

Leçon N°2.2: Suivi temporel d'une transformation - Vitesse de réaction

I Techniques de 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 chimique :

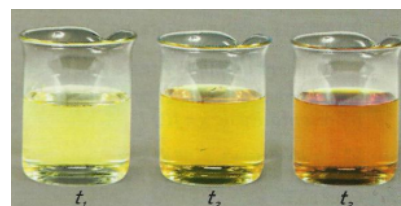
- Le dosage. - La conductimétrie. - La mesure de la pression. - La pH-métrie.

II suivi temporel d'une transformation :

II.1 Le Dosage :

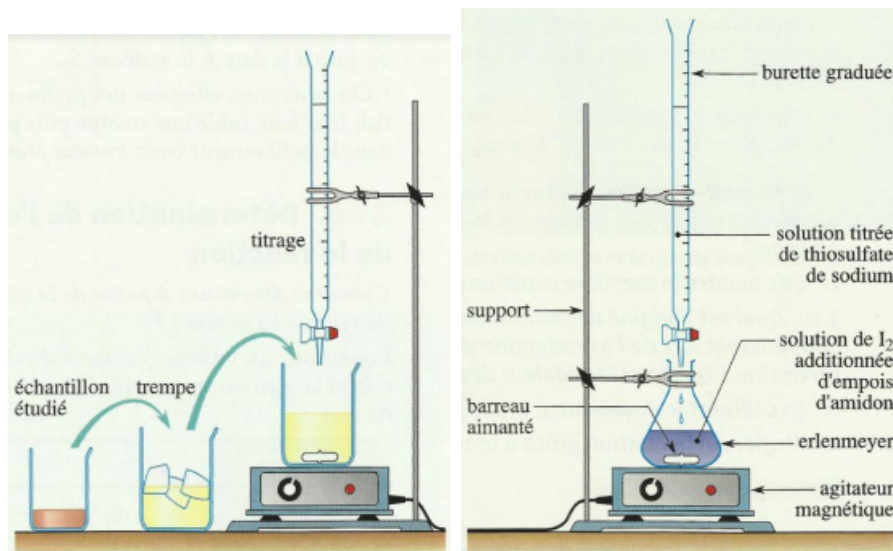
II.1.1 Expérience :

Dans un bécher, verser 50 mL d'une solution incolore de peroxodisulfate de potassium, $(2K_{(aq)}^+ + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$, à $0,10 mol.L^{-1}$ puis 50 mL d'une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, $(K_{(aq)}^+ + I_{(aq)}^-)$, à $0,50 mol.L^{-1}$



II.1.2 Exploitation :

- L'apparition progressive de la coloration jaune, caractéristique des molécules $I_{2(aq)}$, montre que ces molécules sont formées par une réaction lente entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- .
- Les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- selon une réaction d'équation:
$$2I_{(aq)}^- + S_2O_8^{2-}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)} \quad (1)$$
- Cette réaction n'étant pas trop rapide, elle peut être suivie en dosant le diiode formé.
- On peut également utiliser la spectrophotométrie puisque la réaction met en jeu une seule espèce colorée, le diiode.
- Les ions iodures I^- sont lentement oxydés par les ions peroxodisulfate ce qui entraîne 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 $10 cm^3$ du mélange réactionnel et on le trempe dans l'eau froide pour arrêter la réaction, Puis on dose le diiode I_2 formé par une solution de thiosulfate de sodium $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ de concentration $C_r = 0,02 mol/L$.



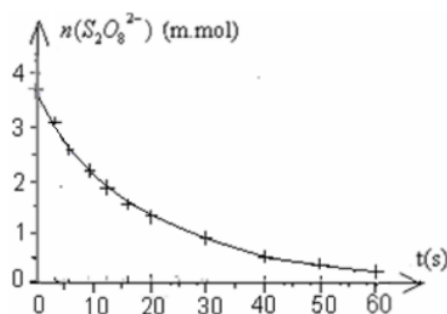
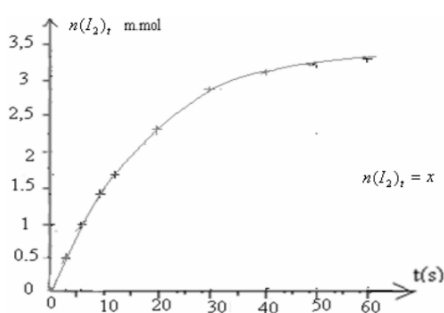
- Les deux couples mis en jeu durant le dosage sont : I_2/I^- ET $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.
- Equation de la réaction du dosage: $2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$ c'est une réaction rapide
- à l'équivalence : $\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{n(I_2)}{1}$
- Soit v_r le volume de la solution de thiosulfate de sodium ajoutée à l'équivalence. $n(I_2) = \frac{C_r \cdot V_r}{2}$
- Tableau des mesures:

t(s)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n(I_2 \text{ mmol})$	0	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8	3.1	3.2	3.3

