$ | $n_3 = C_3 \cdot V_{eq}$ | n_0 | 0 |
| En cours | x | $n'_p(I_2(aq)) - x$ | $C_3 \cdot V_{eq} - 2 \cdot x$ | $n_0 + 2 \cdot x$ | x |
| Etat final | x_{eq} | $n'_p(I_2(aq)) - x_{eq}$ | $C_3 \cdot V_{eq} - 2 \cdot x_{eq}$ | $n_0 + 2 \cdot x_{eq}$ | x_{eq} |

tel que n_0 est la **quantité de matière** de $I_{(aq)}^-$ contenue dans l'échantillon titré.

f- Exprimée la **quantité de matière** de **diode formé** $n'_p(I_2(aq))$ en fonction de **volume d'équivalence** V_{eq} et de la **concentration molaire** C_3 de la **solution** de **thiosulfate de sodium** .

À l'équivalence, on a $x_E = n'_p(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$. Etant donné que le **volume** du **mélange réactionnel** est égale à **10 fois** le **volume** de l'échantillon prélevé, alors, la **quantité de matière** de **diode formé** à un **instant donné** dans le **mélange réactionnel** est : $n_p(I_2) = 10 n'_p(I_2) = 5 C_3 V_E$.

g- Tracer la **courbe** $x = f(t)$.



1-3- Résumé :

Le dosage permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction x , où x peut être calculé à chaque instant à partir de la connaissance de la quantité de matière de l'un des réactifs ou des produits formés à cet instant.

2- Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par :

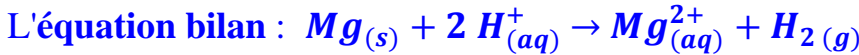
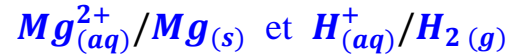
2-1- La mesure de pression d'un gaz :

On introduit, dans une fiole branché avec un manomètre, le volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de solution de l'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et le ruban de magnésium de masse $m = 0,020 \text{ g}$.

On enregistre la valeur de la pression toutes les 30 secondes.

a- Écrire l'équation de cette réaction.

On considère les couples suivants :



b- Calculer les quantités de matière initiale des réactifs.

On a $n_i(\text{H}_3\text{O}^{+}) = C \cdot V = 0,5 \times 0,05 = 25 \text{ mmol}$

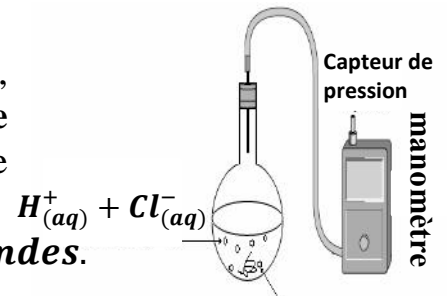
et $n_i(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,020}{24,3} = 0,82 \text{ mmol}$

c- Déterminer le réactif limitant et la valeur de x_m .

Puisque on a $\frac{n_i(\text{H}_3\text{O}^{+})}{2} > \frac{n_i(\text{Mg})}{1}$, alors le réactif limitant est $\text{Mg}_{(s)}$ et l'avancement maximale est :

$$x_m = \frac{n_i(\text{Mg})}{1} = 0,82 \text{ mmol}.$$

d- Crée le tableau d'avancement de cette réaction.



Le ruban de magnésium $\text{Mg}_{(s)}$

| $t \text{ (s)}$ | $P \text{ (hPa)}$ |
|-----------------|-------------------|
| 0 | 1013 |
| 30 | 1025 |
| 60 | 1036 |
| 90 | 1048 |
| 120 | 1060 |
| 150 | 1068 |
| 180 | 1079 |
| 210 | 1081 |
| 240 | 1087 |
| 270 | 1091 |
| 300 | 1093 |
| 330 | 1093 |

| L'équation de la réaction | | $\text{Mg}_{(s)} + 2 \text{H}_{(aq)}^{+} \rightarrow \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$ | | | |
|---------------------------|--------------|---|------------------|------|------|
| L'état du syst | L'avancement | La quantité de matière en (mmol) | | | |
| Etat initial | 0 | 0,82 | 25 | 0 | 0 |
| En cours | x | $0,82 - x$ | $25 - 2 \cdot x$ | x | x |
| Etat final | x_{max} | 0 | 23,4 | 0,82 | 0,82 |

e- Cette réaction donne un gaz de dihydrogène, entraînant une augmentation de la pression à l'intérieur d'une fiole de volume constant. Le manomètre mesure la pression à l'intérieur de la fiole : $\mathcal{P} = \mathcal{P}_{atm} + \Delta\mathcal{P}$ où \mathcal{P}_{atm} est la pression atmosphérique. Trouver la relation entre la variation de pression $\Delta\mathcal{P}$ du gaz à l'intérieur de la fiole et l'avancement de la réaction x (on considère que le gaz est parfait).

