

## I – Suivi temporel de la transformation chimique :

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

A cette **fin**, des **méthodes physiques** et **chimiques** sont adoptées :

**Les méthodes physiques** sont utilisées lorsque certaines **grandes physiques mesurables** dans un **milieu réactionnel** sont liées à la **concentration** de certaines des **espèces chimiques** présentes dans ce milieu, notamment : **Conductimétrie** - **pH-métrie** - **mesure de volume ou de pression** - **Spectrophotométrie**. Ces méthodes se caractérisent par un **enregistrement continu** de l'**évolution** de la **quantité de matière** ou de la **concentration** dans le **temps**, et un **temps très courte et non parasites** pour le **milieu réactionnel**.

Il existe des **méthodes chimiques** telles que l'**étalonnage**. Ces méthodes ne permettent pas d'**enregistrer en continu l'évolution** de la **quantité de matière** ou de la **concentration** d'un **réactif** ou d'un **produit** dans le **temps**.

## II – Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique :

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

#### 1-1- Étude cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure :

On verse, dans un **bécher**, un **volume** de **solution d'eau oxygénée**  $H_2O_2(aq)$  (incolore) de **concentration**  $C = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$  et quelques gouttes d'**acide sulfurique concentré**, puis on ajoute un **volume** de **solution d'iodure de potassium** ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ ) (incolore) de **concentration**  $C' = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$ .



Après **agitation**, on remarque que le **mélange** prend **progressivement** une **couleur jaune** (A), puis **marron** (B) pour devenir après **quelques minutes** plus **foncé** (C).

a- Quel est l'**espèce chimique** responsable de la **couleur observée** ?

La **couleur observée** caractérise  $I_2(aq)$ , et on explique l'**augmentation** de l'**intensité de la couleur** par l'**augmentation** de la **concentration de  $I_2(aq)$** .

b- Déterminer les **couples oxydant/réducteur** intervenants dans **cette réaction**.

Les **deux couples** sont :  $H_2O_2(aq) / H_2O(l)$  et  $I_2(aq) / I^-_{(aq)}$  .

c- Écrire l'**équation** de **cette réaction**.

Pour le **premier couple** :  $H_2O_2(aq) + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$

Pour le **deuxième couple** :  $2I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_2(aq) + 2e^-$

L'**équation bilan** :  $H_2O_2(aq) + 2I^-_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow I_2(aq) + 2H_2O(l)$

d- Quel est l'**espèce chimique** dissoute peut être dosée ?

On peut **doser**  $I_2(aq)$  à un **instant donné**.

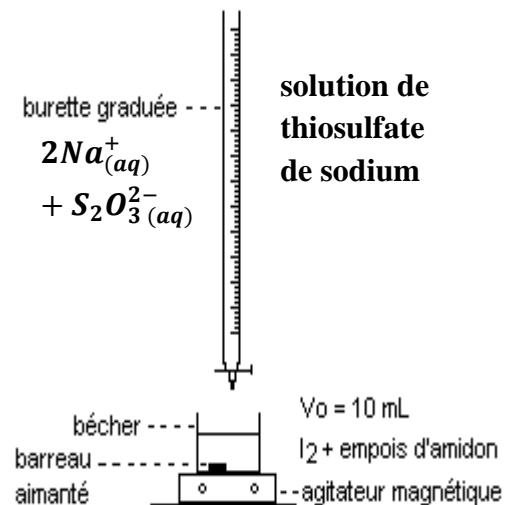
### 1-2- Détermination de la quantité de matière de diiode à un moment donné :

On verse, dans un bêcher, un volume  $V = 100 \text{ ml}$  de solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+_{(aq)} + \text{I}^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C_1 = 0,400 \text{ mol.L}^{-1}$ , puis on ajoute un volume  $V = 100 \text{ ml}$  de solution de perroxodisulfate de potassium ( $2\text{K}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_2 = 0,036 \text{ mol.L}^{-1}$  acidifier par 1 ml d'acide sulfurique concentré.

Immédiatement, en préparant le mélange, on prélève un volume  $V' = 10 \text{ ml}$  du mélange réactionnel et on le verse dans un bêcher à l'instant  $t = 0$ , et on ajoute dans ce bêcher 50 ml d'eau glacée ( $0^\circ\text{C}$ ) et quelques gouttes d'empois d'amidon.

