

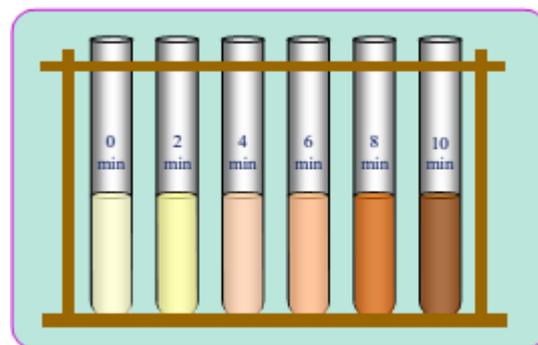
Leçon N°2 :

Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de la réaction

Introduction

Certaines réactions d'oxydoréduction sont des réactions lentes, comme la réaction entre l'ion iodure I^- et l'eau oxygénée H_2O_2 .

- Comment peut-on suivre une transformation chimique lente ?
- Comment peut-on déterminer sa vitesse de réaction ?



I. Suivi temporel d'une transformation chimique

La *cinétique chimique* est l'étude de l'évolution temporelle d'une réaction chimique. Son objectif est déterminé l'avancement de la réaction en fonction du temps $x = f(t)$, pour cela nous utilisons des techniques physiques et d'autres chimiques.

1. Les différentes techniques de suivi temporel d'une transformation

- ☞ **Techniques physiques** : Elles permettent de suivre la cinétique d'une transformation de façon continu, parmi ces techniques, on trouve :
 - ① La *conductimétrie* (liée à la concentration en ions) pour des espèces chimiques ioniques.
 - ② La *pression* (ou le *volume*) dans le cas des espèces gazeuses.
 - ③ La *mesure de pH* pour les réactions acido-basiques.

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.

- ☞ **Techniques chimiques** : Le dosage d'une espèce chimique au cours d'une réaction en des intervalles de temps déterminés.

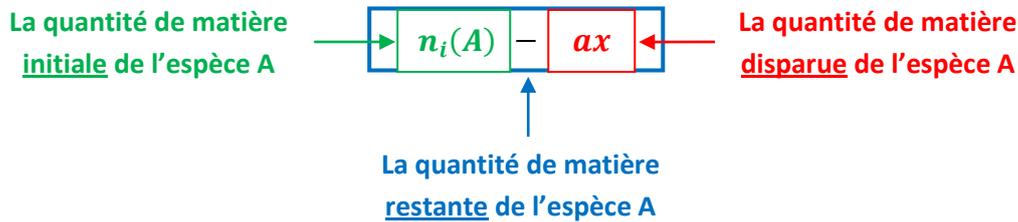
➤ Expressions de la quantité de matière :

En fonction de	En fonction de	En fonction de	En fonction de	La conductivité
—	—	—		$\sum \lambda$

2. Rappel : Tableau d'avancement et l'avancement d'une réaction

- Pour suivre l'évolution de la quantité de matière des espèces chimiques participant à la réaction chimique, on utilise l'*avancement de la réaction* x qui s'exprime en (mol) et qui représente la quantité de matière des réactifs disparus et la quantité de matière des produits formés selon les coefficients stœchiométriques.
- Pour suivre l'évolution de la réaction, on construit un tableau descriptif en utilisant l'avancement de la réaction qu'on appelle *tableau d'avancement de la réaction*.

Equation de réaction		$a A$	+	$b B$	\rightarrow	$c C$	+	$d D$
Etat du système	Avancement	Quantités de matière en (mol)						
Etat initial	0	$n_i(A)$		$n_i(B)$		0		0
Etat intermédiaire	x	$n_i(A) - ax$		$n_i(B) - bx$		cx		dx
l'état final	x_{max}	$n_i(A) - ax_{max}$		$n_i(B) - bx_{max}$		cx_{max}		dx_{max}



• Avancement maximal et le réactif limitant :

Pour déterminer le réactif limitant parmi les deux réactifs A et B :

① On suppose que **A** est le réactif limitant, c-à-d que sa quantité de matière restante est nulle :

$$n_i(A) - ax_{max} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad n_i(A) = ax_{max} \quad \Leftrightarrow \quad x_{max1} = \frac{n_i(A)}{a}$$

