

Suivi temporel d'une transformation chimique-Vitesse de la réaction.

I-Techniques du suivi temporel d'une transformation:

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 conductimétrie.
- La mesure de la pression.
- La pH-métrie.

II-Suivi temporel d'une transformation:

1) Méthode du dosage:

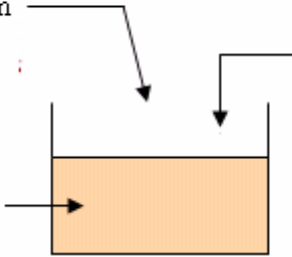
a)Expérience:

On réalise le mélange suivant:

Un volume $V_1=100\text{cm}^3$ d'une Solution d'iodure de potassium (K^++I^-) de concentration: $C_1=0,4\text{mol/L}$

Un volume $V_2=100\text{cm}^3$ d'une Solution de peroxodisulfate de potassium ($2\text{K}^++\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de concentration: $C_2=0,036\text{mol/L}$

Le mélange prend une couleur brune due à la formation du diiode I_2 .

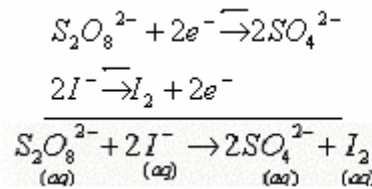


Pendant cette transformation il se forme lentement le diiode de couleur brune

Sachant que es deux couples mis en jeux sont $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- .

Déterminer l'équation de la réaction :

Equation de la réaction :



C'est une réaction lente.

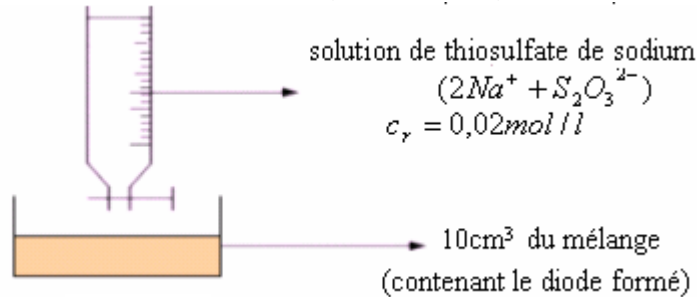
Les ions iodures I^- sont lentement oxydés par les ions peroxodisulfate ce qui entraine la formation progressive du diiode I_2 .

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,

Puis on dose le diiode I_2 formé par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $C_r= 0,02\text{mol/L}$.

Dosage:

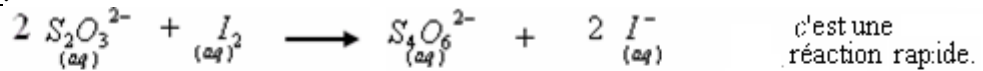


solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) $c_r = 0,02\text{mol/l}$

10cm^3 du mélange (contenant le diiode formé)

Les deux couples mis en jeux durant le dosage sont I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Equation de la réaction du dosage:



à l'équivalence: $\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{n(\text{I}_2)}{1}$

Soit v_r le volume de la solution de thiosulfate de sodium ajoutée à l'équivalence.

donc: $n_{(\text{I}_2)} = \frac{c_r \times v_r}{2}$

Tableau des mesures:

t(s)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
n (I_2) _t m.mol	0	0,5	1,0	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3

b) Exploitation:

Tableau d'avancement:

