

Chapitre 2 : Suivi temporel d'une transformation chimique- Vitesse de réaction

الوحدة 2 : التتبع الزمني لتحول كيميائي – سرعة التفاعل



❖ Situation-problème :

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 ? autrement dit comment suivre l'évolution d'une transformation chimique au cours du temps
- Comment définir la vitesse d'une réaction chimique ?

❖ Objectifs : Connaissances et savoir-faire exigibles

- Déterminer par des méthodes d'analyses physiques et chimiques l'avancement d'une réaction chimique à une date t et la concentration d'une espèce chimique en fonction du temps
- Représenter les variations des quantités de matière d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de la réaction
- Connaître la définition de la vitesse volumique de réaction chimique
- Connaître le temps de demi-réaction d'une transformation chimique et savoir le déterminer
- Connaître l'évolution de la vitesse d'une transformation chimique au cours du temps : elle augmente avec la concentration des réactifs et la température

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

Pour suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique, il faut connaître son avancement x à chaque instant en déterminant la quantité de matière (ou la concentration) d'un réactif ou d'un produit à différents instants successifs.

Il existe plusieurs méthodes , parmi lesquelles il y a :

➤ Méthodes physiques :

Ces méthodes sont utilisées lorsqu'une grandeur physique mesurable, dans un milieu réactionnel, liée à une concentration d'une espèce chimique évoluant dans le temps :

- ✓ **Conductimétrie (Mesure de conductance / mesure de conductivité)** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions subissant une transformation, la mesure de la conductivité (ou la conductance) permet d'accéder à la concentration de ces ions.
- ✓ **Pressiométrie / manométrie (Mesure de pression) ou Volumétrie (Mesure de volume)** : lorsqu'un gaz est mis en jeu (consommation ou production d'un gaz)
- ✓ **pH-métrie (Mesure de pH)** : Pour les milieux réactionnels contenant des ions oxonium H_3O^+ ou des ions hydroxydes $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ subissant une transformation . la mesure du pH donne accès à la concentrations de ces ions.
- ✓ **Mesure de masse** : lorsqu'un solide est mis en jeu (consommation ou production d'un solide)
- ✓ **Spectrophotométrie** : utilisée lorsque l'une des espèces mises en jeu (réactif ou produit) est colorée (Hors programme)

❖ Remarque :

- ✓ Ces méthodes sont de plus en plus utilisées pour les raisons suivantes :
 - Ces méthodes ne perturbent pas le système réactionnel (non destructives) ,
 - Elles ne nécessitent pas de prise d'échantillons, (elles donnent des mesures en continu)
 - Elles sont rapides,
 - Elles nécessitent de faibles quantités de matière.

➤ Méthodes chimiques :

On utilise ces méthodes lorsque les grandeurs physiques mesurables sont presque constantes dans un milieu réactionnel ou ne sont pas directement liées à une concentration d'une espèce chimique évoluant dans le temps . La méthode chimique la plus utilisée c'est le dosage (ou le titrage)

❖ Remarque :

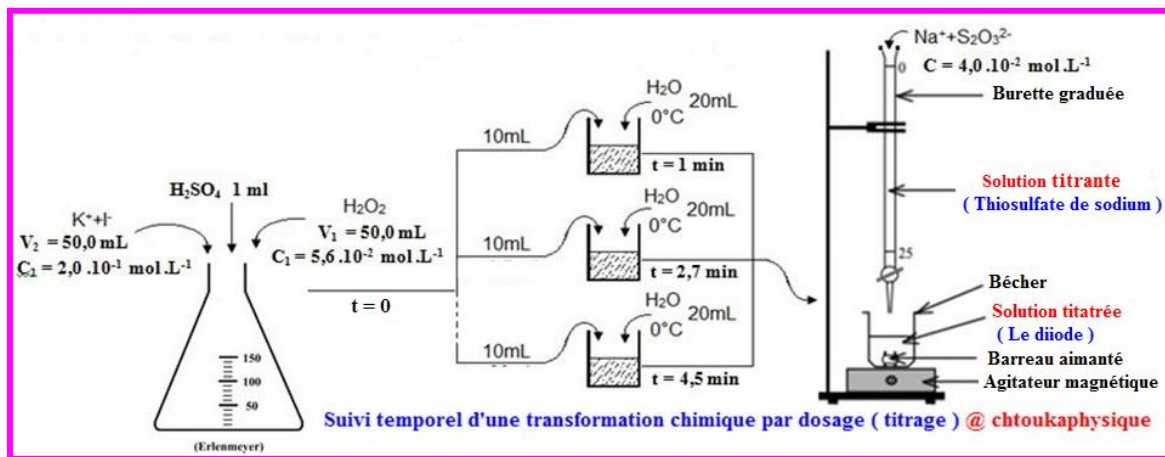
- ✓ Cette méthode est peu commode pour les raisons suivants :
 - Cette méthode est destructive (elle perturbe le système réactionnel), puisque l'étude est réalisée sur des échantillons prélevés au milieu réactionnel
 - Elle nécessite des prises d'échantillons (L'étude est effectuée en discontinu)
 - Elle nécessite de grandes quantités de matière

II. Suivi temporel d'une transformation chimique – vitesse de réaction :

1. Méthode chimique : Suivi temporel d'une transformation chimique par le dosage

🔬 Activité 1 : étude cinétique de la réaction entre l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ et les ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$

À l'instant $t = 0 \text{ s}$, on mélange dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ (solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène) , de concentration $C_1 = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $C_2 = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ainsi que 1 ml d'acide sulfurique ($2 \text{ H}^+_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_3 = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. puis On répartit le mélange réactionnel dans 10 béchers , à raison d'un volume $V = 10 \text{ ml}$ par bécher .



