

# Cours N°C2 : Suivi temporel d'une transformation chimique

## - vitesse de réaction

**Introduction :** La surveillance en continu des réactions chimiques est indispensable pour assurer la sécurité de l'installation et la qualité des produits obtenus.

- Comment assurer le contrôle d'une réaction chimique ?
- Comment définir la vitesse d'une réaction chimique ?



### I. Techniques du suivi temporel d'une transformation chimique :

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 :

- Les méthodes physiques : la conductimétrie – La pH-métrie – La mesure de la pression – La mesure du volume ..
- Les méthodes chimiques : sont basées sur le dosage.

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

### II. La vitesse volumique d'une réaction :

#### 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 :

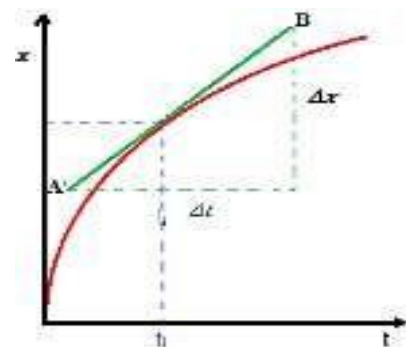
.....

$$\left\{ \begin{array}{l} v : \text{.....} \\ V : \text{.....}; \\ \frac{dx}{dt} : \text{.....} \end{array} \right.$$

**Remarque :** La vitesse de réaction est alors exprimée en  $(\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$  ou en  $(\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$

#### 2. Détermination de la vitesse volumique de réaction :

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



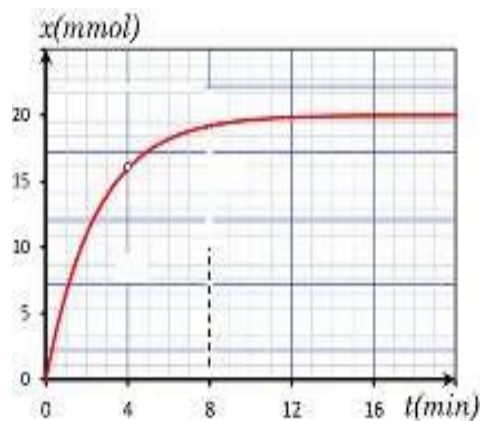
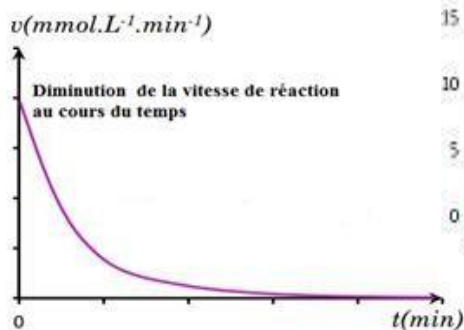
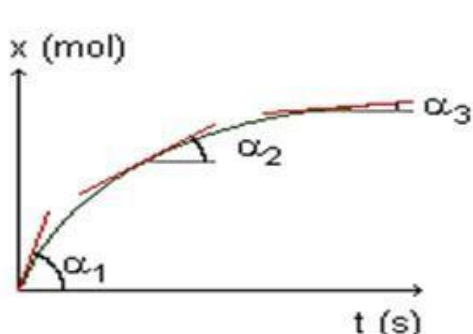
#### ❖ Application 1 :

Calculer en  $\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t = 4 \text{ min}$  dans la figure ci-contre. **On donne :** le volume de la solution est :  $V = 100 \text{ mL}$

**Réponse :**

.....