- 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	$C_2 \cdot V_2$	$C_1 \cdot V_1$	0	0
Etat de transformation	x	$C_2 \cdot V_2 - x$	$C_1 \cdot V_1 - 2x$	$2x$	x
Etat final	x_{max}	$C_2 \cdot V_2 - x_{max}$	$C_1 \cdot V_1 - 2x_{max}$	$2x_{max}$	x_{max}

- D'après le tableau d'avancement, la quantité du diiode formée à un instant t est égale à $x \cdot n(I_2)_t = x$. Donc le dosage nous permet de suivre l'évolution de la formation du diiode en fonction du temps et de déterminer l'avancement.



- 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 : $n(S_2O_8^{2-}) = C_2 \cdot V_2 - x$ avec $C_2 = 0.036 \text{ mol/L}$ et $V_2 = 100 \text{ ml}$ donc $n(S_2O_8^{2-}) = 3.6 - x$

t(s)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$x \text{ (mmol)}$	0	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8	3.1	3.2	3.3
$n(S_2O_8^{2-} \text{ mmol})$	3.6	3.1	2.6	2.2	1.9	1.5	1.3	0.8	0.5	0.4	0.3

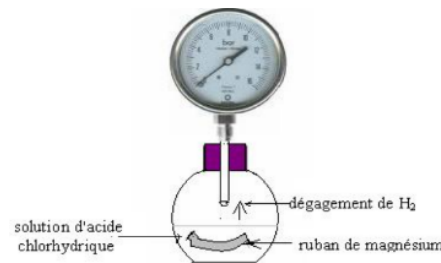
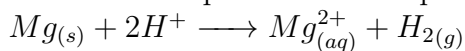
Le tracé décroissant montre que la quantité de $S_2O_8^{2-}$ diminue en fonction du temps.

III Méthode de mesure de la pression :

III.1 Expérience:

On introduit un ruban de magnésium de masse $m = 0,02g$ dans ballon contenant un volume $V = 50cm^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C = 0,5mol/L$ 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



III.2 Exploitation:

- La quantité de matière initiale du magnésium : $n_0(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{0.02g}{24.3g/mol} = 0.82mmol$
- La quantité de matière initiale des ions H^+ : $n_0(H^+)_{(aq)} = c.v = 0.5mol/L \cdot 50 \cdot 10^{-3}mol = 25mmol$
- Tableau d'avancement

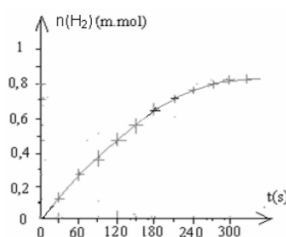
Equation de la réaction		$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$			
états	avancement	quantité de Matière en mol			
Etat initial	0	0.82	25	0	0
Etat de transformation	x	$0.82 - x$	$25 - 2x$	x	x
Etat final	x_{max}	$0.82 - x_{max}$	$25 - 2x_{max}$	x_{max}	x_{max}

- Or la réaction continue jusqu'à la disparition totale du ruban de magnésium, Mg est le réactif limitant. $x_{max} = 0.82mmol$
- D'après le tableau d'avancement à un instant t(état de transformation) $n(H_2)$ et à état final $n(H_2)=x_{max}$
- la pression est liée à la quantité de matière du l'hydrogène gazeux résultant de la réaction par la relation

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

- 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 : $P = P_{atm} + P_{(H_2)}$ donc $P_{(H_2)} = P - P_{atm}$
 - Donc à un instant t la relation (1) devient : $P_{(H_2)} = P_t - P_{atm} = \frac{x \cdot R \cdot T}{V}$ (1')
 - Et à la fin de la réaction elle devient : $P_{(H_2)} = P_{max} - P_{atm} = \frac{x_{max} \cdot R \cdot T}{V}$ (1'')
- En divisant (1') par (1'') on obtient ($x = n(H_2)$):

$$x = \frac{P_t - P_{atm}}{P_{x_{max}} - P_{atm}}$$



- Tableau des mesures: ($P_{atm} = 1013hPa$ et $P_{max} = 1093hPa$)

t(s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330
P(hPa)	1013	1025	1036	1048	1060	1068	1097	1081	1087	1091	1093	1093
x(mmol)	0	0.12	0.24	0.36	0.48	0.56	0.68	0.7	0.76	0.8	0.82	0.82

IV Méthode de mesure de la conductance :

IV.1 Expérience :

On introduit dans un bécher un peu d'eau et d'éthanol et on ajoute au mélange 1cm^3 de 2-chloro 2-méthyle propane de formule semi-développée : $(\text{CH}_3) - \text{C} - \text{Cl}$ qu'on notera simplement $\text{R} - \text{Cl}$.

