

Suivi temporel d'une transformation chimique

Suivi temporel d'une transformation chimique

I- Vitesse d'une réaction chimique.

1) Définition:

On définit la vitesse volumique v , d'une transformation chimique, par la relation :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

Avec :

V : le volume du milieu réactionnel en (m^3) ;

x : l'avancement de la réaction à l'instant t en (mol) ;

$\frac{dx}{dt}$: dérivée par rapport au temps de la fonction x (l'avancement) en ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

Remarques :

✓ La vitesse volumique v s'exprime en général en:

- $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

✓ $\frac{dx}{dt}$: représente le coefficient directeur k de la tangente à la courbe $x = f(t)$, au

point d'abscisse t ; $k = \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$.

Exemple : Calculer, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, la vitesse volumique à l'instant $t = 4 \text{ min}$, sachant que le volume du mélange réactionnel est : $V = 100 \text{ mL}$;

$$\text{On a: } v_4 = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

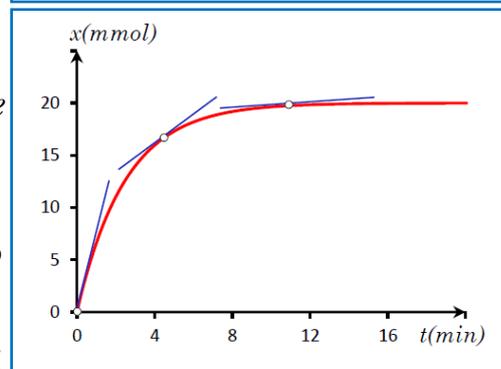
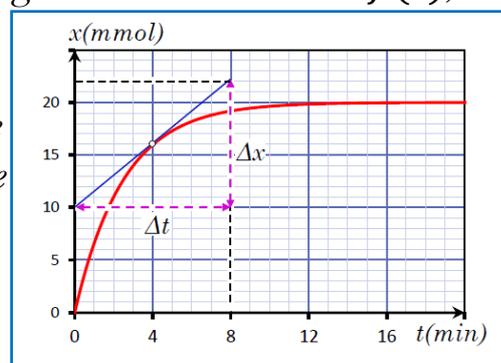
$$\text{A.N: } v_4 = \frac{1}{100 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{(22-10) \cdot 10^{-3}}{8-0}$$

$$\Rightarrow v_4 = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

✓ Le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ diminue au cours du temps, ce qui montre que la vitesse de la réaction diminue aussi au cours du temps (sa valeur est maximale à $t = 0$ et tend vers zéro quand t tend vers l'infini).

\Rightarrow On explique ce résultat par la diminution, à température

Constante, de la concentration des réactifs (facteur cinétique) au cours du temps.



Suivi temporel d'une transformation chimique

2) Autres formules de la vitesse de réaction :

Soit le tableau d'avancement suivant :

Equation de la réaction		aA	+	bB	→	cC	+	dD
Etats	Avancement	Quantités de matière (en mol)						
Etat initial	x = 0	$n_i(A)$		$n_i(B)$		$n_i(C)$		$n_i(D)$
au cours	x	$n_i(A) - ax$		$n_i(B) - bx$		$n_i(C) + cx$		$n_i(D) + dx$
Etat final	x = x_{max}	$n_i(A) - ax_{max}$		$n_i(B) - bx_{max}$		$n_i(C) + cx_{max}$		$n_i(D) + dx_{max}$

D'après le tableau on peut écrire :

- Pour le réactif A, on a : $n(A) = n_i(A) - ax$ donc : $x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a}$

$$\Rightarrow v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\left(\frac{n_i(A) - n(A)}{a}\right)}{dt}$$

Or, $n_i(A) = \text{cte}$, donc : $\frac{dn_i(A)}{dt} = 0$.

Il reste alors : $v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(A)}{dt}$

On procède de même pour l'autre réactif et pour les deux produits.