À l'instant $t = 1 \text{ min}$, on ajoute rapidement 20 mL de l'eau glacée dans le premier bécher et on dose le diode I_2 formé à l'aide d'une solution aqueuse de thiosulfate de potassium ($2 K^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}$) de concentration $C = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, 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 précédente à différents instants pour les autres béchers, comme l'indique le tableau suivant :

t (min)	0	1	2,7	4,5	6	8,5	12	15	18	24	30	40
V_E (mL)	0	2,2	4,8	6,5	7,5	9,0	10,5	11,6	12,3	13,5	14,0	14,0

❖ Exploitation

➤ Partiel : Réaction entre l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ et les ions indure I^-

1. 1 Écrire l'équation bilan de la réaction étudiée(1) , sachant que les couples mis en jeu sont : $H_2O_{2(aq)} / H_2O_{(l)}$ et $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$
1. 2 cette réaction est une réaction d'oxydoréduction ou une réaction d'acido-basique ? Justifier .

➤ Partie 2 : Dosage du diode formé par les ions thiosulfate

2. 1 Quel est le but d'un dosage ?
2. 2 Quelles sont les caractéristiques (les critères / les conditions) d'une réaction de dosage ?
2. 3 Déterminer le réactif titré et le réactif titrant dans ce dosage
2. 4 Définir l'équivalence d'un titrage
2. 5 Pourquoi ajoute -t-on de l'eau glacée rapidement à l'instant t dans chaque bécher ? nommer cette opération
2. 6 Écrire l'équation bilan de la réaction du dosage (2) puis dresser son tableau d'avancement : (On donne $S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$)
2. 7 À partir de ce tableau, écrire la relation donnant la quantité de matière de diode $n_b(I_2)_t$ 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 diode $n(I_2)_t$ apparu dans le mélange réactionnel à l'instant t
2. 8 Dresser le tableau d'avancement de la réaction 1, puis déterminer l'expression de la quantité de matière $n(I_2)_t$ du diode formé à l'instant t en fonction de l'avancement x
2. 9 Compléter le tableau suivant :

t (min)	0	1	2,7	4,5	6	8,5	12	15	18	24	30	40
V_E (mL)	0	2,2	4,8	6,5	7,5	9,0	10,5	11,6	12,3	13,5	14,0	14,0
$n(I_2)_t$												
$n(H_2O_2)_t$												
$n(I^-)_t$												

2. 10 sur papier millimétrée et sur un même graphique , représenter les variations des quantités de matière des réactifs $n(I^-)_t$, $n(H_2O_2)_t$ et des produits $n(I^-)_t$, $n(H_2O)_t$ en fonction du temps .

➤ Partie 3 : Vitesse volumique d'une réaction chimique

❖ Définition :

✓ La **vitesse volumique** d'une réaction chimique à une date t est égale à la valeur de la dérivée de l'avancement par rapport au temps à la date t , divisée par le volume total V_T du mélange réactionnel. Elle est donnée par la relation suivante : $v(t) = \frac{1}{V_T} \frac{dx(t)}{dt}$, avec :

- ✓ L'unité de la vitesse volumique dans le système international est ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
- ✓ Mais pratiquement on utilise des unités comme ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ou ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

❖ Détermination graphique de la vitesse de la réaction

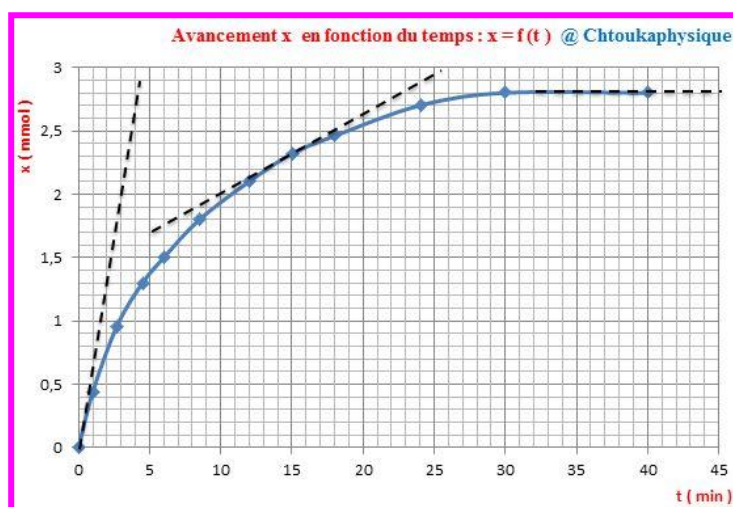
- On trace la **tangente à la courbe** $x = f(t)$ à la date t .
- On calcule la **valeur** du rapport $\frac{dx}{dt}$ qui représente le **coefficient directeur de cette tangente** et on le **divise par la valeur de V_T**