② On suppose que **B** est le réactif limitant, c-à-d que sa quantité de matière restante est nulle :

$$n_i(B) - bx_{max} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad n_i(B) = bx_{max} \quad \Leftrightarrow \quad x_{max2} = \frac{n_i(B)}{b}$$

③ On compare x_{max1} avec x_{max2} :

- Si $x_{max1} < x_{max2}$, alors le réactif limitant est **l'espèce A** et $x_{max} = x_{max1}$.
- Si $x_{max2} < x_{max1}$, alors le réactif limitant est **l'espèce B** et $x_{max} = x_{max2}$.

II. Vitesse volumique d'une réaction chimique

1. Définition

La vitesse volumique v d'une réaction est définie par la relation :

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

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. Détermination 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 :

- ① On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à instant t_i choisi.
- ② On calcule la valeur du rapport $\frac{dx}{dt}$, qui représente le coefficient directeur a de cette tangente :

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

- ③ On le divise par le volume V de la solution, on obtient alors la vitesse volumique $v(t_i)$.

Exemple :

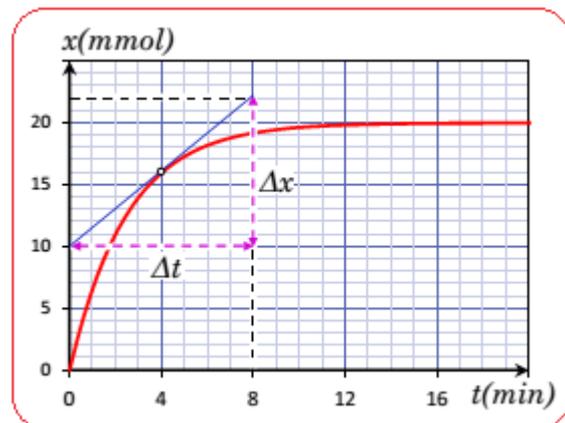
Calculer en unité $\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$, la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t = 4 \text{ min}$.

On donne le volume du mélange réactionnel est : $V = 100 \text{ mL}$.

Réponse :

On a :

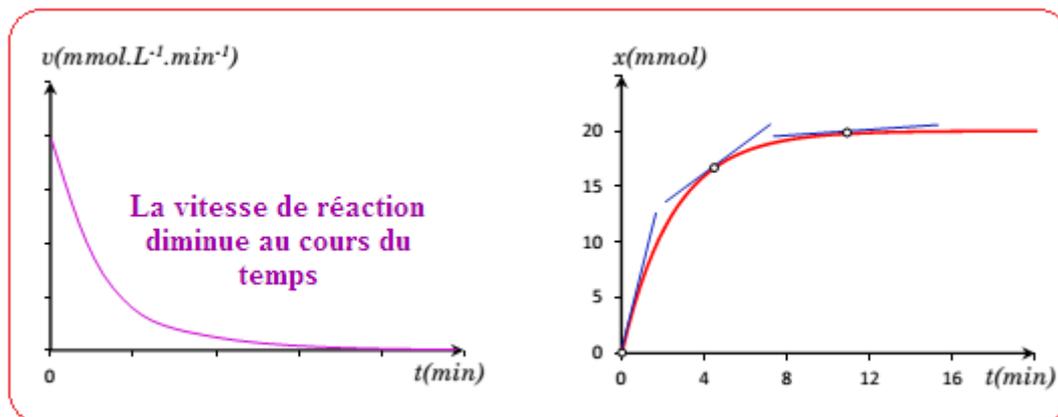
$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \approx \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$
$$v = \frac{1}{100 \times 10^{-3}} \times \frac{22 - 10}{8 - 0} = 15 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$



3. 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.



Remarque :

En effet, au cours de la transformation, les réactifs sont consommés et leur concentration dans le milieu diminue, nous avons vu précédemment que cela avait pour effet de ralentir la transformation.