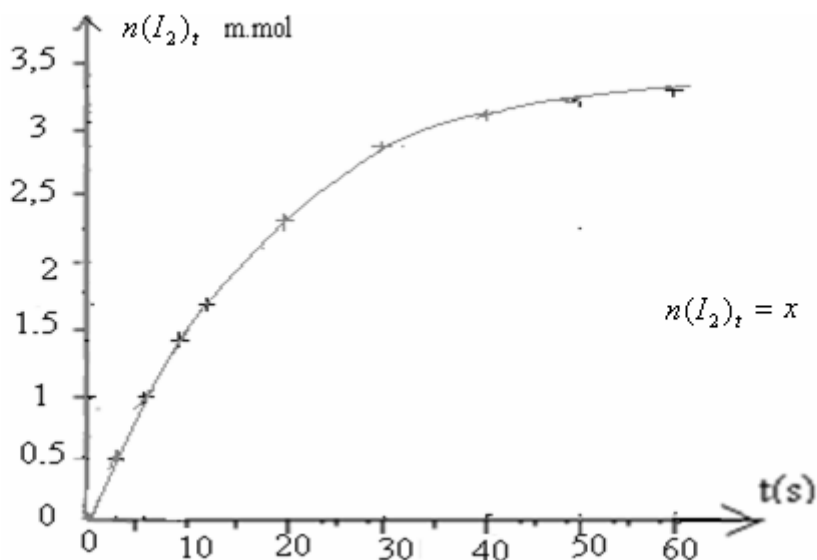
Equation de la réaction		$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2S_2O_4^{2-} + I_2$			
états	avancement	Quantité de matière (en mol)			
Etat initial	0	$c_2 \times V_2$	$c_1 \times V_1$	0	0
Etat de transformation	x	$c_2 \times V_2 - x$	$c_1 \times V_1 - 2x$	2x	x

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.

Représentation de la variation $n(I_2)$ en fonction du temps:



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.

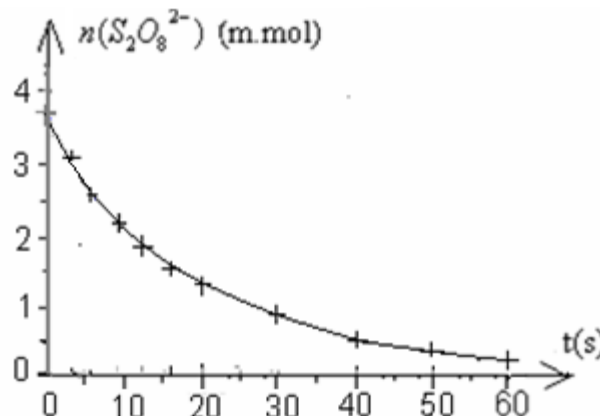
Exemple : $n(S_2O_8^{2-}) = c_2 \times V_2 - x$ $c_2 = 0,036 \text{ mol/L}$ et $V_2 = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L}$ avec :

$$c_2 \times V_2 = 0,1 \text{ L} \times 0,036 \text{ mol/L} = 0,0036 \text{ mol} = 3,6 \text{ m.mol} \quad \text{donc:} \quad n(S_2O_8^{2-}) = 3,6 - x$$

Tableau des mesures:

t(s)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
x(m.mol)	0	0,5	1	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3
$n(S_2O_8^{2-})$ (m.mol)	3,6	3,1	2,6	2,2	1,9	1,5	1,3	0,8	0,5	0,4	0,3

Représentation de la variation $n(S_2O_8^{2-})$ en fonction du temps:

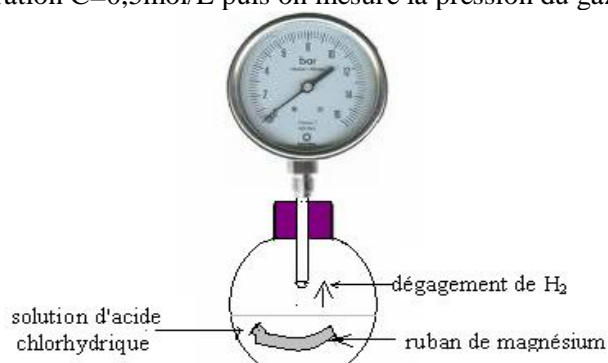


Le tracé décroissant montre que la quantité de $S_2O_8^{2-}$ diminue en fonction du temps.

2) Méthode de mesure de la pression:

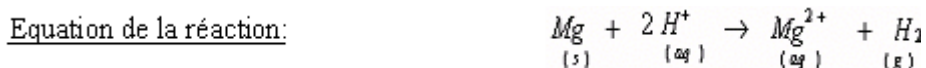
a) Expérience:

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



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.