À l'aide des résultats expérimentaux, et d'un **tableur Excel** on obtient le graphe $x = f(t)$ ci-dessous

3.1 **Déterminer graphiquement la vitesse volumique** de la réaction à l'instant $t = 0$, $t = 15 \text{ min}$ et $t = 40 \text{ min}$

3.2 **Comment varie cette vitesse au cours du temps** lors de cette transformation chimique ? donner **interprétation** à cette variation

3.3 Exprimer la vitesse de la réaction **en fonction de $[I_2]_t$** puis **en fonction de $[H_2O_2]_t$** .



❖ Partie 4 : Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

❖ Définition :

Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, correspond au **temps nécessaire** pour que l'**avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale** :

Autrement dit, à l'instant $t = t_{1/2}$, on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$. si la **réaction est totale**, on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

4.1 **Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$** pour cette transformation

❖ Interprétation :

➤ Partiel : Réaction entre l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ et les ions indure I^-

1.1 l'équation bilan de la **réaction étudiée(1)** entre $H_2O_{2(aq)}$ et $I^-_{(aq)}$

- Les demi-équations électroniques relatives aux couples : $H_2O_{2(aq)} / H_2O(l)$ et $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$
 - Pour le premier couple : $H_2O_{2(aq)} / H_2O(l)$: $H_2O_{2(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$
 - Pour le deuxième couple : $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$: $2 I^-_{(aq)} \rightleftharpoons I_{2(aq)} + 2 e^-$
 - L'équation bilan de la réaction chimique : $H_2O_{2(aq)} + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O(l) + I_{2(aq)}$
- 1.2 Cette **réaction est une réaction d'oxydoréduction** car il y a un **transfert d'électrons** entre les deux réactifs (l'**oxydant $H_2O_{2(aq)}$** et le **réducteur $I^-_{(aq)}$**)

➤ Partie 2 : Dosage du diode formé par les ions thiosulfate

2.1 Le **but d'un dosage** est de **déterminer la concentration (ou la quantité de matière) inconnue d'une espèce chimique** en solution appelée **réactif titré**, en **la faisant réagir totalement et rapidement** avec une espèce chimique en solution **de concentration bien connue**, appelée **réactif titrant**.

2.2 La **réaction de dosage** doit être : **totale, unique et rapide**

- **Totale** : le **réactif limitant** doit être toujours **entièrement consommé**
- **Unique** : **univoque ou spécifique** : le **réactif titrant** ne doit **réagir qu'avec le réactif titré** et non avec les autres espèces chimiques en solution
- **Rapide** : L'**état final** doit être atteint **en quelques secondes**, pour que le dosage soit envisageable.

2. 3 **Le réactif titré** est **le diiode $I_{2(aq)}$** formé à l'instant **t** et **le réactif titrant** est **les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$**
2. 4 **À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont entièrement consommés et l'avancement de la réaction atteint son maximum noté X_E**
2. 5 **On ajoute de l'eau glacée rapidement à l'instant t** dans chaque bécher pour **stopper (ou bloquer) la réaction chimique** entre l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ et les ions iodures $I^-_{(aq)}$ à cet instant, par **la dilution et le refroidissement**. cette opération s'appelle une **trempe**
2. 6 l'équation bilan de **la réaction de dosage (2)**
- Les demi-équations électroniques relatives aux couples : $S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ et $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$
 - Pour le premier couple : $S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$: $2 S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}_{(aq)} + 2 e^-$
 - Pour le deuxième couple : $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$: $I_{2(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-_{(aq)}$
 - L'équation bilan de la réaction chimique de dosage : $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$
- ❖ Tableau d'avancement de la réaction de dosage (2) :

Équation de la réaction chimique		$I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow 2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}_{(aq)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
État initial	0	$n_b(I_2)_t$	CV	$n_0(I^-)$	0
Au cours de la réaction du dosage	X	$n_b(I_2)_t - X$	$CV - 2 X$	$n_0(I^-) + 2 X$	X
À l'équivalence	X_E	$n_b(I_2)_t - X_E$	$CV_E - 2 X_E$	$n_0(I^-) + 2 X_E$	X_E

Avec : n_0 est la quantité de matière de $I^-_{(aq)}$ **contenue dans l'échantillon titré à l'instant t**

2. 7 **À l'équivalence** : On a **$n_b(I_2)_t - X_E = 0$ et $CV_E - 2 X_E = 0$**

$$, \text{ alors } X_E = n_b(I_2)_t \text{ et } X_E = \frac{C.V_E}{2}$$

Donc $n_b(I_2)_t = \frac{C.V_E}{2}$ et **La quantité de matière de diiode $n(I_2)_t$ apparu dans le mélange réactionnel (dans l'erenmeyer) à l'instant t** est : **$n(I_2)_t = 10 n_b(I_2)_t$** , d'où **$n(I_2)_t = 5 C.V_E$**

