



I - Introduction

☛ Pour suivre temporellement l'évolution d'une transformation chimique on doit connaître sa composition à chaque instant.

☛ Suivre l'évolution de la transformation chimique c'est connaître l'avancement en fonction de temps $x = f(t)$

☑ Voici quelques méthodes couramment utilisées

Méthode chimique : Le dosage, les mesures se font en discontinu

Méthodes physiques : Les mesures se font en continu par différents instruments de mesure :

- La conductimétrie : liées à la concentration en ions
- pH-métrie : Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium
- Mesure de la pression : cas d'espèces gazeuses

II - Suivi temporel d'une transformation chimique

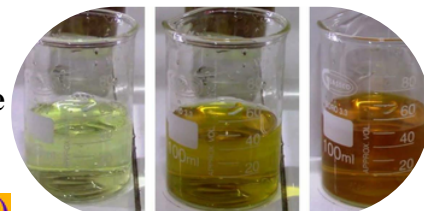
1 - Methode du dosage

a - Expérience

On verse, dans un bécher, un volume de solution d'eau oxygénée $H_2O_2(aq)$ (incolore) de concentration $C = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$ et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis on ajoute un volume de solution d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) (incolore) de concentration $C' = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$

b - Observation

☛ Après agitation on observe que le mélange prend une couleur jaune, puis marron et en fin une couleur brun dû à la formation de I_2 , c'est une réaction lente.



c - Interprétation

☛ La réaction met en jeu par les couples : (H_2O_2 / H_2O) et (I_2 / I^-)

➤ l'équation de la réaction s'écrit : $H_2O_{2(aq)} + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$

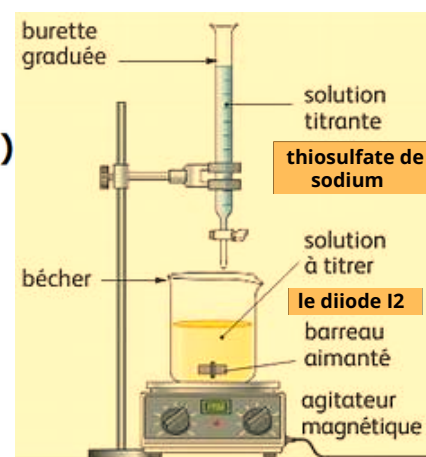
Dosage de diiode I_2

Etude expérimentale :

☛ Pour savoir la quantité diiode formé à chaque instant, on prélève 10ml du mélange réactionnel et on la trempe dans l'eau glacée $0^\circ C$ afin de bloquer la formation de I_2 , puis on la dose par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$)

➤ On répète l'opération dix fois successivement de « $t_1=0 \text{ min}$; $t_2=2 \text{ min}$à $t_{10}=50 \text{ min}$ »

➤ On dose le diiode formée I_2 par une solution aqueuse titrante de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 0,02 \text{ mol/l}$ avec quelques gouttes d'empois d'amidon (qui se colore en bleu montrant l'existence de I_2 diiode).



L'équation de la réaction de dosage est : $I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}$

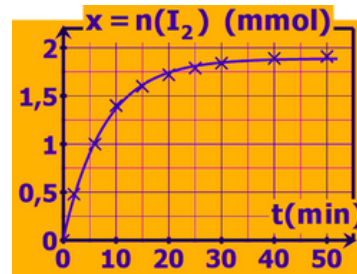
Déterminer l'expression de la quantité de matière formée $n(I_2)$?