III. Temps de demi – réaction $t_{1/2}$

1. Définition

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

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

Remarque :

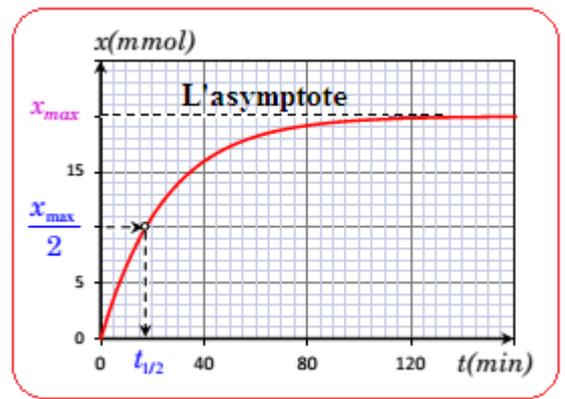
On ne considère jusqu'à maintenant que des *transformations totales*, l'avancement final x_f est alors égal à l'avancement maximal x_{max} imposé par le réactif limitant, on écrit alors :

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

2. Détermination 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 :

- ① On détermine x_{max} par le traçage d'une asymptote horizontale à la courbe $x = f(t)$.
- ② On détermine $x_{max}/2$ sur la courbe.
- ③ Le temps de demi – réaction $t_{1/2}$ représente l'abscisse de l'ordonnée $x_{max}/2$.



3. Intérêt de temps de demi-réaction

Le temps demi-réaction donne une indication sur *la vitesse moyenne* d'une transformation. Il va aussi nous permettre de *choisir la méthode à utiliser pour le suivi* d'une certaine transformation :

- 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, spectrophotomètre) 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.

IV. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique

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

On se propose d'étudier la vitesse de la réaction entre les *ions iodure* I^- et les ions *peroxodisulfate* $S_2O_8^{2-}$.
 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, et déduire ces concentrations molaires initiales dans le mélange.
3. On observe le mélange : il change de teinte passant de l'incolore au jaune de plus en plus foncé, puis au marron. Quelle la nature de réaction confirme cette observation ?
4. 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					
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0				
Intermédiaire	x				
Finale	x_{max}				

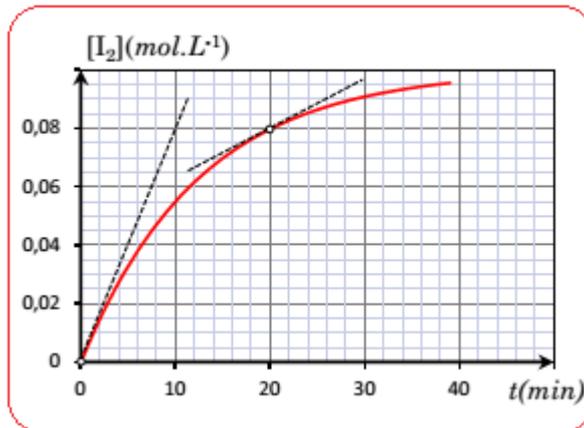
5. En utilisant le tableau d'avancement, montrer que :

$$x(t) = [I_2] \cdot V_T$$

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

7. 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 ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$).

- Pourquoi ajoute-t-on de l'eau froide au volume prélevé du mélange ?
- Quel est le rôle de l'empois d'amidon ?
- A partir des résultats expérimentaux, on a construit la courbe d'évolution ci-contre de la concentration $[I_2]$ en fonction du temps $t(\text{min})$.
 - Déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - Calculer la valeur de la vitesse volumique de réaction à $t = 0 \text{ min}$ et à $t = 20 \text{ min}$.