2. 8 Tableau d'avancement de **la réaction chimique étudiée (1)**

Équation de la réaction chimique		$H_2O_{2(aq)} + 2 I^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$				
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$C_1.V_1$	$C_2.V_2$	en excès	en excès)	0
Au cours de la réaction	x(t)	$C_1.V_1 - x(t)$	$C_2.V_2 - 2 x(t)$	en excès	en excès)	x(t)
État final	x_{max}	$C_1.V_1 - x_{max}$	$C_2.V_2 - 2 x_{max}$	en excès	en excès)	x_{max}

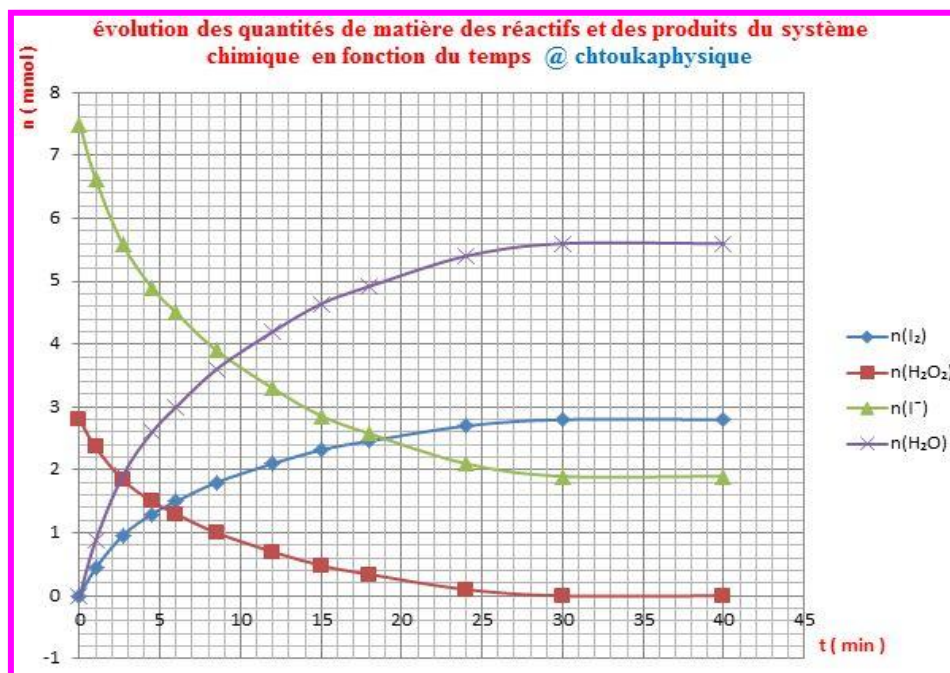
❖ D'après le tableau d'avancement, On a **$n(I_2)_t = x(t)$** . Donc **le dosage** nous permet de **suivre l'évolution de la formation du diiode formé en fonction du temps** et **de déterminer l'avancement x** ainsi que **les quantités de matières des autres espèces chimiques du système chimique**. Avec :

- $n(H_2O_2)_t = C_1.V_1 - x(t)$, alors **$n(H_2O_2)_t = 2,8 - x(t)$** (en mmol)
- $n(I^-)_t = C_2.V_2 - 2 x(t)$, alors **$n(I^-)_t = 5 - 2 x(t)$** (en mmol)