#### 3. Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps :



## Observation :

## Interprétation :

**Remarque :** il y a des cas, que la vitesse de réaction ne diminue pas, **Exemple :** Dans les réactions exothermiques;

## III. Temps de demi-réaction :

### 1. Définition :

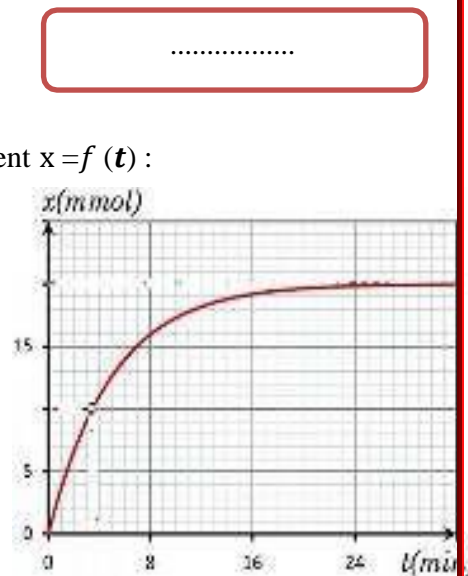
**Remarque :** Dans le cas d'une réaction totale : on a : ... .. ;

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

**Application 2 :** Déterminer le temps de demi-réaction dans la figure ci-contre.



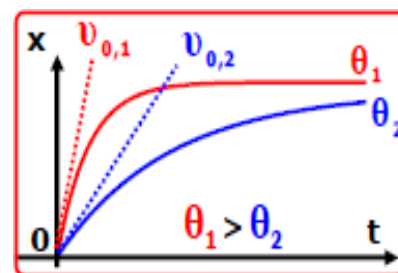
### Remarques:

- 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  $t_f = 10 t_{1/2}$ ).

## IV. Facteurs influant sur la vitesse volumique de réaction :

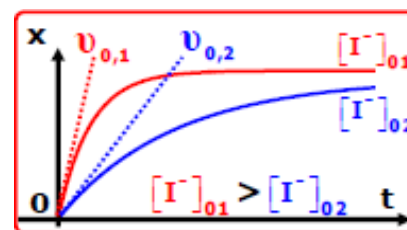
### 1. La température :

Une augmentation de la température ( $\theta_1 > \theta_2$ ) a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction ( $v_1 > v_2$ ), sans changer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .



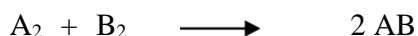
### 2. la concentration initiale des réactifs :

Une augmentation de la concentration initiale des réactifs ( $[I^-]_1 > [I^-]_2$ ) a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction ( $v_1 > v_2$ ), sans changer la valeur de l'avancement final  $x_f$ .



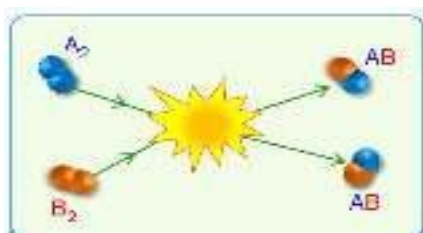
### 3. Interprétation microscopique :

On considère deux entités  $A_2$  et  $B_2$ , les multiples chocs entre ces entités sont à l'origine de leur transformation en molécule  $AB$  :

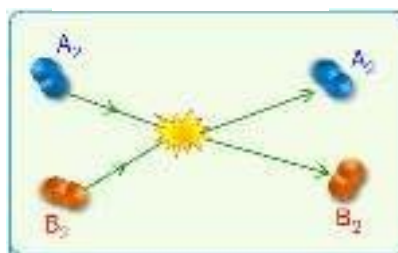


Pour qu'un choc soit efficace, c'est-à-dire pour qu'il y ait apparition de molécule A-B, il faut casser la liaison A-A et la liaison B-B pour former la liaison A-B. la cassure des liaisons nécessite un apport d'énergie.

choc efficace



choc non efficace



## V. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique :

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

A l'instant  $t = 0$  s, on mélange dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 50,0 \text{ mL}$  d'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène), de concentration  $C_1 = 0,056 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec un volume  $V_2 = 50,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{I}^-_{(\text{aq})}$ ), de concentration en soluté apporté  $C = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , ainsi que  $1 \text{ mL}$  d'acide sulfurique de concentration  $[\text{H}^+_{(\text{aq})}] = 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . On répartit le mélange réactionnel dans 10 béchers, à raison d'un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  par bécher.