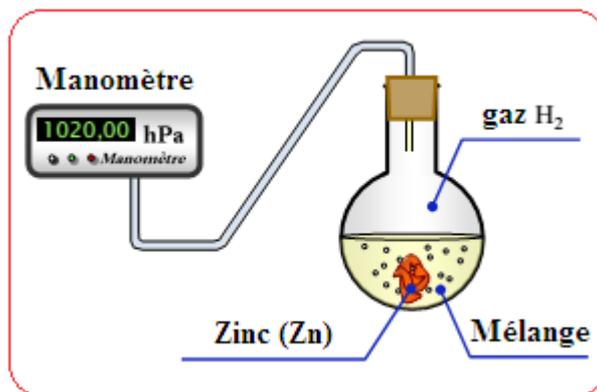


2. Suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la mesure de la pression d'un gaz

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 : $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$
 - L'équation d'état d'un gaz parfait : $PV = nRT$, 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)
- Calculer $n_i(H_3O^+)$ la quantité de matière initiale des ions oxonium et $n_i(Zn)$ la quantité de matière initiale de zinc.
 - Compléter le tableau d'avancement de cette transformation. Déterminer le réactif limitant et x_{max} .

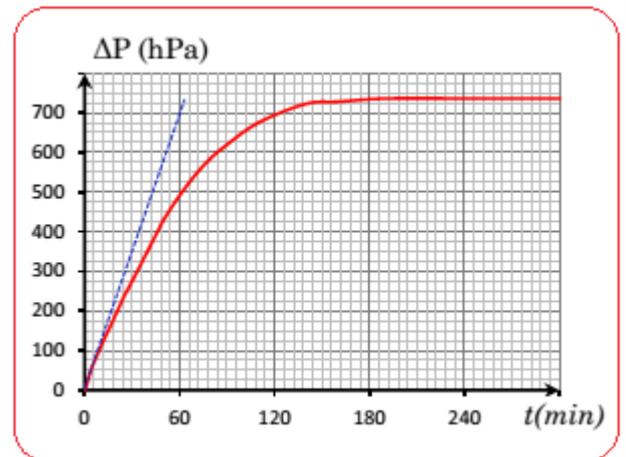
L'équation de la réaction		$Zn_{(s)} + 2 H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)} + 2 H_2O_{(l)}$				
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)				
Initiale	0					
Intermédiaire	x					
Finale	x_{max}					

- 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 mesurée à l'instant 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 :

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

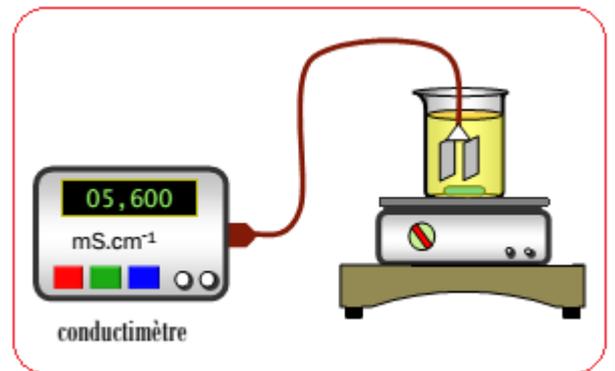
5. Cette expérience nous a permis de tracer la courbe dans la figure ci-contre qui représente la variation ΔP de la pression à l'intérieur du ballon en fonction du temps t .
- Déterminer graphiquement, la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - Calculer la valeur de la vitesse volumique de réaction à l'instant $t = 0 \text{ min}$.



3. Suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la mesure de la conductimétrie

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

À 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.



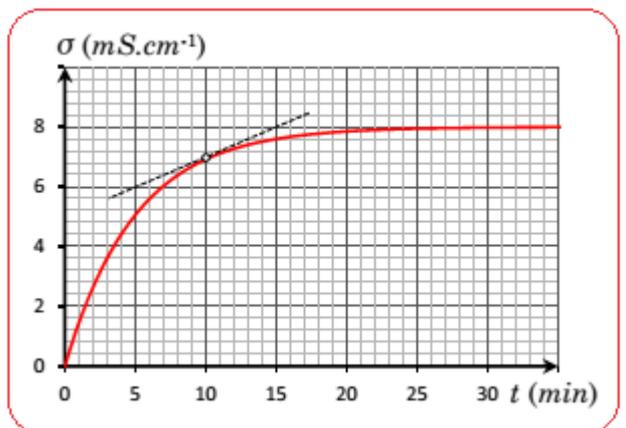
La réaction qui a lieu au cours de la transformation étudiée a pour équation :



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

Données :