2. 9 **Tableau : Exploitation des mesures**

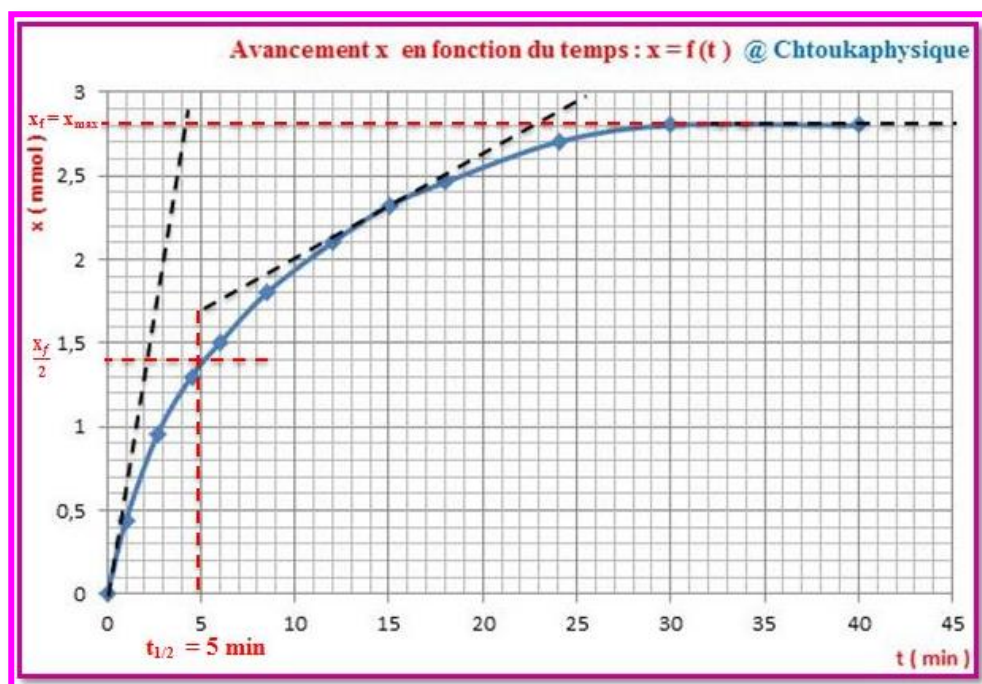
t (min)	0	1	2,7	4,5	6	8,5	12	15	18	24	30	40
V_E (mL)	0	2,2	4,8	6,5	7,5	9,0	10,5	11,6	12,3	13,5	14,0	14,0
$n(I_2)_t$	0	0,44	0,96	1,3	1,5	2,1	2,1	2,32	2,46	2,7	2,8	2,8
$n(H_2O_2)_t$	2,8	2,36	1,84	1,5	1,3	1	0,7	0,48	0,34	0,1	0	0
$n(I^-)_t$	7,5	6,62	5,58	4,9	4,5	3,9	3,3	2,86	2,58	2,1	1,9	1,9

2. 10 **Les courbes : les variations des quantités de matière des réactifs $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t$ et $n(\text{I}^-)_t$ et des produits $n(\text{I}_2)_t$, $n(\text{H}_2\text{O})_t$ en fonction du temps**



➤ **Partie 3 : Vitesse volumique d'une réaction chimique**

3. 1 **Déterminons graphiquement la vitesse volumique de la réaction à $t=0$, $t=15$ min et $t=40$ min**



Par définition on a $v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$; par approximation on peut écrire $v(t) = \frac{1}{V} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$

- à l'instant $t = 0$ min, On a $v(t=0) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Big|_{t=0} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \Big|_{t=0} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \Big|_{t=0}$

$$\text{A N } v(t=0) = \frac{1}{0,101} \cdot \frac{(2-0)}{(3-0)} \text{ . Donc } v_0 = 6,60 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

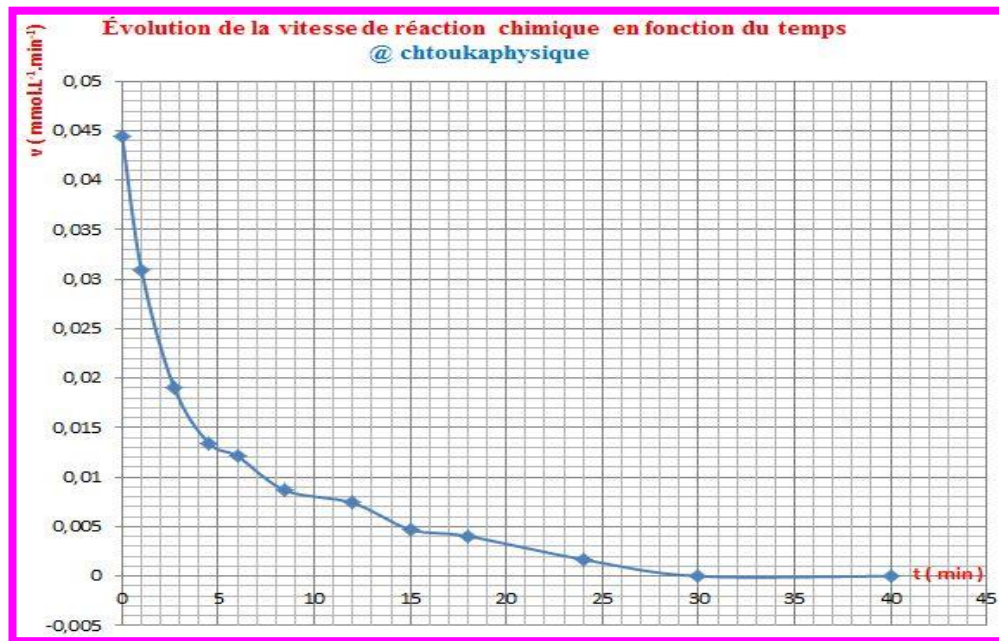
- à l'instant $t = 15$ min, on a $v(t=15 \text{ min}) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Big|_{t=15 \text{ min}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \Big|_{t=15 \text{ min}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \Big|_{t=15 \text{ min}}$

$$\text{A N } v(t=15 \text{ min}) = \frac{1}{0,101} \cdot \frac{(2,8-1,7)}{(23-5)} \text{ . Donc } v = 0,60 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