1- Ecrire l'équation bilan de la réaction étudiée (1), sachant que les couples mis en jeu est :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

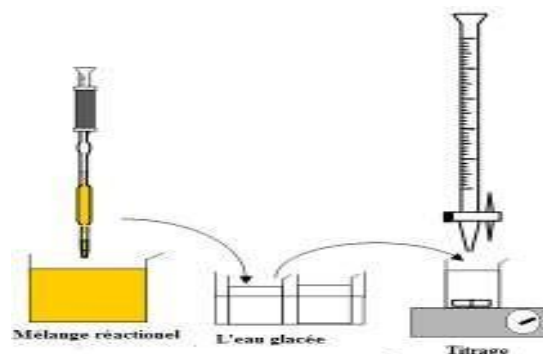
.....

.....

.....

A l'instant de date  $t = 60 \text{ s}$ , on ajoute rapidement de l'eau glacée dans le premier bécher et on dose le **diode formé** à l'aide d'une **solution aqueuse de thiosulfate de potassium** ( $2\text{K}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration en soluté apporté  $C = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon (qui colore en bleu une solution contenant du diode).

Soit  $V_E$  le volume de thiosulfate versé pour atteindre l'équivalence. On renouvelle l'opération successivement sur le deuxième puis sur le troisième bécher, etc. les résultats sont donnés au tableau ci-dessous



t(s)	0	60	160	270	360	510	720	900	1080	1440	1800
$V_E(\text{mL})$	0	2,2	4,8	6,5	7,5	9,0	10,5	11,6	12,3	13,5	14,0

2- La transformation mise en jeu dans le titrage est rapide, totale, Ecrire son équation. (transformation (2) de technique on donne les couples  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ )

.....

.....

.....

2- Pourquoi ajoute-t-on de l'eau glacée rapidement à l'instant  $t$  dans chaque bécher ?

.....

.....

3- A partir de l'équation de la réaction de titrage (2), écrire la relation donnant la quantité de matière de diiode  $n(\text{I}_2)$  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  $n(\text{I}_2)$  apparu dans le mélange réactionnel à l'instant  $t$

.....

.....

.....

5-Dresser le tableau d'avancement de la réaction correspond à la transformation étudiée (1) et déterminer l'expression de la quantité de matière  $n(I_2)$  du diiode formée à l'instant  $t$  en fonction de l'avancement  $x$ .

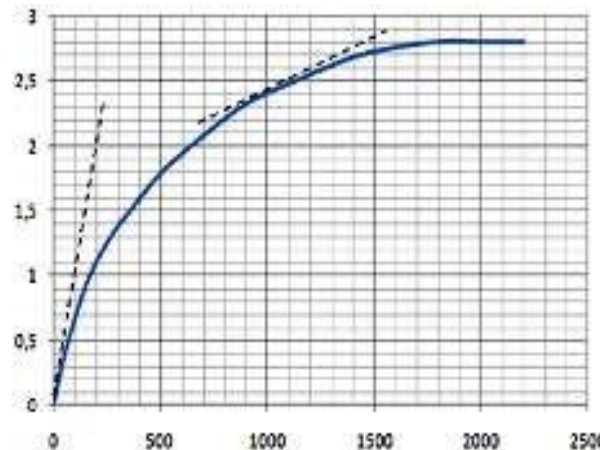
Equation de la réaction		.....					
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)					
Etat initial	$x = 0$	.....	.....		.....	.....	.....
Etat intermédiaire	$x$	.....	.....		.....	.....	.....
Etat final	$x_{max}$	.....	.....		.....	.....	.....

5- Préciser la relation entre l'avancement de la réaction (1) à chaque instant et la quantité de matière de diiode formé, et compléter le tableau

$t(s)$	0	60	160	270	360	510	720	900	1080	1440	1800
$x(mol)$	.....	.....	.....	....	.....	....	.....	.....	.....	.....	.....