↳ À l'état initial, on a $\mathcal{P}_{atm} = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V}$ où n_0 est la quantité de matière des espèces situées dans l'air.

↳ au cours de la transformation :

$$\mathcal{P} = (n_0 + n(\text{H}_2)) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \mathcal{P}_{atm} + n(\text{H}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

et puisque : $n(\text{H}_2) = x(t)$ alors : $\Delta\mathcal{P} = n(\text{H}_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$ (1)

↳ À l'état final, on a : $\Delta\mathcal{P}_{max} = x_{max} \cdot \frac{R \cdot T}{V}$ (2)

de (1) et (2) on déduit que : $\frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\Delta\mathcal{P}}{\Delta\mathcal{P}_{max}} = \frac{x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}}{x_{max} \cdot \frac{R \cdot T}{V}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$

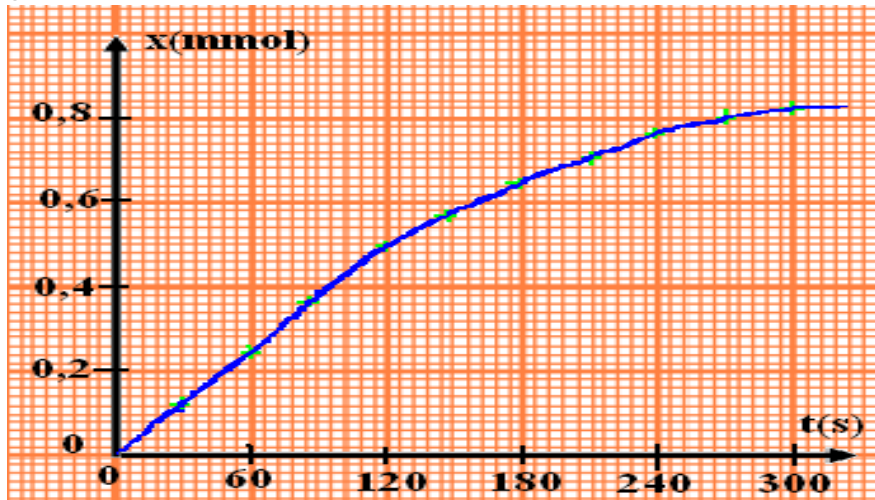
alors : $x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta\mathcal{P}}{\Delta\mathcal{P}_{max}}$ avec $x_m = 0,82 \text{ mmol}$, $\mathcal{P}_{atm} = 1013 \text{ hPa}$ et

$$\Delta\mathcal{P}_{max} = \mathcal{P} - \mathcal{P}_{atm} = 80 \text{ hPa}$$

f- Calculer $x(t)$ à différents instants.

Voir ci-contre.

g- Tracer la courbe $x = f(t)$.



| t (s) | x (mmol) |
|---------|------------|
| 0 | 0 |
| 30 | 0,12 |
| 60 | 0,24 |
| 90 | 0,36 |
| 120 | 0,48 |
| 150 | 0,56 |
| 180 | 0,64 |
| 210 | 0,70 |
| 240 | 0,76 |
| 270 | 0,80 |
| 300 | 0,82 |
| 330 | 0,82 |

Exemple :

On a $\Delta P = 1068 - 1013 = 55 \text{ hPa}$, donc $x(150) = 0,82 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{55}{80} = 0,56 \text{ mmol}$

alors $n_{150}(H_2) = n_{150}(Mg^{2+}) = 0,56 \text{ mmol}$

et $n_{150}(H^+) = (25 - 2 \times 0,56) \cdot 10^{-3} = 23,88 \text{ mmol}$

et $n_{150}(Mg) = (0,82 - 0,56) \cdot 10^{-3} = 0,26 \text{ mmol}$

Résumé :

La mesure de pression du gaz permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction x d'une manière continue.