On dose le diiode formé à l'instant  $t$  par la solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_3 = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On refait les opérations précédentes à différents instants, comme l'indique le tableau suivant :



$t \text{ (min)}$	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n(\text{I}_2)_t \text{ mmol}$	0,0	0,5	1,0	1,4	1,7	2,1	2,3	2,8	3,1	3,2	3,3

a- Pourquoi on verse l'échantillon du mélange réactionnel dans l'eau glacée avant chaque dosage ?

Ce processus s'appelle la plongée dont leur but est d'arrêter la réaction par la dilution et le refroidissement.

b- Crée le tableau d'avancement de la réaction des ions perroxodisulfate et des ions iodure. On donne :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} / \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$  et  $\text{I}_2_{(aq)} / \text{I}^-_{(aq)}$ .

Pour le premier couple :  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

Pour le deuxième couple :  $2\text{I}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{I}_2_{(aq)} + 2e^-$

L'équation bilan :  $2\text{I}^-_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{I}_2_{(aq)} + 2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$

L'équation de la réaction		La quantité de matière en (mol)			
L'état du système	L'avancement de la réaction	$2\text{I}^-_{(aq)}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$	$\text{I}_2_{(aq)}$	$2\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$
Etat initial	0	$n_1 = C_1 \cdot V$	$n_2 = C_2 \cdot V$	0	0
En cours	$x$	$C_1 \cdot V - 2 \cdot x$	$C_2 \cdot V - x$	$x$	$2 \cdot x$
Etat final	$x_f$	$C_1 \cdot V - 2 \cdot x_f$	$C_2 \cdot V - x_f$	$x_f$	$2 \cdot x_f$

c- Quelle est la relation entre la quantité de matière de diiode formé à l'instant  $t$  et l'avancement de la réaction  $x$  au même instant ?

À partir du tableau d'avancement, on trouve que  $n(\text{I}_2)_t = x(t)$ .

d- Comment suivre l'évolution temporelle de cette transformation chimique ?

Le dosage de diiode  $\text{I}_2_{(aq)}$  par les ions perroxodisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$  permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction  $x$ , et calculant ainsi les

quantités de matière des autres constituants du milieu réactionnel à chaque instant  $t$ , tel que :  $n(I_{(aq)}^-)_t = C_1 \cdot V - 2 \cdot x(t)$  ,  $n(S_2O_8^{2-}(aq))_t = C_2 \cdot V - x(t)$  et  $n(SO_4^{2-}(aq))_t = 2 \cdot x(t)$  .

e- Crée le tableau d'avancement de la réaction de dosage entre les ions thiosulfate et le diiode. On donne :  $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$  et  $I_2(aq) / I_{(aq)}^-$  .

Pour le premier couple :  $2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}(aq) + 2 e^-$

Pour le deuxième couple :  $I_2(aq) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I_{(aq)}^-$

L'équation bilan :  $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$

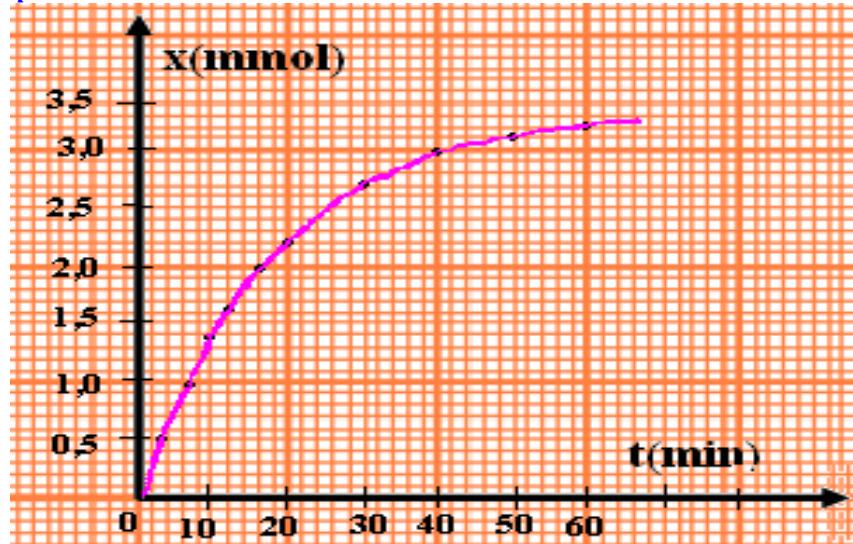
L'équation de la réaction		$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
L'état du système	L'avancement de la réaction	La quantité de matière en (mol)			
Etat initial	0	$n'_p(I_2(aq))$	$n_3 = C_3 \cdot V_{eq}$	$n_0$	0
En cours	$x$	$n'_p(I_2(aq)) - x$	$C_3 \cdot V_{eq} - 2 \cdot x$	$n_0 + 2 \cdot x$	$x$
Etat final	$x_{eq}$	$n'_p(I_2(aq)) - x_{eq}$	$C_3 \cdot V_{eq} - 2 \cdot x_{eq}$	$n_0 + 2 \cdot x_{eq}$	$x_{eq}$