6- A l'aide des résultats expérimentaux et d'un tableur on obtient le graphe  $x = f(t)$  ci-contre

-Déterminer graphiquement la vitesse volumique de réaction à l'instant  $t=0$  et  $t=1000s$ ,



7- Comment varie la vitesse au cours du temps lors de cette transformation chimique ? Donner une interprétation de cette variation.

8- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  :

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

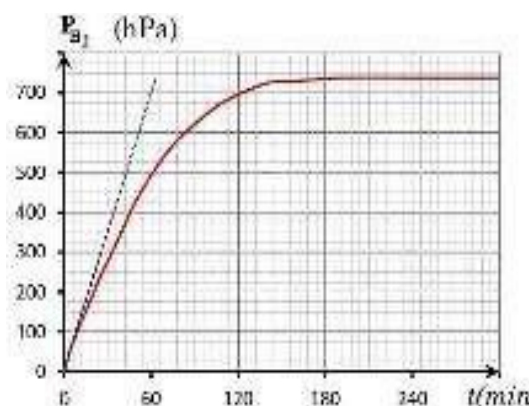
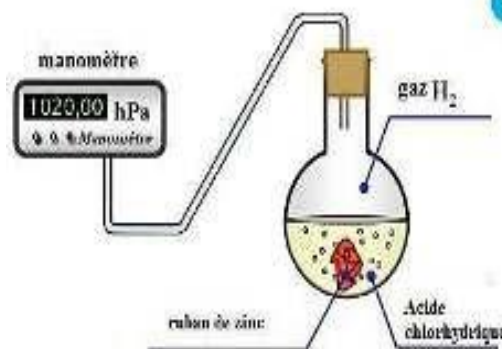
**Activité 2 :** Pour étudier la cinétique de la réaction de l'acide chlorhydrique avec le zinc. On introduit dans un ballon de volume constant  $V$ , la masse  $m = 0,5 \text{ g}$  de zinc en poudre  $\text{Zn}_{(s)}$  et on y verse à l'instant  $t_0 = 0$ , le volume  $V_A = 75 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C_A = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On mesure à chaque instant  $t$  la pression  $P$  à l'intérieur du ballon à l'aide d'un capteur de pression.

La courbe ci-contre la variation de la pression de  $\text{H}_2$  en fonction de temps.

### Données :

- On considère que tous les gaz sont parfaits.
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ (SI)}$
- Toutes les mesures ont été prises à  $20^\circ\text{C}$ .
- On rappelle l'équation d'état des gaz parfaits :  $P.V = n.R.T$
- La masse molaire atomique du zinc :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Les couples interviennent sont :  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  ;  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$



### 1. Ecrire l'équation bilan de la réaction étudiée.

.....

.....

.....

### 2. Citer d'autres techniques qui peuvent utiliser pour suivre l'évolution de cette réaction étudiée.

.....

.....

.....

### 3. Calculer la quantité de matière initiale des réactifs : $n_i(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})$ et $n_i(\text{Zn}_{(s)})$ .

.....

.....

### 4. Complétez le tableau d'avancement suivant.

Equation de la réaction		.....					
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)					
Etat initial	$x = 0$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Etat intermédiaire	$x$	.....	.....	.....	.....	.....	.....
Etat final	$x_{\text{max}}$	.....	.....	.....	.....	.....	.....

### 5. Déterminer l'avancement maximal $x_{\text{max}}$ de la réaction et en déduire le réactif limitant.

.....

.....

.....

.....

6. En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, et en se basant sur le tableau d'avancement précédent, trouver l'expression de l'avancement  $x(t)$  de la réaction à l'instant  $t$  en fonction de  $R$ ,  $T$ ,  $V$  et  $P(H_2)$ .

.....

.....

.....

7.Montrer que l'avancement de la réaction s'écrit : 
$$x(t) = \frac{x_{max}}{P(H_2)_{max}} P(H_2)$$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

8. Trouver que à l'instant  $t_{1/2}$ ,on a : 
$$P(H_2)_{t_{1/2}} = \frac{P(H_2)_{max}}{2}$$
 , et en déduire la valeur de  $t_{1/2}$

.....

