

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**.

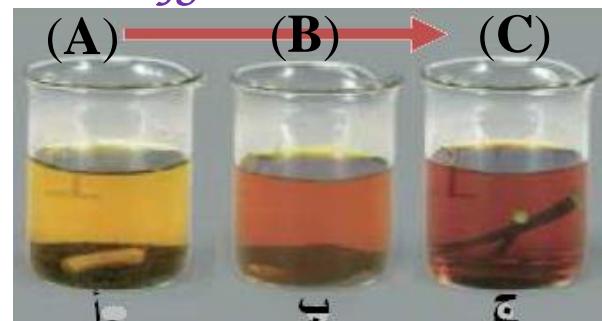
Il existe des **méthodes chimiques** telles que l'**étalonnage**. Ces méthodes ne permettent pas d'**enregistrer en continu l'évolution** de la **quantité de matière** ou de la **concentration** d'un **réactif** ou d'un **produit** dans le **temps**.

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**.

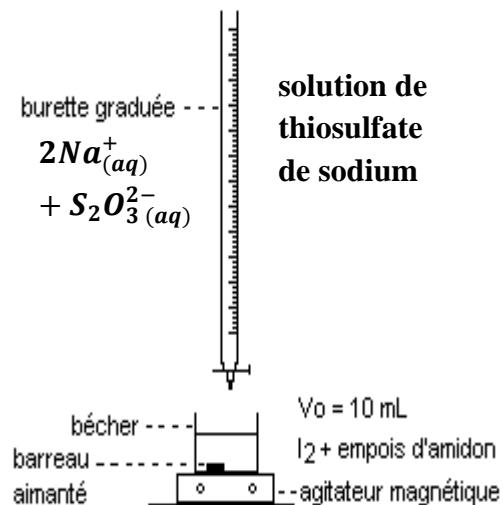
1-2- Détermination de la quantité de matière de diiode à un moment donné :

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 peroxodisulfate 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°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
$n(I_2)_t \text{ mmol}$	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 peroxodisulfate 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 $n(I_2)_t = x(t)$.

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

Le **dosage** de diiode $\text{I}_2_{(aq)}$ par les ions peroxodisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(aq)}$ 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 : $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$

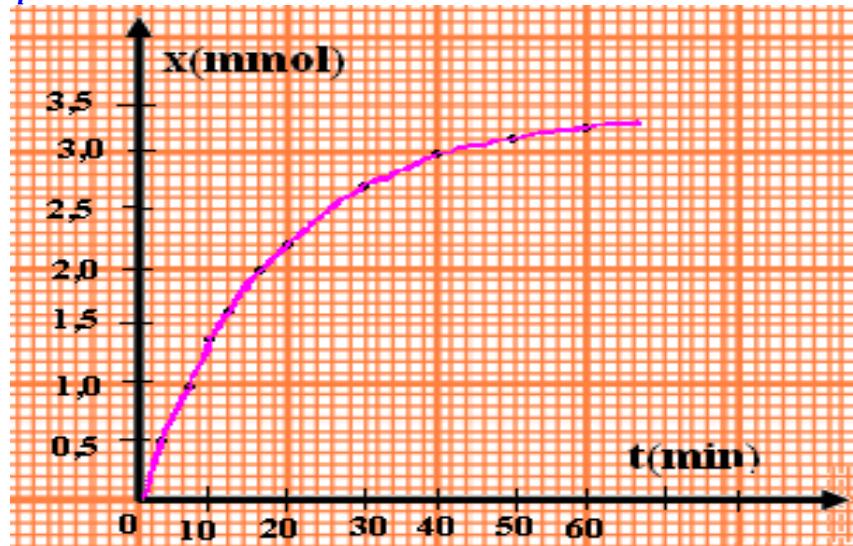
L'équation de la réaction		$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I_{(aq)}^- + S_4O_6^{2-}(aq)$			
L'état du système	L'avancement de la réaction	La quantité de matière en (mol)			
Etat initial	0	$n'_p(I_2(aq))$	$n_3 = C_3 \cdot V_{eq}$	n_0	0
En cours	x	$n'_p(I_2(aq)) - x$	$C_3 \cdot V_{eq} - 2 \cdot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

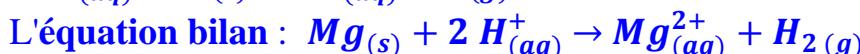
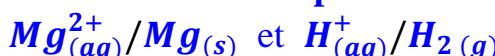
2-1- La mesure de pression d'un gaz :

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.

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

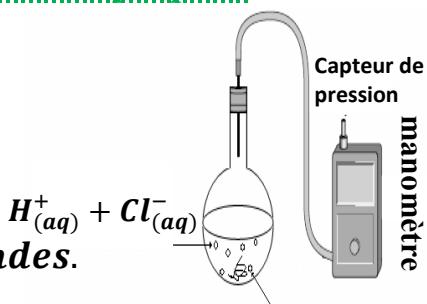
$$\text{et } n_i(Mg) = \frac{m(Mg)}{M(Mg)} = \frac{0,020}{24,3} = 0,82 \text{ mmol}$$

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	0
En cours	x	$0,82 - x$	$25 - 2 \cdot x$	x	x	x
Etat final	x_{max}	0	23,4	0,82	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 ΔP 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 :