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



b) Exploitation:

La masse molaire du magnésium: $M_{(Mg)} = 24,3 \text{ g/mol}$

-La quantité de matière initiale du magnésium : $n_o(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{0,02 \text{ g}}{24,3 \text{ g/mol}} = 0,82 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,82 \text{ m.mol}$

-La quantité de matière initiale des ions H^+ : $n_o(H^+) = c \times V = 0,5 \text{ mol/L} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 25 \times 10^{-3} \text{ mol} = 25 \text{ m.mol}$

Tableau d'avancement:

Equation de la réaction		$Mg + 2 H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$			
états	avancement	quantité de matière (en m.mol)			
Etat initial	0	0,82	25	0	0
Etat de transformation	x	0,82-x	25-2x	x	x
Etat final	x_{max}	0,82- x_{max}	25-2 x_{max}	x_{max}	x_{max}

Or la réaction continue jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium, Mg est le réactif limitant.

$$0,82 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = 0,82 \text{ m.mol}$$

D'après le tableau d'avancement à un instant t : $n(H_2)=x$ état de transformation
à état final $n(H_2)_f=x_{max}$

Or la pression est liée à la quantité de matière du l'hydrogène gazeux résultant de la réaction par la relation :

$$P_{(H_2)} V = n_{(H_2)} . R T \Rightarrow P_{(H_2)} = \frac{n_{(H_2)} \times R.T}{V} \quad (1)$$

À l'instant t=0 la pression dans le ballon est égale à la pression atmosphérique.

À un instant t la pression dans le ballon (indiquée par le manomètre) est : $P = P_{atm} + P_{(H_2)}$ $P_{(H_2)} = P - P_{atm} \Rightarrow$

Donc à un instant t la relation (1) devient : $P - P_{atm} = \frac{x \times R.T}{V}$ (a)

Et à la fin de la réaction elle devient : $P - P_{atm} = \frac{x_{max} \times R.T}{V}$ (b)

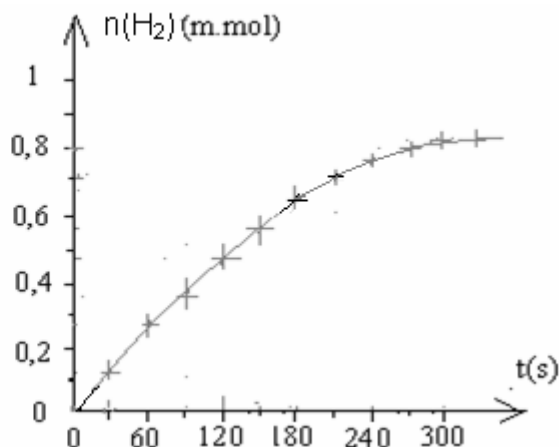
En divisant (a) par (b) on obtient : $x = \frac{P - P_{atm}}{P_{max} - P_{atm}} \times x_{max}$ avec: $x=n(H_2)$

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(m.mol)	0	0,12	0,24	0,36	0,48	0,56	0,68	0,70	0,76	0,80	0,82	0,82

On a : $P_{atm}=1013\text{hPa}$ et $P_{max}=1093\text{hPa}$

Représentation de la variation de $n(H_2)$ en fonction du temps:

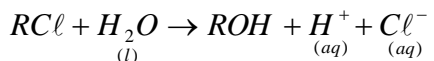


3) Méthode de mesure de la conductance:

a)Expérience:

On introduit dans un bécher un peu d'eau et d'éthanol et on ajoute au mélange 1 cm^3 de 2-chloro 2-méthyle propane de formule semi-développée : $(CH_3)_3 - C - Cl$ 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:



La formation des ions H^+ et Cl^- 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.