.....

.....

.....

9.Vérifier que la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t_0=0$  est :  $v_0=1,58. 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .\text{min}^{-1}$ .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

10. Sachant que la vitesse volumique à l'instant  $t_1 = 60 \text{ min}$ , est :  $v_1=1,58. 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .\text{min}^{-1}$ . D'après les résultats obtenus, dans la question 9. Expliquer pourquoi la vitesse diminue au cours de la réaction.

.....

.....

.....



### 3. Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par la conductimétrie :

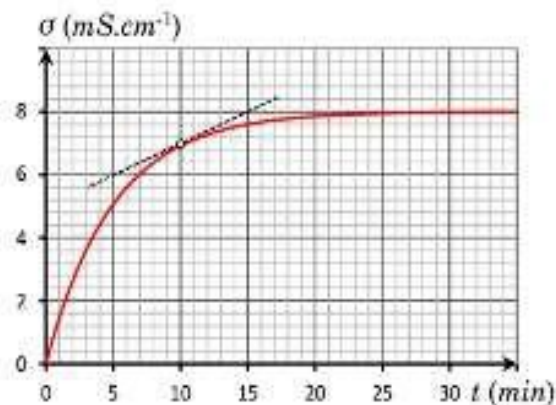
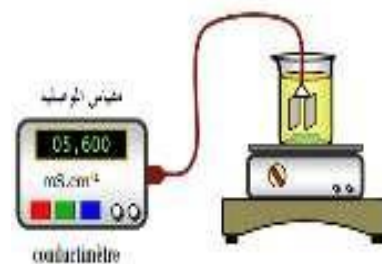
**Activité 3 :** On se propose d'étudier, par conductimétrie, la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane qui est noté RCl. Le mélange réactionnel initial est réalisé en versant un volume  $V_{RCl} = 1\text{ mL}$  de 2 chloro-2-méthylpropane(RCl) dans un mélange eau – acétone. L'eau présente est en très large excès. À température  $40^\circ\text{C}$ , on plonge dans le bécher contenant le mélange eau - acétone une cellule conductimétrie préalablement étalonnée. On déclenche le chronomètre à l'instant où on ajoute le 2-chloro-2-méthylpropane(RCl) dans le mélange et on mesure la conductivité  $\sigma$  de la solution à différentes dates. La réaction qui a lieu au cours de la transformation étudiée a pour équation est :



La courbe ci-contre la variation de la conductivité  $\sigma$  de la solution en fonction de temps.

#### Données :

- La masse molaire de RCl :  $M(\text{RCl}) = 92,6 \text{ g.mol}^{-1}$
- La masse volumique de RCl est :  $\rho_{\text{RCl}} = 0,85 \text{ g.cm}^{-3}$
- Le volume du mélange est :  $V = 50 \text{ mL}$
- La conductivité d'une solution :  $\sigma(t) = \sum \lambda_x [x_i]$



1. Vérifier que la quantité de matière initiale de RCl :  $n_i(\text{RCl}) = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

2. Complétez le tableau d'avancement suivant.

Equation de la réaction		.....				
Etat du système	avancement	Quantité de matière (mol)				
Etat initial	$x = 0$	.....	.....	.....	.....	.....
Etat intermédiaire	$x$	.....	.....	.....	.....	.....
Etat final	$x_{\text{max}}$	.....	.....	.....	.....	.....

3. Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  de la réaction et en déduire le réactif limitant.

4. Donner l'expression de la conductivité  $\sigma(t)$  du mélange à la date  $t$  en fonction de l'avancement de la réaction  $x(t)$ , du volume  $V$  du mélange et des conductivités molaires ioniques des ions  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  et  $\lambda_{\text{Cl}^-}$ .

5. Expliquer l'augmentation de la conductivité au cours de temps.

.....

.....