2-2- La conductimétrie :

On verse, dans un bécher, 50 ml d'eau distillée et 25 ml d'alcool, et on met le bécher dans un bain Marie à température de 20°C. Puis on ajoute, dans ce bécher, 1 ml de 2-chloro-2-méthylpropane ($n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) et noté RCl. On fait l'étalonnage de la conductimètre et on immerge la cellule de mesure dans le mélange après l'agitation. Après chaque 200 secondes, on enregistre la conductivité $\sigma(t)$ de la solution comme l'indique le tableau ci-dessous :

| | | | | | | | | | | | |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t (s) | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 |
| σ (S/m) | 0 | 0,489 | 0,977 | 1,270 | 1,466 | 1,661 | 1,759 | 1,856 | 1,905 | 1,955 | 1,955 |

a- Écrire l'équation de cette réaction.

L'équation bilan : $RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

b- Crée le tableau d'avancement de cette réaction.

| L'équation de la réaction | | $RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|---|----------|-----------|-----------|-----------|
| L'état du système | L'avancement de la réaction | La quantité de matière en (mmol) | | | | |
| Etat initial | 0 | n_0 | en excès | 0 | 0 | 0 |
| En cours | x | $n_0 - x$ | | x | x | x |
| Etat final | x_{max} | $n_0 - x_{max}$ | | x_{max} | x_{max} | x_{max} |

Puisque l'eau est en excès, alors le réactif limitant est RCl et l'avancement maximale est : $x_{\max} = \frac{n_0}{1} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

c- La conductivité de la solution change-t-elle ?

La réaction entraîne la formation d'ions $H^+_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$ qui augmentent la conductivité du milieu réactionnel.

d- Trouver la relation entre la conductivité $\sigma(t)$ et l'avancement de la réaction $x(t)$.

La conductivité de la solution est exprimée par : $\sigma(t) = \lambda_{H^+} \cdot [H^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$

D'après le tableau d'avancement, on a : $[H^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$

Puisque le volume de la solution est constant, alors : $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$ (1)

À l'état final, on a : $\sigma(t_f) = \sigma_{\max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{\max}}{V}$ (2)

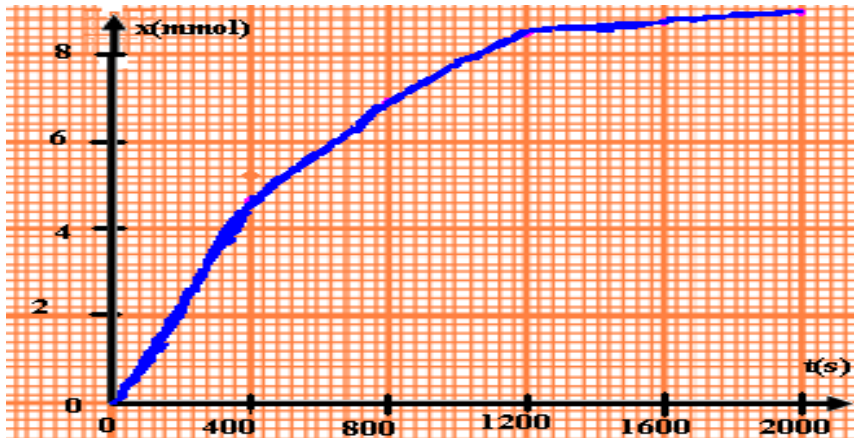
de (1) et (2) on déduit que : $\frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}} = \frac{x(t)}{x_{\max}}$

alors : $x(t) = x_{\max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{\max}}$ avec $x_{\max} = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $\sigma_{\max} = 1,955 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

e- Calculer $x(t)$ à différents instants.

Voir ci-contre.

f- Tracer la courbe $x = f(t)$.



| t (s) | x (mmol) |
|---------|------------|
| 0 | 0 |
| 200 | 2,30 |
| 400 | 4,60 |
| 600 | 5,98 |
| 800 | 6,90 |
| 1000 | 7,82 |
| 1200 | 8,62 |
| 1400 | 8,73 |
| 1600 | 8,96 |
| 1800 | 9,20 |
| 2000 | 9,20 |

Résumé :

La mesure de la conductivité σ d'une solution ionique permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction x d'une manière continue pour les réactions dans lesquelles la différence entre la conductivité des produits et la conductivité des réactifs est importante.