tel que  $n_0$  est la quantité de matière de  $I_{(aq)}^-$  contenue dans l'échantillon titré.

f- Exprimée la quantité de matière de diiode formé  $n'_p(I_2(aq))$  en fonction de volume d'équivalence  $V_{eq}$  et de la concentration molaire  $C_3$  de la solution de thiosulfate de sodium .

À l'équivalence, on a  $x_E = n'_p(I_2) = \frac{C_3 V_E}{2}$  . Etant donné que le volume du mélange réactionnel est égale à 10 fois le volume de l'échantillon prélevé, alors, la quantité de matière de diiode formé à un instant donné dans le mélange réactionnel est :  $n_p(I_2) = 10 n'_p(I_2) = 5 C_3 V_E$  .

g- Tracer la courbe  $x = f(t)$  .



### 1-3- Résumé :

Le dosage permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction  $x$ , où  $x$  peut être calculé à chaque instant à partir de la connaissance de la quantité de matière de l'un des réactifs ou des produits formés à cet instant.

### 2- Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique par :

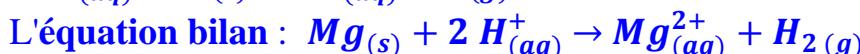
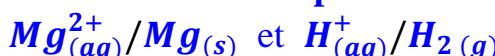
#### 2-1- La mesure de pression d'un gaz :

On introduit, dans une fiole branché avec un manomètre, le volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  de solution de l'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et le ruban de magnésium de masse  $m = 0,020 \text{ g}$ .

On enregistre la valeur de la pression toutes les 30 secondes.

a- Écrire l'équation de cette réaction.

On considère les couples suivants :



b- Calculer les quantités de matière initiale des réactifs.

$$\text{On a } n_i(H_3O^+) = C \cdot V = 0,5 \times 0,05 = 25 \text{ mmol}$$

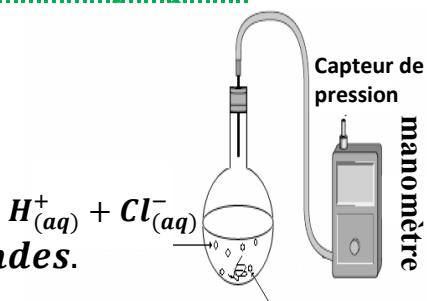
$$\text{et } n_i(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{0,020}{24,3} = 0,82 \text{ mmol}$$

c- Déterminer le réactif limitant et la valeur de  $x_m$ .

Puisque on a  $\frac{n_i(H_3O^+)}{2} > \frac{n_i(Mg)}{1}$ , alors le réactif limitant est  $Mg_{(s)}$  et l'avancement maximale est :

$$x_m = \frac{n_i(Mg)}{1} = 0,82 \text{ mmol}.$$

d- Crée le tableau d'avancement de cette réaction.