- à l'instant $t = 40$ min on a $v(t=40) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \Big|_{t=40 \text{ min}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \Big|_{t=40 \text{ min}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \Big|_{t=40 \text{ min}}$

$$\text{A N } v(t=40 \text{ min}) = 0,00 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ . Donc } v_f = 0,00 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

3. 1 L'évolution de la vitesse volumique en fonction de temps



- Au fur et à mesure que la transformation se déroule, **le coefficient directeur des différentes tangentes aux différentes dates, diminue**. Alors **la vitesse diminue au cours du temps**.
- **la vitesse** de la réaction chimique **est maximale au début** de la transformation puis **diminue avec le temps** et **tend vers zéro** lorsque **la réaction atteint son terme**.
- ❖ **Explication et interprétation au niveau microscopique :**
- ✓ **la diminution de la vitesse de la réaction chimique** est due à **la diminution de la concentration des réactifs** au cours de la transformation, puisque **la concentration des réactifs** est **un facteur cinétique** :
- ✓ Au cours de la transformation chimique **la concentration des réactifs diminue**, donc **le nombre des réactifs par unité de volume diminue**, alors **le nombre de chocs efficaces par seconde décroît**, et par conséquent **la vitesse de réaction chimique diminue**

3. 3 Expression de v en fonction de $[I_2]_t$

On sait que $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ (1). D'après le tableau d'avancement, on a $[I_2]_t = \frac{x(t)}{V}$, alors $x(t) = V \cdot [I_2]_t$

On remplace x par son expression dans la relation (1), On obtient $v = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V \cdot [I_2]_t)$ ce qui donne

$$v(t) = \frac{V}{V} \frac{d}{dt} ([I_2]_t), \text{ puisque } V = \text{Cte}, \text{ d'où } v = \frac{d[I_2]_t}{dt}$$

✓ Expression de v en fonction de $[H_2O_2]_t$

D'après le tableau d'avancement on a : $[H_2O_2]_t = \frac{c_1 V_1 - x(t)}{V}$, ce qui donne $V \cdot [H_2O_2]_t = n_0 - x(t)$

Alors $x(t) = n_0 - V \cdot [H_2O_2]_t$, donc $v(t) = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (n_0 - V \cdot [H_2O_2]_t)$, soit $v(t) = -\frac{1}{V} \frac{d}{dt} (V \cdot [H_2O_2]_t)$

$$\text{D'où } v(t) = -\frac{d}{dt} ([H_2O_2]_t)$$

3. 4 Déterminons graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour cette transformation :

D'après la courbe on a $t_{1/2} = 5 \text{ min}$

2. Méthodes physiques : Pressiométrie, Conductimétrie

2. 1 Suivi temporel d'une transformation chimique par Pressiométrie (la mesure de pression)

✚ Activité 2 : suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la mesure de pression d'un gaz

Etape (1)	Etape (2)	Etape (3)
Dans une fiole branchée à un manomètre, on introduit un volume $V_A = 75 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C_A = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$.	On relie un ruban de Zinc (Zn) de masse $m = 0.5 \text{ g}$ avec le bouchon de la fiole de tel sorte qu'on peut le faire tomber par un petit secousse	A l'instant $t = 0$, on fait tomber le ruban dans la solution d'acide chlorhydrique et on note la valeur de la pression indiquée par le nanomètre tous les 30 secondes.

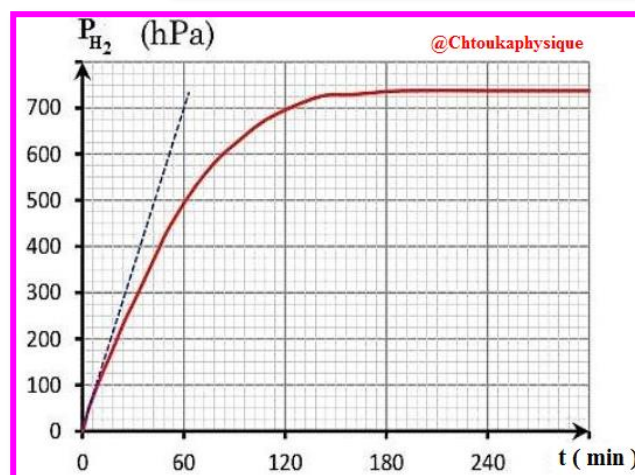
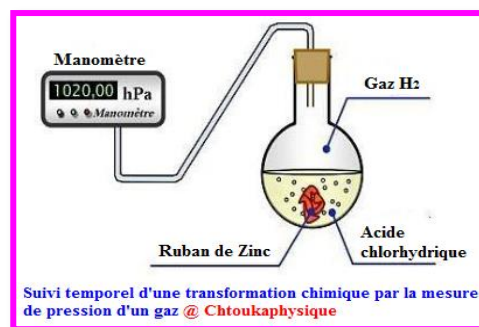
La courbe ci-dessous représente la variation de la pression de gaz $H_{2(g)}$ en fonction du temps

• **Données :**

- On considère que tous les gaz sont parfaits
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ (SI)}$
- La masse molaire atomique du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Les couples interviennent sont: $H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$
- La température dans à l'intérieure de la fiole est 25°C