On trouve alors pour la réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(B)}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(C)}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dn(D)}{dt}$$

Et en posant : $\frac{n(A)}{V} = [A]$; $\frac{n(B)}{V} = [B]$; $\frac{n(C)}{V} = [C]$; $\frac{n(D)}{V} = [D]$

On peut écrire autrement :

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt}$$

Exercice n°(1) :

A la date $t = 0s$, on ajoute une solution d'iodure de potassium ($K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-$) de concentration C_1 et de volume V_1 , à une solution acidifiée d'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ de concentration C_2 et de volume V_2 telle que les ions iodure $I_{(aq)}^-$ soient en excès.

A l'aide d'une technique adaptée, on obtient la courbe suivante donnant l'évolution temporelle de la concentration $[I_2]$ en fonction de temps ;

Suivi temporel d'une transformation chimique

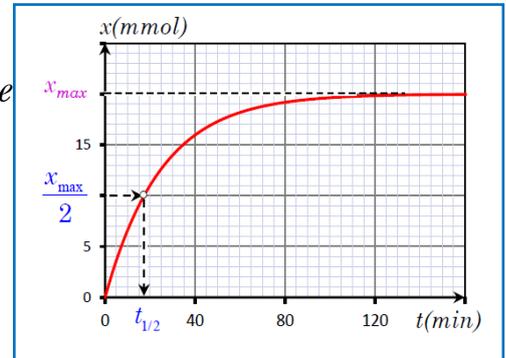
3) Temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement x atteindra la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$

➤ Si la transformation est totale la valeur finale de l'avancement est égale à l'avancement maximal :

$$x_f = x_{\max}$$

➤ On détermine graphiquement le temps de demi-réaction comme le montre la figure ci-contre :



Remarque :

- ✓ Le temps de demi-réaction donne une indication sur la vitesse moyenne d'une transformation. Sa valeur détermine le choix de la méthode expérimentale d'étude de l'évolution du système.
- ✓ Si $t_{1/2}$ est trop faible (vitesse grande) il est impossible d'utiliser une technique de titrage car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée.
- ✓ D'autre part, les appareils de mesure (pH-mètre, conductimètre, ...) possèdent un certain temps de réponse, le résultat de la mesure n'est pas instantané. Il ne faut donc pas que les transformations soient trop rapides.
- ✓ On dit qu'une méthode de mesure est adaptée pour suivre une transformation si la durée de la mesure est au moins dix fois inférieure au temps de demi-réaction de la transformation.

Exercice n°(2) :

الصفحة 2 8	RS30F	الامتحان الوطني الموحد للبكالوريا - الدورة الاستدراكية 2018 - الموضوع - مادة، الفيزياء والكيمياء - شعبة العلوم الرياضية "أ" و"ب" - خيار فرنسية	
Chimie (7 points) : Les deux parties sont indépendantes			
Partie I : Vitesse volumique d'une réaction - Réactions acido-basiques			
L'eau de javel est un produit chimique d'utilisation courante. C'est un désinfectant très efficace contre les contaminations bactériennes et virales.			
Le principe actif de l'eau de javel est dû à l'ion hypochlorite ClO^- . Cet ion a à la fois un caractère oxydant et un caractère basique.			
Dans cette partie de l'exercice on étudiera :			
- la cinétique de la décomposition des ions hypochlorite ClO^- ;			
- des réactions acido-basiques faisant intervenir le couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}^-_{(\text{aq})}$.			
1- Suivi de l'évolution temporelle de la concentration molaire effective de l'ion hypochlorite ClO^-			
Durant la conservation de l'eau de javel, les ions hypochlorite ClO^- contenus dans cette eau se décomposent selon l'équation de la réaction : $2\text{ClO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{O}_{2(\text{g})}$.			
Dans des conditions expérimentales			

Suivi temporel d'une transformation chimique

II- Méthodes de suivi temporel d'une transformation chimique :

➤ Méthodes physiques :

- ✓ La *pressiométrie* : si la réaction produit ou consomme des gaz ;
- ✓ La *conductimétrie* : si la réaction produit ou consomme des ions ;
- ✓ La *pH-métrie* : si la réaction produit ou consomme des ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$ ou hydroxyde $HO^-_{(aq)}$ (cf. chapitre suivant).