Le ruban de magnésium  $Mg_{(s)}$

$t \text{ (s)}$	$P \text{ (hPa)}$
0	1013
30	1025
60	1036
90	1048
120	1060
150	1068
180	1079
210	1081
240	1087
270	1091
300	1093
330	1093

L'équation de la réaction		$Mg_{(s)} + 2 H_{(aq)}^{+} \rightarrow Mg_{(aq)}^{2+} + H_{(g)}$			
L'état du syst	L'avancement	La quantité de matière en (mmol)			
Etat initial	0	0,82	25	0	0
En cours	$x$	$0,82 - x$	$25 - 2 \cdot x$	$x$	$x$
Etat final	$x_{max}$	0	23,4	0,82	0,82

e- Cette réaction donne un gaz de dihydrogène, entraînant une augmentation de la pression à l'intérieur d'une fiole de volume constant. Le manomètre mesure la pression à l'intérieur de la fiole :  $P = P_{atm} + \Delta P$  où  $P_{atm}$  est la pression atmosphérique. Trouver la relation entre la variation de pression  $\Delta P$  du gaz à l'intérieur de la fiole et l'avancement de la réaction  $x$  (on considère que le gaz est parfait).

↳ À l'état initial, on a  $P_{atm} = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V}$  où  $n_0$  est la quantité de matière des espèces situées dans l'air. ↳ au cours de la transformation :

$$P = (n_0 + n(H_2)) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = n_0 \cdot \frac{R \cdot T}{V} + n(H_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = P_{atm} + n(H_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

$$\text{et puisque : } n(H_2) = x(t) \text{ alors : } \Delta P = n(H_2) \cdot \frac{R \cdot T}{V} = x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad (1)$$

$$\text{↳ À l'état final, on a : } \Delta P_{max} = x_{max} \cdot \frac{R \cdot T}{V} \quad (2)$$

$$\text{de (1) et (2) on déduit que : } \frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}} = \frac{x(t) \cdot \frac{R \cdot T}{V}}{x_{max} \cdot \frac{R \cdot T}{V}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$$

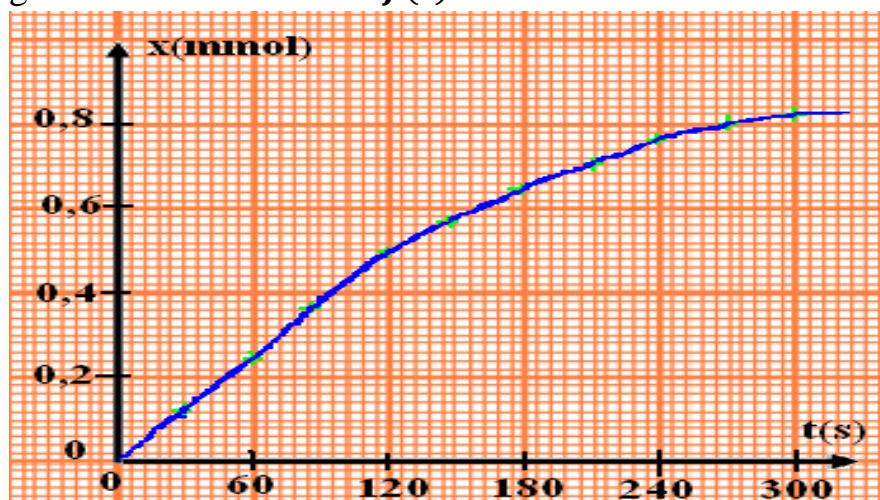
$$\text{alors : } x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}} \text{ avec } x_m = 0,82 \text{ mmol} , P_{atm} = 1013 \text{ hPa} \text{ et}$$

$$\Delta P_{max} = P - P_{atm} = 80 \text{ hPa}$$

f- Calculer  $x(t)$  à différents instants.

Voir ci-contre.

g- Tracer la courbe  $x = f(t)$ .



$t$ (s)	$x$ (mmol)
0	0
30	0,12
60	0,24
90	0,36
120	0,48
150	0,56
180	0,64
210	0,70
240	0,76
270	0,80
300	0,82
330	0,82

Exemple :

On a  $\Delta P = 1068 - 1013 = 55 \text{ hPa}$ , donc  $x(150) = 0,82 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{55}{80} = 0,56 \text{ mmol}$   
 alors  $n_{150}(H_2) = n_{150}(Mg^{2+}) = 0,56 \text{ mmol}$   
 et  $n_{150}(H^+) = (25 - 2 \times 0,56) \cdot 10^{-3} = 23,88 \text{ mmol}$   
 et  $n_{150}(Mg) = (0,82 - 0,56) \cdot 10^{-3} = 0,26 \text{ mmol}$