❖ **Exploitation**

1. Écrire l'équation bilan de la réaction étudiée
2. Citer **d'autres techniques** qui peuvent être utilisé **pour suivre l'évolution** de cette réaction chimique
3. Calculer la quantité de matière initiale des réactifs
4. Dresser le tableau d'avancement
5. Déterminer **l'avancement maximal** $x_{\max}$ 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 $P(H_2)_t$, T , V et R**
7. Montrer que l'avancement de la réaction chimique s'écrit : $x(t) = \frac{x_{\max}}{P(H_2)_{\max}} \cdot P(H_2)_t$
8. Trouver qu'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. Exprimer **la vitesse** de la réaction **en fonction de $P(H_2)_t$**
10. Vérifier que la vitesse volumique de la réaction à l'instant $t_0 = 0 \text{ s}$: $v_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



❖ **Interprétation**

1. l'équation bilan de **la réaction étudiée**
 - Les demi-équations électroniques relatives aux couples : $H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$
 - Pour le premier couple : $H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)} : 2 H_3O^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2 H_2O(l)$
 - Pour le deuxième couple : $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)} : Zn_{(s)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^-$
 - L'équation bilan de la réaction chimique : $Zn_{(s)} + 2 H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$
2. On peut suivre l'évolution temporelle de cette réaction chimique par :
 - **pH-métrie** : puisque le milieu réactionnel contient **des ions oxonium H_3O^+** .
 - **Conductimétrie** : car le milieu réactionnels contient **des ions** ($H_3O^+_{(aq)}$, $Zn^{2+}_{(aq)}$).
3. Calculons la quantité de matière initiale des réactifs

On a $n_i(H_3O^+) = C_A \cdot V_A$, AN $n_i(H_3O^+) = 0,4 \cdot 75 \cdot 10^{-3}$, alors $n_i(H_3O^+) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

On a $n_i(Zn) = \frac{m(Zn)}{M(Zn)}$, AN $n_i(Zn) = \frac{0,5}{65,4}$, alors $n_i(Zn) = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

4. Tableau d'avancement :

Équation de la réaction chimique		$Zn_{(s)} + 2 H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$			
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)			
État initial	0	$n_i(Zn)$	$n_i(H_3O^+)$	0	0
au cours de la transformation	$x(t)$	$n_i(Zn) - x(t)$	$n_i(H_3O^+) - 2x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
État final	$X_{\max}$	$n_i(Zn) - x_{\max}$	$n_i(H_3O^+) - 2x_{\max}$	$x_{\max}$	$x_{\max}$

5. Si H_3O^+ est le réactif limitant, alors $n_i(H_3O^+) - 2x_{1\max} = 0$, donc $x_{1\max} = \frac{n_i(H_3O^+)}{2}$,
AN $x_{1\max} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

Si **Zn** est le réactif limitant, alors $n_i(\text{Zn}) - x_{2\max} = 0$, donc $x_{2\max} = n_i(\text{Zn})$,

AN $x_{2\max} = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Or $x_{2\max} < x_{1\max}$, alors l'avancement maximal est $x_{\max} = 7,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et le réactif limitant est **Zn**

6. D'après l'équation d'état des gaz parfaits on a $P(\text{H}_2)_t \cdot V = n(\text{H}_2)_t \cdot R \cdot T$ et d'après le tableau

d'avancement on a $n(\text{H}_2)_t = x(t)$, alors $P(\text{H}_2)_t \cdot V = x(t) \cdot R \cdot T$ d'où $x(t) = \frac{P(\text{H}_2)_t \cdot V}{R \cdot T}$

À l'instant t , on a $x(t) = \frac{P(\text{H}_2)_t \cdot V}{R \cdot T}$ (1). à l'instant t_f (état final) on a $x_{\max} = \frac{P(\text{H}_2)_{\max} \cdot V}{R \cdot T}$ (2)

Relation 1 donne $\frac{x(t)}{x_{\max}} = \frac{\frac{P(\text{H}_2)_t \cdot V}{R \cdot T}}{\frac{P(\text{H}_2)_{\max} \cdot V}{R \cdot T}}$ alors $\frac{x(t)}{x_{\max}} = \frac{P(\text{H}_2)_t \cdot V}{R \cdot T} \cdot \frac{R \cdot T}{P(\text{H}_2)_{\max} \cdot V}$ donc $\frac{x(t)}{x_{\max}} = \frac{P(\text{H}_2)_t}{P(\text{H}_2)_{\max}}$

D'où $x(t) = \frac{x_{\max}}{P(\text{H}_2)_{\max}} \cdot P(\text{H}_2)_t$.

7. À l'instant $t = t_{1/2}$, on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{P(\text{H}_2)_{\max}} \cdot P(\text{H}_2)(t_{1/2})$, alors $\frac{x_{\max}}{2} = \frac{x_{\max}}{P(\text{H}_2)_{\max}} \cdot P(\text{H}_2)(t_{1/2})$

Alors $P(\text{H}_2)(t_{1/2}) = \frac{P(\text{H}_2)_{\max}}{2}$.