Il s'agit de méthodes rapides, nécessitant de faibles quantités de matière et permettant de travailler en continu.

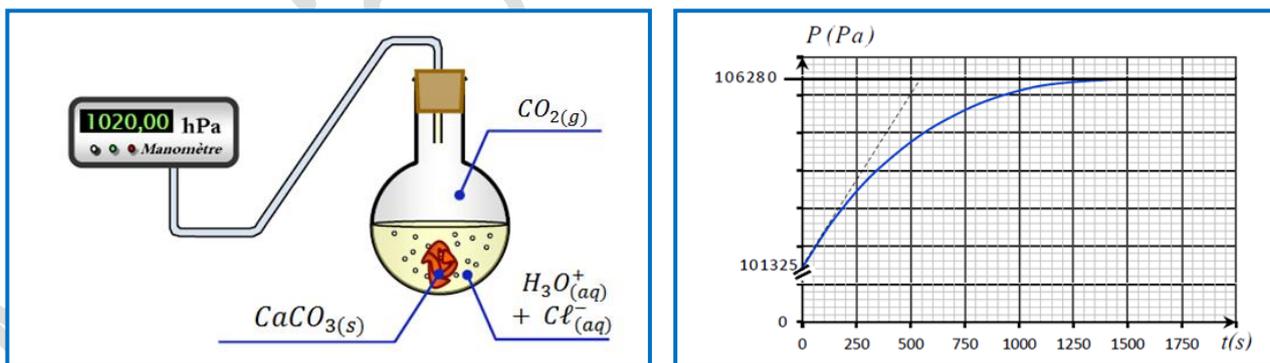
➤ Méthode chimique :

- ✓ Le *titrage (le dosage)* : Un titrage peut permettre le suivi de l'évolution de la quantité de matière d'une espèce au cours du temps, mais cette méthode présente quelques inconvénients :
- La réaction du titrage doit être rapide devant la transformation étudiée ;
- L'étude est effectuée en discontinu (de manière discrète) ;
- Il est nécessaire de travailler sur des quantités importantes.

1) Etude cinétique par suivi de pression.

Exercice n° ③ :

Dans un récipient de volume $V_0 = 1,2L$ qui contient $V_S = 200mL$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ on introduit $m_0 = 0,25g$ d'un échantillon solide qui contient $CaCO_{3(s)}$ et des impuretés,



Il se produit la réaction suivante :



On donne : $M(CaCO_{3(s)}) = 100g \cdot mol^{-1}$; $T = 298K$ et $R = 8,32J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. ($J \equiv Pa \cdot m^3$)

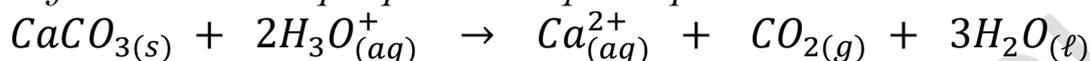
Suivi temporel d'une transformation chimique

2) Etude cinétique par suivi de volume.

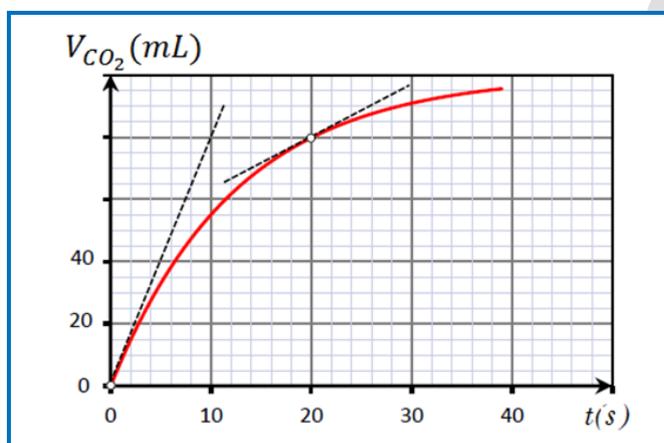
Exercice n° ④ :

On ajoute un volume $V = 100\text{mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c = 100\text{mmol/L}$, à une masse $m = 2,0\text{g}$ de carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$.

