

## 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 :

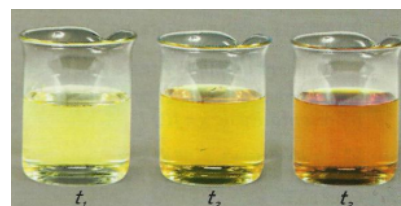
- Le dosage. - La conductimétrie. - La mesure de la pression. - La pH-métrie.

### II suivi temporel d'une transformation :

#### II.1 Le Dosage :

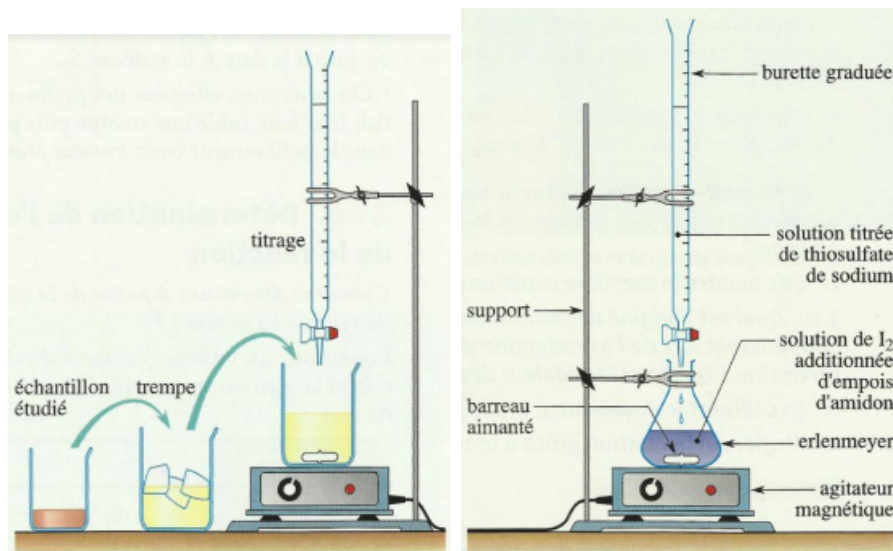
##### II.1.1 Expérience :

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  $C_r = 0,02 mol/L$ .



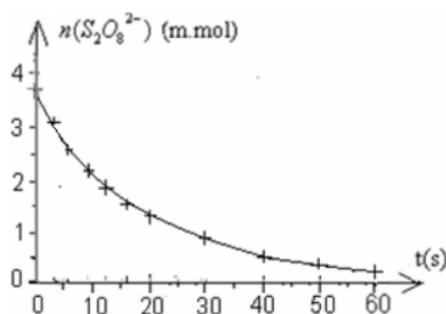
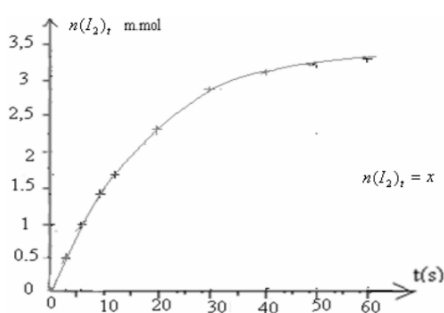
- Les deux couples mis en jeu durant le dosage sont :  $I_2/I^-$  ET  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ .
- Equation de la réaction du dosage:  $2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$  c'est une réaction rapide
- à l'équivalence :  $\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{n(I_2)}{1}$
- Soit  $v_r$ 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

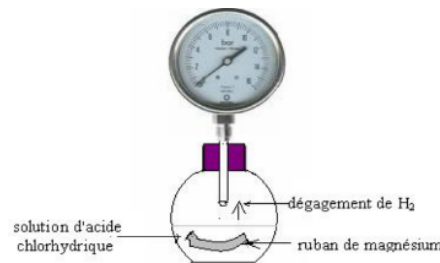
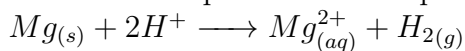
Le tracé décroissant montre que la quantité de  $S_2O_8^{2-}$  diminue en fonction du temps.

### 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

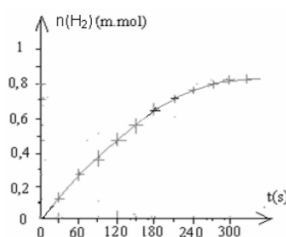
Equation de la réaction		$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2$			
états	avancement	quantité de Matière en mol			
Etat initial	0	0.82	25	0	0
Etat de transformation	$x$	$0.82 - x$	$25 - 2x$	$x$	$x$
Etat final	$x_{max}$	$0.82 - x_{max}$	$25 - 2x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

- 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  $1\text{cm}^3$  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  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  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	$x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

$\text{H}_2\text{O}$  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  $(mol/m^3.s)$ .

$\frac{dx}{dt}$  : 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.