À l'équivalence, on a : $n_i(I_2) = \frac{1}{2} \cdot n(S_2O_3^{2-})$ Alors $n_i(I_2) = \frac{1}{2} C V_E$

On repère l'équivalence par la disparition de la couleur bleue de I₂ diiode

On renouvelle cette opération pendant des différentes dates. On note dans un tableau le volume VE qui correspond à chaque date, puis on trace la courbe $n(I_2) = f(t)$:

t(min)	0	2	6	10	15	20	25	30	40	50
VE(mL)	0	5	10	14	16	17	17,8	18,4	19	19,4
n(I ₂) mmol	0	0,5	1	1,4	1,6	1,7	1,78	1,84	1,9	1,94



Dressons le tableau d'avancement de la réaction

Equation de réaction		$H_2O_2 + 2I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$				
Etat	Avancement	Nombre de moles (mol)				
Etat initial	0	C_1V_1	C_2V_2	excès	excès	0
Etat intermédiaire	x	$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - 2x$	excès	excès	x
Etat final	x_{max}	$C_1V_1 - x_{max}$	$C_2V_2 - 2x_{max}$	excès	excès	x_{max}

On peut donc voir que l'avancement de la réaction x à un instant t est égal à la quantité de diiode formé à cet instant: $x(t) = n(I_2)$ Donc x(t) et n(I₂) ont la même courbe

La connaissance de n(I₂) suffit donc à déterminer complètement la composition du mélange réactionnel à l'instant considéré

$$n(H_2O_2) = C_1V_1 - x$$

$$n(I^-) = C_2V_2 - 2x$$

$$n(I_2) = x$$

2-suivie par conductimétrie

a - Expérience

On plonge une cellule conductimétrique étalonnée dans le bécher contenant le mélange eau - acétone on ajoute le 2-chloro-2-méthylpropane RCl dans le mélange en déclenchant le chronomètre.

L'eau présente est en très large excès

Le volume total de la solution dans le bécher est $V = 50,0 \text{ mL}$

La quantité de matière initiale est $n(RCl) = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

On relève la valeur de la conductivité σ de la solution chaque 200s



b- Resultats

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955

Equation de la réaction : $RCl_{(l)} + 2H_2O \rightarrow ROH + H_3O_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$

Dressons le tableau d'avancement de la réaction

équation de la réaction	$RCl_{(l)}$	$+ 2H_2O$	$\rightarrow$	ROH	$+ H_3O_{(aq)}^+$	$Cl_{(aq)}^-$
Etat initial (t=0)	n_0	en excès		0	0	0
Etat intermédiaire (t)	$n_0 - x$	en excès		x	x	x
Etat final (t _f)	$n_0 - x_{max}$	en excès		x_{max}	x_{max}	x_{max}

La conductivité de la solution à l'instant t est

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

et d'après ce tableau

$$[H^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x_t}{V}$$

On a alors

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

À la fin de la transformation, on a
De 1 et 2 on déduit que

$$\sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$$

1
2



$$\frac{\sigma}{\sigma_{max}} = \frac{x}{x_{max}}$$



$$x = x_{max} \times \frac{\sigma}{\sigma_{max}}$$

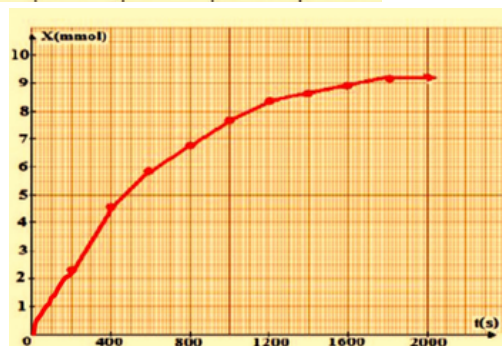
Résumé :

La mesure de la conductivité permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction d'une manière continue

On Calcule x(t) à différents instants puis on remplit le tableau

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
X(mmol)	0	2,40	4,60	5,98	6,90	7,82	8,62	8,73	8,96	9,20	9,20

tracé la courbe x(t)



3 - suivie par mesure de pression du gaz

a - Expérience

On introduit dans un ballon de 250 mL relié à un manomètre

➤ V=50,0 mL d'acide chlorhydrique de concentration C= 0,50 mol.L⁻¹

➤ m=0,020g de magnésium de masse molaire : M(Mg) =24,3g.mol⁻¹

b - Observation

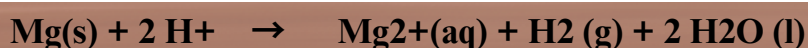
On constate que Mg réagit avec H⁺ avec dégagement de H₂, cette réaction dure quelques minutes jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium

c - Interprétation

La réaction met en jeu par les couples



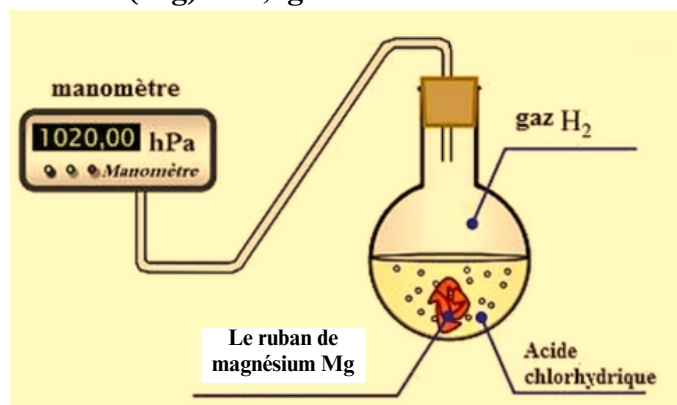
Equation de la réaction :



Cette réaction donne un gaz de dihydrogène H₂

Le manomètre nous permet de mesurer la pression à l'intérieur du ballon : $P_m = P(H_2) + P_{atm}$

La mesure de la pression P_m nous permet de suivre l'avancement de la réaction x d'une manière continue



☛ On relève la valeur de la pression toutes les 30 secondes durant 5 min.

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
P _m hPa	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093	1093

☛ Calculer les quantités de matières initiales

$$n_i(H_{(aq)}^+) = C.V = 0,5 \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 25 \text{ mmol}$$

et $n_i(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{24,3} = 8,23 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

☛ Le tableau d'avancement de cette réaction

Équation de réaction		$Mg_{(s)} + 2H_3O^+ \longrightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$			
État	avancement	Quantités de matière (mmol)			
État initial	0	0,82	25	0	0
À l'instant t	x	0,82 - x	25 - 2x	x	x
État finale	x _{max}	0,82 - x _{max}	25 - 2x _{max}	x _{max}	x _{max}

Détermination de X_m

calcul de X_{m1}(Mg) théorique $0,82 - X_{m1} = 0$ d'où $X_{m1} = 0,82 \text{ mmol}$

calcul de X_{m2}(H⁺) théorique $25 - 2X_{m2} = 0$ d'où $X_{m2} = 12,5 \text{ mmol}$

☛ Puisque $X_{m1}(Mg) = 0,82 < X_{m2}(H^+) = 12,5 \text{ mmol}$

alors Mg est le réactif limitant ,

☞ La réaction continue jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium

Si on considère le dihydrogène comme un gaz parfait donc

$$P(H_2).V = n(H_2).RT$$

$P_m = P_{\text{manomètre}} = P$: La pression mesurée par le manomètre

$$P_{\text{max}} = P(H_2) + p_{\text{atm}} \Rightarrow P(H_2) = P_{\text{max}} - P_{\text{atm}}$$

À l'instant t :

$$P - P_{\text{atm}} = \frac{n(H_2)}{V} RT$$

Fin de la transformation :

$$P_{\text{max}} - P_{\text{atm}} = \frac{n_{\text{max}}(H_2)}{V} R$$

Or $n(H_2) = x \Rightarrow n_{\text{max}}(H_2) = x_{\text{max}}$

Alors $\frac{x}{x_{\text{max}}} = \frac{P - P_{\text{atm}}}{P_{\text{max}} - P_{\text{atm}}} \Rightarrow x = \frac{P - P_{\text{atm}}}{P_{\text{max}} - P_{\text{atm}}} x_{\text{max}} \Rightarrow x = \frac{\Delta x}{\Delta x_{\text{max}}} x_{\text{max}}$