6. Montrer que l'avancement de la réaction s'écrit :  $x(t) = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma(t)$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7. Calculer la composition de système chimique à l'instant  $t = 7$  min.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

8. Trouver que à l'instant  $t_{1/2}$ , on a :  $\sigma_{t_{1/2}} = \frac{\sigma_{max}}{2}$ , et en déduire la valeur de  $t_{1/2}$

.....

.....

.....

.....

9. Vérifier que la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t = 10$  min est :  $v = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

.....

.....

.....

.....

.....

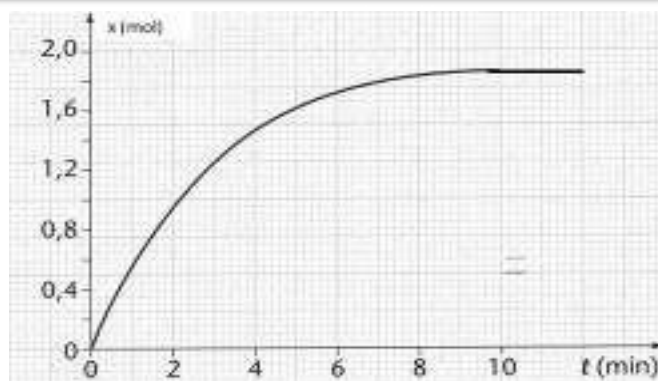
.....

10. En gardant les concentrations initiales des réactifs et on diminue la température à  $20^\circ\text{C}$ , Tracer sur la figure précédente la nouvelle évolution de  $\sigma(t) = f(t)$ .



## Série N°C2 : Suivi temporel d'une transformation chimique

**Exercice 1 :** La courbe ci-dessous représente les variations de l'avancement  $x$  d'une transformation chimique se produisant en solution aqueuse, en fonction du temps. Le volume  $V=1,0L$  du mélange réactionnel est constant.



1. Quel est l'avancement final de cette réaction ?
2. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et le déterminer.
3. Calculer  $v_0$  la vitesse de réaction à l'instant de date  $t_0 = 0$  min et  $v_1$  celle à l'instant de date  $t_1 = 5$  min. Comparer  $v_0$  et  $v_1$ .
4. Dessiner en vert l'allure de la courbe si l'évolution s'effectuait à une température plus importante. Expliquer.
5. Dessiner en bleu l'allure de la courbe si l'évolution s'effectuait dans un grand volume d'eau. Expliquer.

**Exercice 2 :** Lors de l'étude de la réaction totale des ions iodures  $I^-$  avec les ions peroxosulfates  $S_2O_8^{2-}$ , on a obtenu le graphe de la quantité de matière de  $I^-$  en fonction du temps :

L'équation de la réaction chimique est :



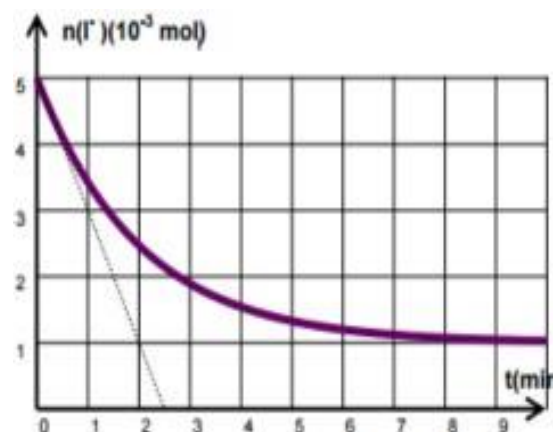
1-Dresser le tableau d'avancement de la réaction correspond à la transformation étudiée

2-Définir la vitesse d'une réaction chimique. Donner son expression en fonction de  $n(I^-)$ .

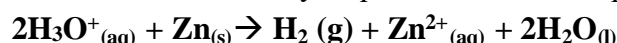
3- Déterminer graphiquement sa valeur à la date  $t=0$ . Que peut-on dire de la valeur de la vitesse à cette date ?

4- Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ . Trouver sa valeur graphiquement

**Donnée :** Volume de mélange réactionnel  $V_s = 20mL$



**Exercice 3 :** On fait réagir une solution d'acide chlorhydrique sur le Zinc. L'équation bilan de la réaction est :



Au temps  $t = 0$ , on introduit une masse  $m = 0,981g$  de poudre de zinc dans un flacon contenant  $V_A = 80mL$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_A = 0,5mol.L^{-1}$ . On recueille le gaz dihydrogène formé au cours du temps et on mesure son volume  $V$ .

1-On donne la masse molaire de Zinc  $M = 65,4g.mol^{-1}$

a- Calculer la quantité de matière initiale de chaque réactif. .

b- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

c- Calculer la valeur de l'avancement maximal  $x_{max}$  de la réaction, déduire le réactif limitant.

2- Donner la quantité de matière de  $Zn^{2+}$  si le volume de dihydrogène dégagé est  $V = 0,103 L$ .

On donne le volume molaire  $V_m = 24L/mol$

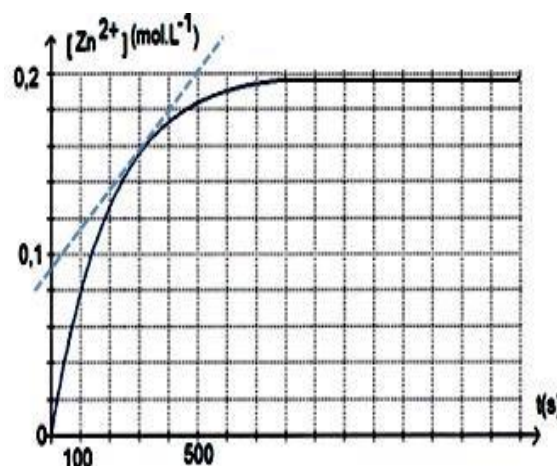
3- L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer la courbe ci-contre, représentant la concentration de  $Zn^{2+}$  en fonction du temps.

a- Vérifier que la réaction est totale.

b- Déterminer, à l'instant  $t=100s$ , la concentration en ion  $Zn^{2+}$  dans le mélange réactionnel et la masse de zinc restant.

4- Déterminer la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t=300s$ .

5- Définir le temps de demi-réaction et déterminer sa valeur.



6- On refait la même expérience dans les mêmes conditions mais à  $C_A = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'acide chlorhydrique, tracer, en justifiant, sur la même courbe précédente, l'allure de la courbe obtenue dans ce cas.

**Exercice 4 :** On verse dans un bêcher un volume  $V = 2.10^{-4} \text{ m}^3$  d'une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{HO}^-_{\text{aq}}$ ) de concentration  $C_B = 10 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , et on lui ajoute à l'instant  $t_0$  pris comme origine des dates, la quantité de matière  $n_E$  de méthanoate d'éthyle égale à la quantité de matière  $n_B$  d'hydroxyde de sodium dans la solution  $S_B$  à l'origine des dates. (On suppose que le volume du mélange reste constant  $V = 2.10^{-4} \text{ m}^3$ ).

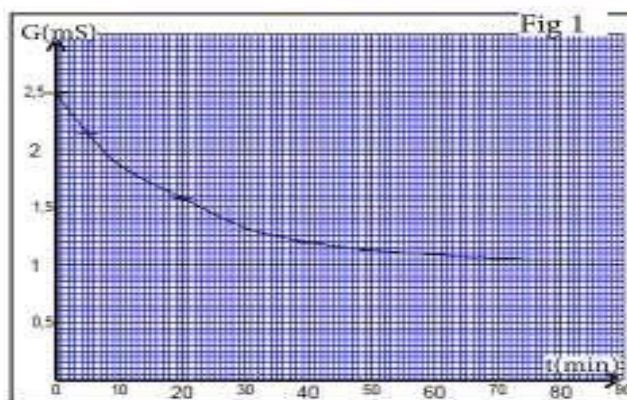
L'étude expérimentale a permis de tracer la courbe représentant les variations de la conductance  $G$  en fonction du temps (figure 1)

**Données :** - Toutes les mesures ont été prises à  $25^\circ\text{C}$ .

- On exprime la conductance  $G$  à l'instant  $t$  par la relation :  $G = K \cdot \sum \lambda_i \cdot [X_i]$ , avec  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'ion  $X_i$  et  $[X_i]$  sa concentration dans la solution et  $K$  la constante de la cellule conductimétrique, sa valeur  $K = 0,01 \text{ m}$ .