Résumé :

**La mesure de pression du gaz permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction  $x$  d'une manière continue.**

2-2- La conductimétrie :

On verse, dans un bécher, **50 ml** d'eau distillée et **25 ml** d'alcool, et on mette le bécher dans un bain Marie à température de **20°C**. Puis on ajoute, dans ce bécher, **1 ml** de 2-chloro-2-méthylpropane ( $n_0 = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) et noté **RCl**. On fait l'étalonnage de la conductimètre et on immerge la cellule de mesure dans le mélange après l'agitation. Après chaque **200 secondes**, on enregistre la conductivité  $\sigma(t)$  de la solution comme l'indique le tableau ci-dessous :

$t$ (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

a- Écrire l'équation de cette réaction.

L'équation bilan :  $RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

b- Crée le tableau d'avancement de cette réaction.

L'équation de la réaction		$RCl + H_2O_{(l)} \rightarrow ROH + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
L'état du système	L'avancement de la réaction	La quantité de matière en (mmol)				
Etat initial	0	$n_0$	en excès	0	0	0
En cours	$x$	$n_0 - x$		$x$	$x$	$x$
Etat final	$x_{max}$	$n_0 - x_{max}$		$x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

Puisque l'eau est en excès, alors le réactif limitant est  $RCl$  et l'avancement maximale est :  $x_{max} = \frac{n_0}{1} = 9,2 \cdot 10^{-3} mol$ .

c- La conductivité de la solution change-t-elle ?

La réaction entraîne la formation d'ions  $H_{(aq)}^+$  et  $Cl_{(aq)}^-$  qui augmentent la conductivité du milieu réactionnel.

d- Trouver la relation entre la conductivité  $\sigma(t)$  et l'avancement de la réaction  $x(t)$ .

La conductivité de la solution est exprimée par :  $\sigma(t) = \lambda_{H^+} \cdot [H^+]_t + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]_t$

D'après le tableau d'avancement, on a :  $[H^+]_t = [Cl^-]_t = \frac{x(t)}{V}$

Puisque le volume de la solution est constant, alors :  $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x(t)}{V}$  (1)

À l'état final, on a :  $\sigma(t_f) = \sigma_{max} = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-}) \cdot \frac{x_{max}}{V}$  (2)

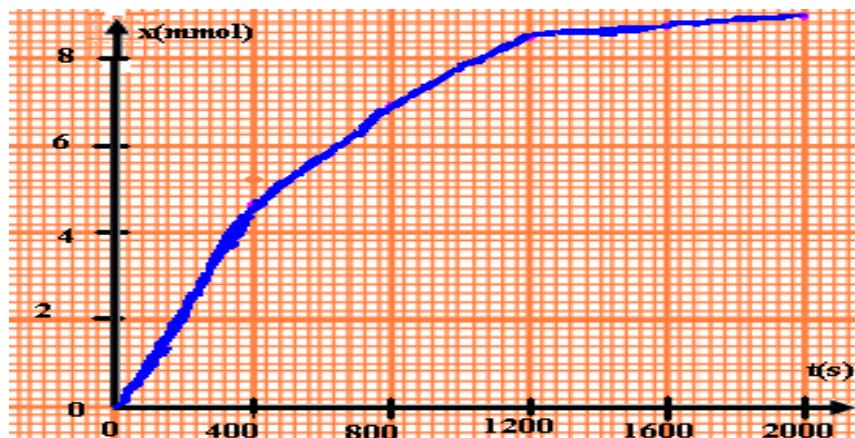
de (1) et (2) on déduit que :  $\frac{(1)}{(2)} \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$

alors :  $x(t) = x_{max} \cdot \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}}$  avec  $x_{max} = 9,2 \cdot 10^{-3} mol$  et  $\sigma_{max} = 1,955 S \cdot m^{-1}$

e- Calculer  $x(t)$  à différents instants.

Voir ci-contre.

f- Tracer la courbe  $x = f(t)$ .



$t (s)$	$x (mmol)$
0	0
200	2,30
400	4,60
600	5,98
800	6,90
1000	7,82
1200	8,62
1400	8,73
1600	8,96
1800	9,20
2000	9,20

Résumé :

La mesure de la conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique permet de suivre l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction  $x$  d'une manière continue pour les réactions dans lesquelles la différence entre la conductivité des produits et la conductivité des réactifs est importante.