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: $\text{R} - \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

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.

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

IV.2 Exploitation:

- la quantité de matière initiale avec $\rho(\text{R} - \text{Cl}) = 0.85\text{g/cm}^3$ et $M(\text{R} - \text{Cl}) = 92.5\text{g/mol}$

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{0.85\text{g/cm}^3 \cdot 1\text{cm}^3}{92.5\text{g/mol}} \approx 9.210^{-3}\text{mol}$$

- Tableau d'avancement

Equation de la réaction		$\text{R} - \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R} - \text{OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$				
états	avancement	quantité de Matière en mol				
Etat initial	0	n_0	par excès	0	0	0
Etat de transformation	x	$n_0 - x$	par excès	x	x	x
Etat final	x_{\max}	$n_0 - x_{\max}$	par excès	x_{\max}	x_{\max}	x_{\max}

H_2O étant utilisée en excès , RCl est le réactif limitant . $x_{\max} = n_0$

- La conductivité de la solution est :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-]$$

On a : $\sigma = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot \frac{x}{V}$ et $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{x}{V}$ Donc :

$$\sigma_t = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot \frac{x}{V} \quad (1)$$

$$\sigma_{\max} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot \frac{x_{\max}}{V} \quad (2)$$

- En divisant (1) par (2) on obtient: $x = \frac{\sigma_t}{\sigma_{\max}} \cdot x_{\max}$
- Tableau des mesures: ($\sigma_{\max} = 1.955\text{Sm}^{-1}$ et $x = \frac{\sigma_t \cdot 9.210^{-3}}{1.955}$)

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200
$\sigma(S/m)$	0	0.489	0.977	1.270	1.466	1.661	1.759	1.856	1.905	1.955	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	9.20

V Vitesse de la réaction - Temps demi réaction :

V.1 Vitesse de la réaction

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:

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

v : vitesse volumique de la réaction en ($\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$).

$\frac{dx}{dt}$: dérivée de l'avancement en (mol/s)

V : volume totale de la solution.

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

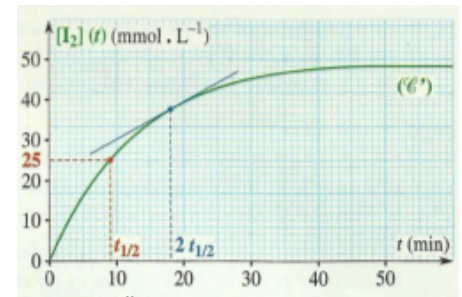
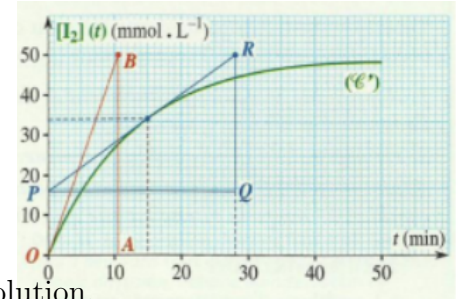
Détermination graphique de la vitesse de la réaction:

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.

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

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

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$



Temps de demi-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: $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

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.

++bonus++

Quand la température croît, le nombre des chocs intermoléculaires par unité de temps et de volume et leur efficacité augmentent.

C'est pourquoi la vitesse d'évolution d'un système chimique croît avec la température.

-Caractère aléatoire des chocs :

- Les chocs ont lieu au hasard des déplacements des différentes entités: ils sont aléatoires”.
- Il arrive donc que des chocs efficaces se déroulent entre des molécules de produits, provoquant leurs transformations en molécules de réactifs: la réaction directe et la réaction inverse se déroulent alors simultanément dans le système.
- La vitesse de la réaction inverse augmente avec la concentration de ses réactifs, c'est-à-dire avec celle des produits de la réaction directe: lorsque la vitesse de la réaction directe et celle de la réaction inverse sont égales, la composition du système n'évolue plus.