La transformation chimique qui a lieu a pour équation :



On mesure le volume $V(\text{CO}_2)$ du dioxyde de carbone dégagé par un dispositif adéquat sous une pression de 101300Pa et une température de 20°C . Le graphe suivant montre l'évolution de $V(\text{CO}_2)$ en fonction du temps :



- 1- Etablir le tableau d'avancement descriptif de la réaction.
- 2- Exprimer l'avancement x à un instant t en fonction du volume du dioxyde de carbone, la température T , la constante des gaz parfaits R et la pression P du gaz.
- 3- Déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction en fonction de $V(\text{CO}_2)$.
- 4- Calculer la vitesse volumique aux instants $t = 0\text{s}$ et $t = 20\text{s}$.
- 5- Déterminer le temps de demi-réaction. Justifier la réponse.

On donne : $R = 8,314\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$M(\text{CaCO}_3) = 100\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :

.....

.....

.....

.....

.....

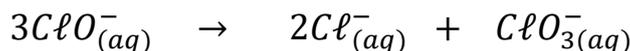
Suivi temporel d'une transformation chimique

3) Etude cinétique par suivi de conductivité ou de conductance.

a- Etude cinétique par suivi de conductivité :

Exercice n°(5) :

Sous une température supérieure à 350K l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(aq)}$ se décompose en $\text{Cl}^-_{(aq)}$ et $\text{ClO}^-_{3(aq)}$ suivant la réaction :



On dissout 2,235g de $\text{NaClO}_{(s)}$ dans $V = 0,1\text{L}$ d'eau distillé on obtient une solution de concentration C_0 .

- 1- Calculer C_0 .
- 2- Dresser le tableau d'avancement de la réaction.
- 3- Le suivi de la réaction se fait par la mesure de la conductivité ;

Suivi temporel d'une transformation chimique

b- Etude cinétique par suivi de conductance:

Exercice n°(6) :

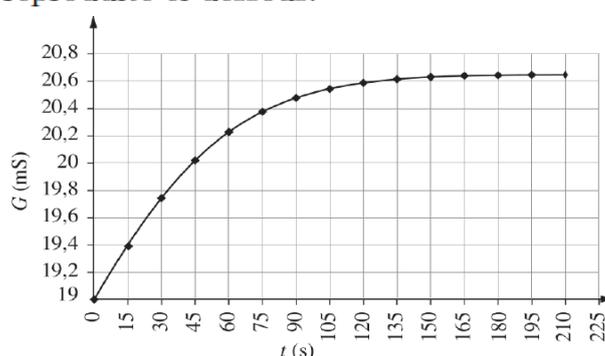
Dans cet exercice, on s'intéresse à la réaction d'oxydoréduction entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}(aq)$ et les ions iodure I^- en solution aqueuse.

Données : Couples oxydant / réducteur : $S_2O_8^{2-}(aq)/SO_4^{2-}(aq)$ et $I_2(aq)/I^-(aq)$

Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 40ml$ d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ($2K^+ + S_2O_8^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1}molL^{-1}$. À l'instant $t = 0 s$, on ajoute un volume $V_2 = 60mL$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de concentration $C_2 = 1,5 \times 10^{-1}mol/l$.

Un conductimètre, relié à un système d'acquisition de données, permet de suivre l'évolution de la conductance de la solution au cours du temps.

La courbe obtenue est reproduite ci-dessous.



1. Écrire les demi-équations électroniques pour chacun des deux couples qui interviennent dans cette réaction.
2. En déduire l'équation de la réaction entre les ions peroxydisulfate et les ions iodure.
3. En notant x l'avancement de la réaction à l'instant t , donner les expressions des concentrations des divers ions présents dans le mélange en fonction de x et du volume V de la solution. On négligera les ions H_3O^+ et HO^- très minoritaires devant les autres ions.
4. On rappelle que la conductance G d'une telle solution a pour expression :

$$G = k (\lambda_1[S_2O_8^{2-}] + \lambda_2[I^-] + \lambda_3[SO_4^{2-}] + \lambda_4[K^+])$$

Montrer que la relation entre la conductance G et l'avancement x de la réaction est de la forme : $G = \frac{1}{V} (A + Bx)$ où V est le volume total de la solution, constant pendant toute la durée de l'expérience.