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

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

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

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

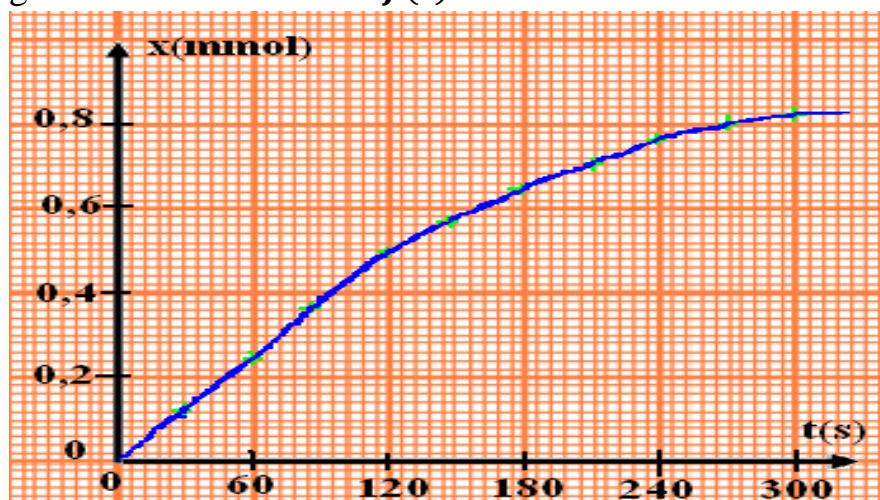
$$\text{alors : } x(t) = x_{max} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta P_{max}} \text{ avec } x_m = 0,82 \text{ mmol} , P_{atm} = 1013 \text{ hPa} \text{ et}$$

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

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
σ (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		0	0	0	
En cours	x	$n_0 - x$	en excès	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)

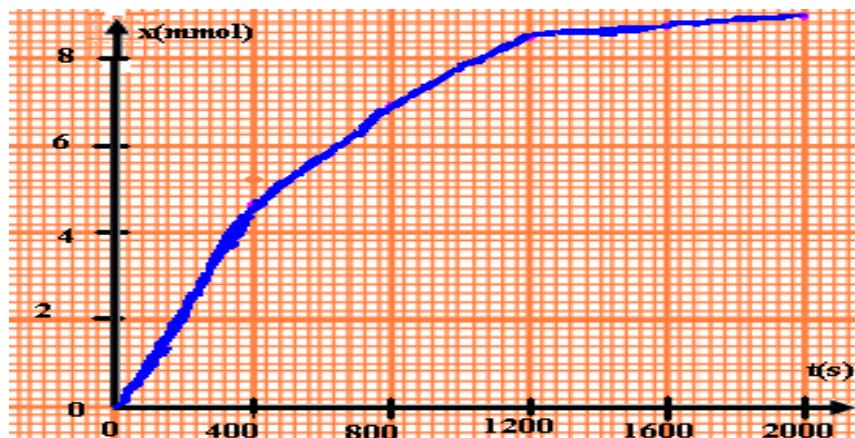
de (1) et (2) on déduit que : $\frac{(1)}{(2)} \frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$

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 σ 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 ($mol \cdot s^{-1}$).

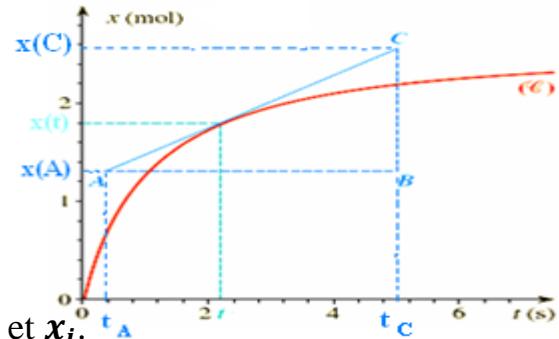
L'unité de la vitesse volumique dans (SI) est : $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$

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).

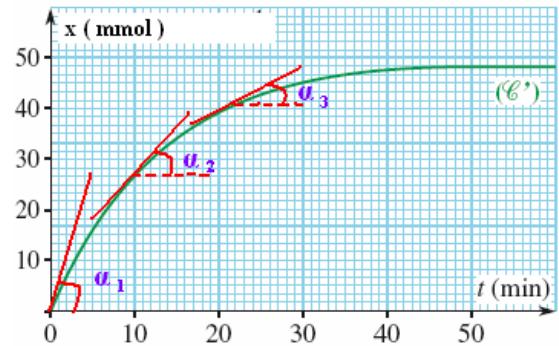
Utilisation d'un tableur : Il calcule directement la **vitesse** v à partir des **valeurs** de V , t_i et x_i .



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

On remarque la **diminution** de l'angle α 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 :

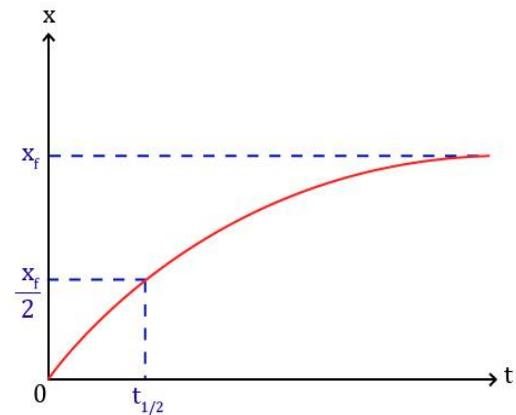
Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, correspond au **temps nécessaire** pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa **valeur finale** : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

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