III – Vitesse de réaction et le temps de demi-réaction :

1- Vitesse de réaction :

1-1- 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 : $v(t_i) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$.

avec V : le volume de la solution (m^3) et $\frac{dx}{dt}$: la variation de l'avancement x de la réaction par rapport au temps ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

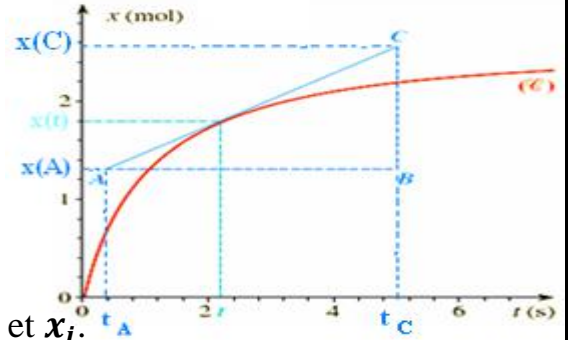
L'unité de la vitesse volumique dans (SI) est : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

1-2- Détermination de la vitesse volumique de réaction :

Graphiquement : On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t choisie.

On calcule la valeur du rapport $\frac{dx}{dt}$ qui représente le coefficient directeur de cette tangente, et on le divise par la valeur de V (volume de la solution).

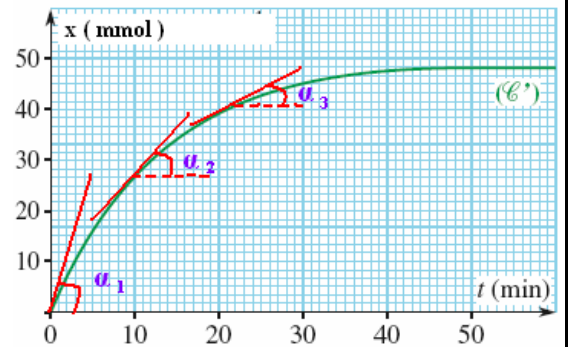
Utilisation d'un tableur : Il calcule directement la vitesse v à partir des valeurs de V , t_i et x_i .



1-3- Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps :

On remarque la diminution de l'angle α et par conséquent les valeurs de coefficient directeur de la tangente $\tan \alpha$ diminuent au fur et à mesure que la transformation évolue avec le temps.

Et puisque la transformation se déroule dans un volume constant, alors : **LA VITESSE DE RÉACTION DIMINUE AVEC LE TEMPS.**



2- Temps de demi-réaction :

2-1- Définition :

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

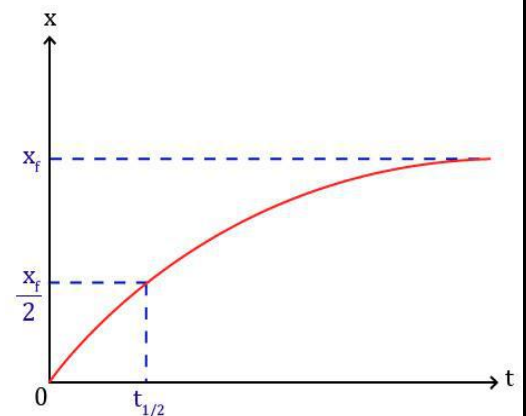
Remarque : Si la transformation est totale, ce qui correspond à la disparition du réactif limitant, l'avancement final est égal l'avancement maximal, alors :

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

2-2- Détermination du temps de demi-réaction :

On le détermine graphiquement à partir de la courbe des variations de l'avancement $x = f(t)$:

- ⊕ On détermine la valeur de l'avancement final x_f par le traçage d'une asymptote à la courbe.
- ⊕ On détermine $\frac{x_f}{2}$ sur la courbe.
- ⊕ On détermine le point d'intersection de la ligne horizontale de l'ordonnée $\frac{x_f}{2}$ avec la courbe.
- ⊕ L'abscisse du point d'intersection représente le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.



Remarque :

- ⊕ 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.
- ⊕ Le temps de demi-réaction permet d'estimer le temps nécessaire à la fin de la transformation chimique étudiée (environ $t_f = 10 t_{1/2}$).