- Le tableau suivant donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions présents dans le milieu réactionnel :

ion	$\text{Na}^+_{\text{aq}}$	$\text{HO}^-_{\text{aq}}$	$\text{HCO}_2^-_{\text{aq}}$
$\lambda \text{ (S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	$5,01 \cdot 10^{-3}$	$19,9 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$



On modélise la transformation étudiée par l'équation chimique suivante



1-1- Donner le bilan des ions présents dans le mélange à l'instant  $t$ .

1-2- Dresser le tableau d'avancement de cette transformation chimique.

1-3- Montrer que la conductance  $G$  dans le milieu réactionnel vérifie la relation :  $G = -0,72x + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ (S)}$

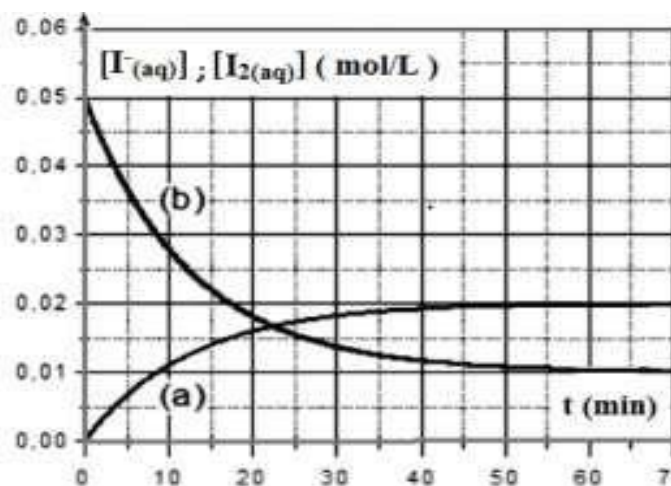
1-4- Interpréter la diminution de la conductance pendant la réaction.

1-5- Trouver le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**Exercice 5** On étudie l'évolution au cours du temps de la réaction d'oxydation des ions iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  par le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (eau oxygénée) en milieu acide. L'équation chimique qui symbolise la réaction associée à la transformation chimique étudiée est :



À la date  $t = 0$ , on mélange un volume  $V_1 = 100 \text{ mL}$  d'une solution ( $S_1$ ) d'eau oxygénée de concentration molaire  $C_1$  avec un volume  $V_2 = 100 \text{ mL}$  d'une solution ( $S_2$ ) d'iodure de potassium ( $\text{KI}$ ) de concentration molaire  $C_2$  et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le suivi temporel de cette transformation chimique a permis de tracer, sur le graphe ci-dessous, les courbes représentant les variations de la molarité des ions iodure  $\text{I}^-$  et celle des molécules de diiode  $\text{I}_2$  en fonction du temps



1. Associer, en le justifiant, chacune des courbes (a) et (b) à la grandeur qu'elle représente.
2. L'ion iodure  $\text{I}^-_{(\text{aq})}$  est-il le réactif limitant ? Justifier la réponse.
3. En exploitant le graphe, trouver la concentration initiale  $[\text{I}^-]_0$  et finale  $[\text{I}^-]_f$  dans le mélange.
4. Calculer la concentration initiale  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$  de l'eau oxygénée dans le mélange.
5. Déterminer graphiquement la valeur de vitesse volumique à l'instant  $t = 10 \text{ min}$ .

- \*\*\*\*\*CORRECTION\*\*\*\*\*

**Prof : NIDAL NACEIRI MRABTI**