- La masse molaire de RCl : $M(RCl) = 92.6 \text{ g.mol}^{-1}$
 - La masse volumique de $R - Cl$: $\rho_{RCl} = 0.85 \text{ g.cm}^{-3}$
 - Le volume du mélange réactionnel est : $V_T = 50 \text{ mL}$
 - La conductivité d'une solution : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$
- Calculer la quantité de matière $n_i(RCl)$ initiale de RCl
 - Compléter le tableau d'avancement suivant et déduire l'avancement maximal x_{max}

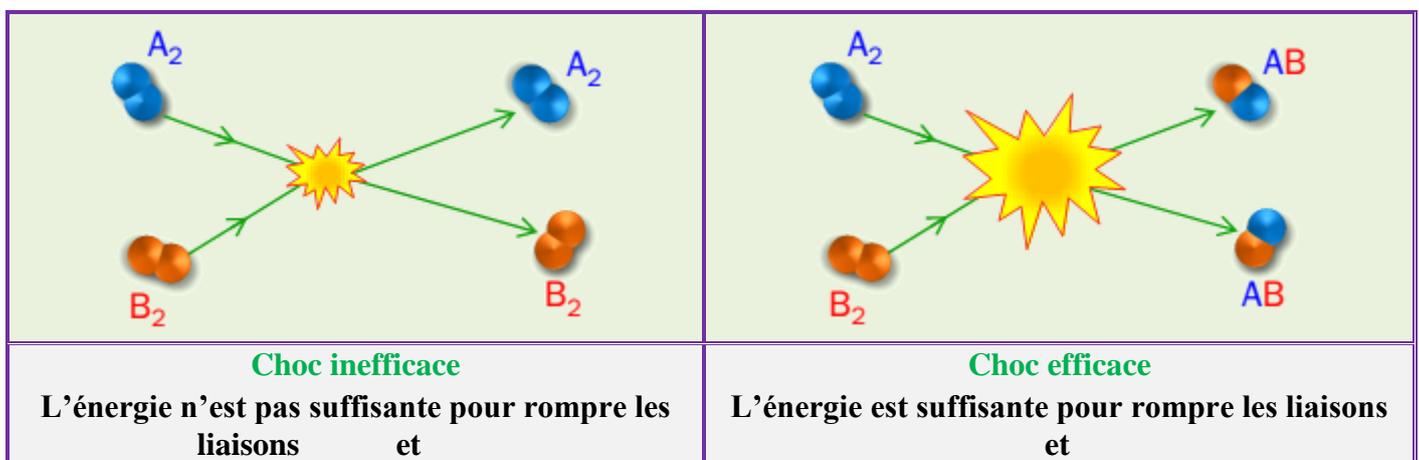


L'équation de la réaction		$R - Cl + 2H_2O \rightarrow ROH + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$			
L'état	L'avancement	Les quantités de matière en (mol)			
Initiale	0				
Intermédiaire	x				
Finale	x_{max}				

3. Soit : $\sigma(t)$ la conductivité du mélange à un instant t , et σ_{∞} 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 , et les conductivités molaires ioniques σ_1 et σ_2 .
4. Déduire l'expression suivante :
- $$x(t) \quad \text{---} \quad \sigma(t)$$
5. Expliquer l'augmentation de la conductivité σ au cours de temps.
6. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
7. Calculer la vitesse volumique de la réaction à l'instant t en min^{-1} .

V. 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 :



VI. Vitesse de réaction et facteurs cinétiques

Plus la fréquence de chocs est grande, plus il y aura une forte probabilité de chocs efficaces, plus la vitesse de la réaction sera grande.

1. Influence de la température

L'élévation de la température accroît l'agitation thermique, elle augmente alors la fréquence des chocs et aussi leur efficacité puisque les entités ont plus de vitesse donc plus d'énergie.

☞ La vitesse d'une transformation augmente avec la température du mélange réactionnel.

2. Influence de la concentration initiale des réactifs

On comprend aussi facilement que plus la concentration molaire initiale des réactifs est grande (il y a plus de matière par unité de volume), plus la fréquence des chocs est importante.

☞ La vitesse d'une transformation est d'autant plus grande que la concentration molaire des réactifs est grande.