Pour la suite de l'étude, on donne les valeurs des constantes (dans les conditions de l'expérience) : $A = 1.9mS/l$ et $B = 42mS.L/mol$.

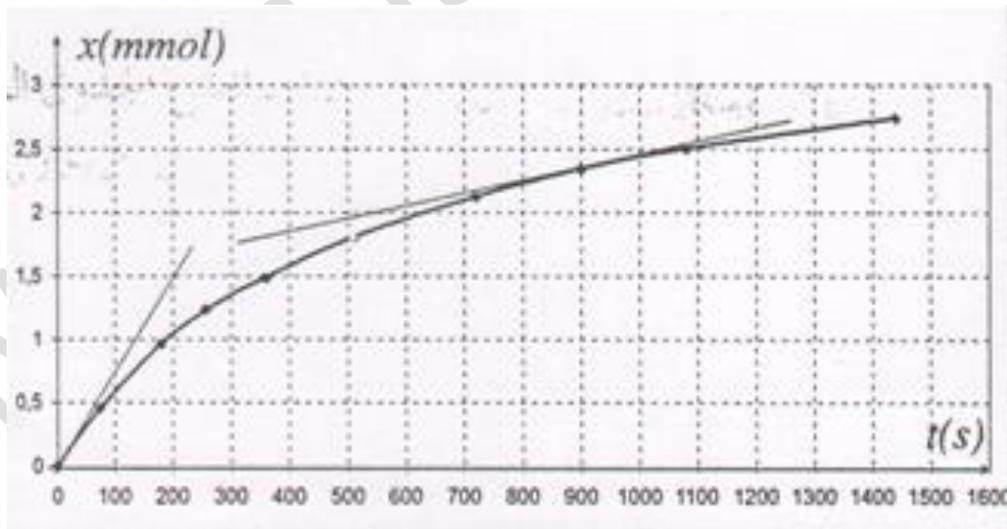
5. Définir la vitesse volumique de la réaction en fonction de l'avancement x . En déduire son expression en fonction de G .
6. À l'aide du graphique, déterminer la valeur de la vitesse volumique à la date $t = 1$ min.
7. Déterminer la valeur x_{max} de l'avancement maximum de cette réaction.
8. En utilisant le résultat de la question précédente, déterminer graphiquement l'instant à partir duquel on peut considérer que la réaction est finie.

Suivi temporel d'une transformation chimique

- 1-
- 1.1- La transformation mise en jeu dans le titrage est rapide et totale, Ecrire son équation. On donne les couples $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^- .
- 1.2- Dresser le tableau d'avancement associés au réaction de dosage.
- 1.3- Trouver la relation donnant la quantité de matière de diiode $n(I_2)$ apparu dans chaque bécher à l'instant t en fonction de la concentration de réactif titrant C et du volume versé à l'équivalence V_E , puis en déduire la quantité de matière de diiode $n_T(I_2)$ apparu dans le mélange réactionnel de volume 100mL à l'instant t
- 1.4- Compléter le tableau suivant :

$t(\text{s})$	0	60	160	270	360	510	720	900	1080	1440	1800
n_T (mmol)	0										

- 2-
- 2.1- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'ion iodure I^- et l'eau oxygénée H_2O_2 , sachant que les couples mise en jeu sont : I_2/I^- ; H_2O_2/H_2O .
- 2.2- Dresser le tableau d'avancement associé à cette réaction.
- 2.3- Déduire la relation entre $n_T(I_2)$ et l'avancement x de la réaction.
- 2.4- Le graphe ci-dessous représente la variation de l'avancement x en fonction de temps t :



- a- Calculer la vitesse volumique de la réaction aux instants $t_0 = 0\text{s}$ et $t_1 = 900\text{s}$.
- b- La réaction est totale, Trouver x_{max} .
- c- Déduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