### III – Vitesse de réaction et le temps de demi-réaction :

#### 1– Vitesse de réaction :

##### 1-1- 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 :  $v(t_i) = \frac{1}{V} \left( \frac{dx}{dt} \right)_{t_i}$ .

avec  $V$  : le volume de la solution ( $m^3$ ) et  $\frac{dx}{dt}$  : la variation de l'avancement  $x$  de la réaction par rapport au temps ( $mol \cdot s^{-1}$ ).

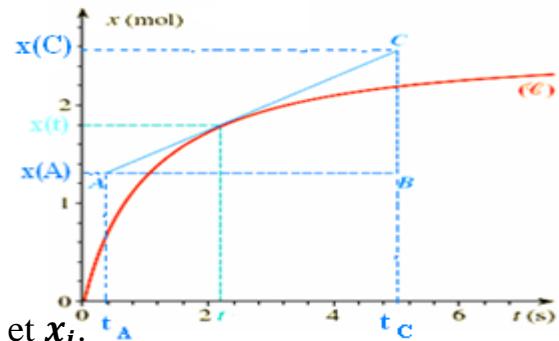
L'unité de la vitesse volumique dans (SI) est :  $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

### 1-2- Détermination de la vitesse volumique de réaction :

Graphiquement : On trace la **tangente** à la courbe  $x = f(t)$  à la date  $t$  choisie.

On calcule la **valeur** du rapport  $\frac{dx}{dt}$  qui représente le **coefficients directeur** de cette **tangente**, et on le divise par la **valeur** de  $V$  (volume de la solution).

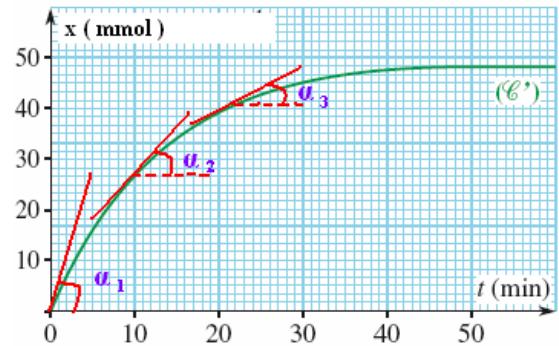
Utilisation d'un tableur : Il calcule directement la **vitesse**  $v$  à partir des **valeurs** de  $V$ ,  $t_i$  et  $x_i$ .



### 1-3- Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps :

On remarque la **diminution** de l'angle  $\alpha$  et par conséquent les **valeurs** de **coefficients directeur** de la **tangente**  $\tan \alpha$  **diminuent** au fur et à mesure que la **transformation** évolue avec le **temps**.

Et puisque la **transformation** se déroule dans un **volume constant**, alors : **LA VITESSE DE RÉACTION DIMINUE AVEC LE TEMPS.**



### 2- Temps de demi-réaction :

#### 2-1- Définition :

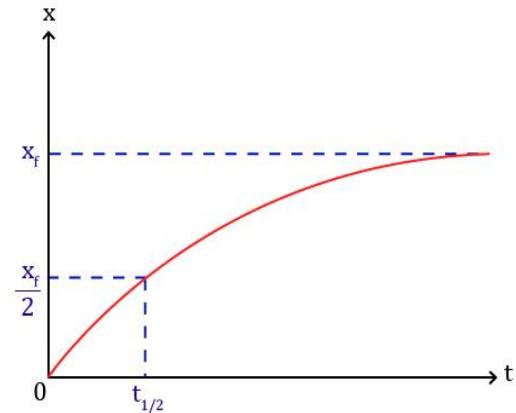
Le **temps de demi-réaction**, noté  $t_{1/2}$ , correspond au **temps nécessaire** pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa **valeur finale** :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$ .

Remarque : Si la **transformation** est **totale**, ce qui correspond à la **disparition** du **réactif limitant**, l'avancement **final** est égal l'avancement **maximal**, alors :  $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$ .

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



#### Remarque :

- ⊕ 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  $t_f = 10 t_{1/2}$ ).