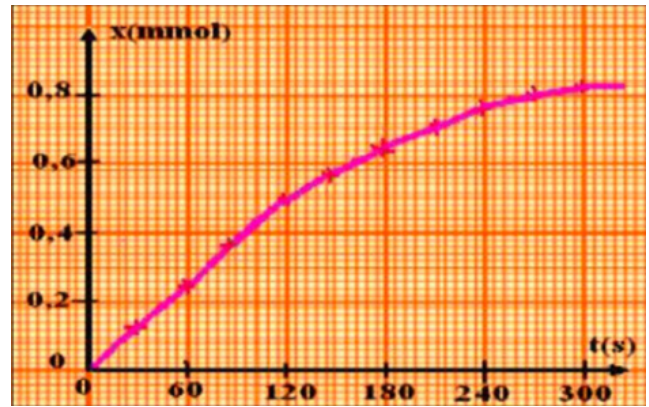
D'après les résultats trouvés précédemment $x_{\text{max}} = 0,82 \text{ mmol}$, $P_{\text{max}} = 1093 \text{ hPa}$ et $P_{\text{atm}} = 1013 \text{ hPa}$

On calcule les valeurs de x(t):

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
P (hPa)	1013	1025	1033	1044	1051	1068	1079	1084	1088	1091	1093	1093
P _m - P _{atm}	0	12	20	31	38	55	66	71	75	78	80	80
$\frac{P_m - P_{\text{atm}}}{P_{\text{max}} - P_{\text{atm}}}$	0	0,15	0,25	0,39	0,48	0,69	0,83	0,89	0,94	0,98	1	1
x(t) mmol	0	0,123	0,205	0,320	0,394	0,566	0,680	0,729	0,771	0,804	0,820	0,820

prof
elzahr

☛ On trace la courbe $x=f(t)$



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

1 - Définition

☛ La vitesse volumique de réaction est définie par $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

V : le volume réactionnel (en litre ou m³) .

dx : l'accroissement de l'avancement x en mol

dt : l'accroissement du temps t (en s, en min ou en h)

☛ L'unité de la vitesse volumique dans le SI est : $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et généralement $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Remarque

En général, la vitesse de la réaction diminue lors de l'évolution d'une transformation chimique.

2 - Détermination graphique de la vitesse de la réaction

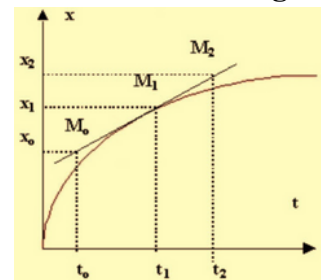
On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t choisie.

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

☛ Pour cela on doit

- Tracer la tangente à la courbe au point M_1 .
- Prendre 2 points M_0 et M_2 très éloignés (pour plus de précision)
- Calculer la pente de la tangente au point M_1 :

$$a = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_0}{t_2 - t_0}$$



➤ Diviser la valeur obtenue par le volume de solution V_S pour obtenir la vitesse volumique à l'instant t_1 :

$$v(t_1) = \frac{1}{V_S} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

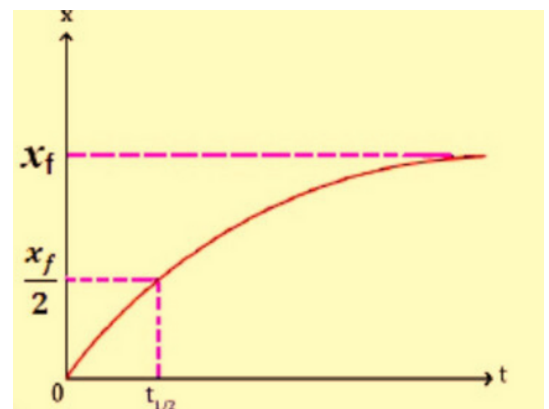
3 - Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

☛ 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.

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

☛ Si la transformation est totale on aura $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{2}$

prof
elzaar



4 - La vitesse de la réaction et les facteurs cinétiques

- Plus la température est élevée, plus les risques de collisions sont élevés et plus la réaction est rapide.
- Plus les concentrations initiales de réactifs sont élevées, plus la probabilité de collisions est grande et donc plus la réaction est rapide.



prof elzaar

حكمة اليوم

• “أهم شيء ألا تتوقف عن السؤال.” -
ألبرت أينشتاين

prof
elzaar