Tableau des mesures:

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

b) Exploitation:

La masse volumique du 2-chloro 2-méthyle propane est: $\rho = 0,85 g/cm^3$

Sa quantité de matière initiale est : $n_o = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,85 g/cm^3 \times 1cm^3}{92,5 g/mol} \approx 9,2 \times 10^{-3} mol$

Tableau d'avancement:

Equation de la réaction		$RCl + H_2O \rightarrow ROH + H^+ + Cl^-$				
états	avancement	quantité de matière (en mol)				
Etat initial	0	n_o	par excès	0	0	0
Etat de transformation	x	$n_o - x$	par excès	x	x	x
Etat final	x_{max}	$n_o - x_{max}$	par excès	x_{max}	x_{max}	x_{max}

H_2O étant utilisée en excès, RCl est le réactif limitant. $\Rightarrow n_o - x_{max} = 0$ donc : $x_{max} = n_o$

La conductivité de la solution est :

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

on a: $\sigma = (\lambda_{(H^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \frac{x}{V} \Rightarrow [H^+] = [Cl^-] = \frac{x}{V}$

Donc:

$$\begin{cases} \sigma_{(t)} = (\lambda_{(H^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \times \frac{x}{V} & (1) \\ \sigma_{max} = (\lambda_{(H^+)} + \lambda_{(Cl^-)}) \times \frac{x_{max}}{V} & (2) \end{cases}$$

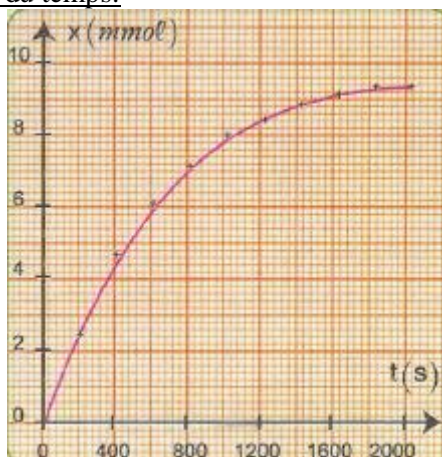
$x = \frac{\sigma_{(t)}}{\sigma_{max}} \times x_{max}$ En divisant (1) par (2) on obtient:

D'après les résultats du tableau : $\sigma_{max} = 1,955 .S.m^{-1}$ donc: $x = \frac{\sigma \times 9,2 \times 10^{-3}}{1,955}$

On complète le remplissage du tableau des mesures précédent :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
$\sigma(S/m)$	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955
x (mmol)	0	2,3	4,6	5,98	6,9	7,82	8,32	8,64	8,96	9,20	9,20

Représentation de la variation de X en fonction du temps:



III-Vitesse de la réaction - Temps de demi réaction :

1) Vitesse de la réaction :

a) 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:

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

v : vitesse volumique de la réaction, en : $(mol./m^3.s)$ dans le S.I.

elle peut être exprimé en : $(mol./L.min)$ ou en : $(mol./L.s)....$

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

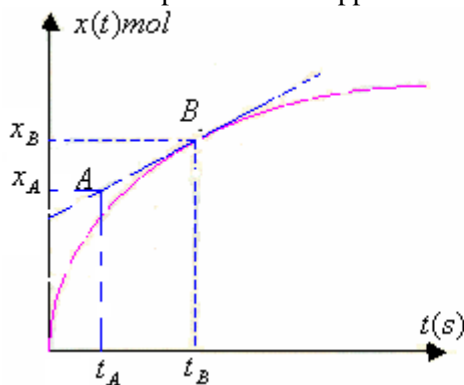
V : volume total de la solution

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

b) 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.

se détermine en choisissant deux points A et B appartenant à cette droite de la manière suivante : α Le coefficient directeur



$$\alpha = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

$$\text{on a : } \frac{dx}{dt} = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

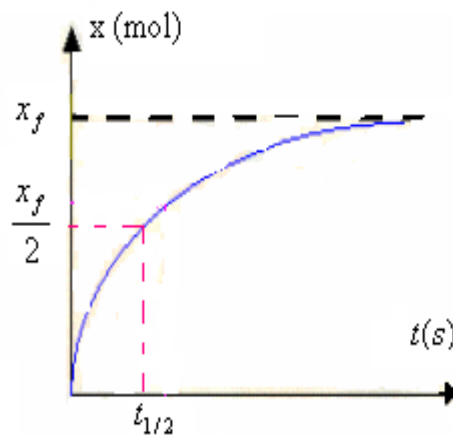
$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$$

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{(x_B - x_A)}{(t_B - t_A)}$$

2) Temps de demi-réaction 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. $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$



Si la réaction est totale $x_f = x_{max}$ dans ce cas: $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

3) 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.