D'après la courbe on a : $P_{\max} = 737,5 \text{ hPa}$, alors $\frac{P_{\max}}{2} = 368,75 \text{ hPa}$, par la projection on obtient $t_{1/2} = 42 \text{ min}$

8. Déterminons la vitesse volumique de la réaction chimique en fonction de $P(\text{H}_2)_t$

On sait que : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$, comme $x(t) = \frac{x_{\max}}{P(\text{H}_2)_{\max}} \cdot P(\text{H}_2)_t$, alors $v = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left(\frac{x_{\max}}{P(\text{H}_2)_{\max}} \cdot P(\text{H}_2)_t \right)$

D'où $v = \frac{x_{\max}}{V \cdot P(\text{H}_2)_{\max}} \frac{dP(\text{H}_2)_t}{dt}$

9. La vitesse de la réaction chimique à l'instant $t = 0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$:

On a $v(t=0) = \frac{x_{\max}}{V \cdot P(\text{H}_2)_{\max}} \frac{dP(\text{H}_2)_t}{dt} \Big|_{t=0}$, AN $v_0 = \frac{7,65 \cdot 10^{-3}}{75 \cdot 10^{-3} \cdot 737,5} \cdot \left(\frac{700-0}{60-0} \right)$,

donc : $v_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2. 2 Suivi temporel d'une transformation chimique par la conductimétrie

Activité 3 : suivi de l'évolution d'une transformation chimique par la conductimétrie

On se propose d'étudier, par **conductimétrie**, la cinétique de l'hydrolyse du **2-chloro-2-méthylpropane** qu'on notera simplement **RCl**.

On verse, dans un bécher, 50 ml d'eau distillée et 25 ml d'alcool (éthanol) et on met le bécher dans un bain marie à température de 40°C .

À l'instant $t=0$ on verse un volume $V = 1 \text{ mL}$ de 2-chloro-2-méthylpropane dans le mélange eau-éthanol et on plonge dans le bécher une cellule conductimétrique préalablement étalonnée puis on mesure la conductivité $\sigma(t)$ à différentes dates.

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 : $\text{RCl}_{(l)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{ROH}_{(l)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

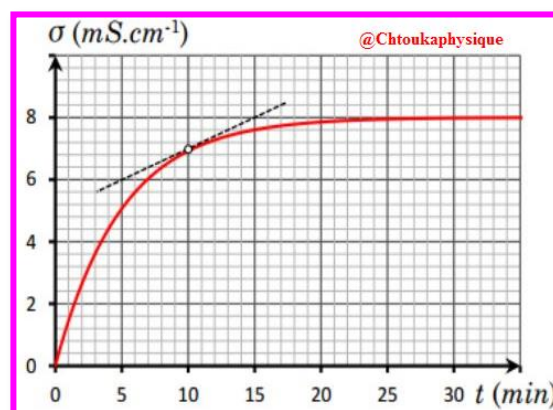
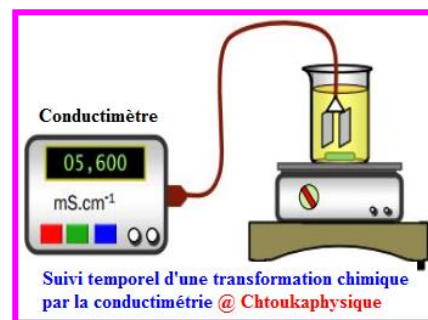
La courbe ci-contre, représente la **variation de la conductivité de la solution en fonction du temps**

Données :

- la masse molaire de **RCl** est : $M(\text{RCl}) = 92,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La masse volumique de **RCl** est : $\rho = 0,85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- La conductivité d'une solution est : $\sigma(t) = \sum \lambda_{x_i} [x]_i$

❖ Exploitation

1. Pourquoi peut-on effectuer un **suivi conductimétrique** pour cette transformation ?
2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique étudiée.
3. Calculer n_0 la quantité de matière initiale de composé organique, et déduire l'avancement maximal $x_{\max}$



- 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 $\lambda_{H_3O^+}$ et λ_{Cl^-}
- Montrer que l'avancement de la réaction s'écrit : $x(t) = \frac{x_{max}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma(t)$
- Calculer la composition du système chimique à l'instant $t = 7 \text{ min}$
- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- Trouver qu'à l'instant $t_{1/2}$, on a $\sigma(t_{1/2}) = \frac{\sigma_{max}}{2}$ et en déduire la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- Exprimer la vitesse de la réaction en fonction de $\sigma(t)$
- Vérifier que la vitesse volumique de la réaction chimique à l'instant $t = 10 \text{ min}$ est :
 $v = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- En gardant, les concentrations initiales des réactifs et en diminuant la température à 20°C , tracer sur la figure précédente la nouvelle évolution de $\sigma = f(t)$

❖ Interprétation

- On peut effectuer un suivi **conductimétrique** de cette transformation car elle est lente et il se **forme des ions** au cours de la transformation. autrement dit **la formation des ions** H_3O^+ (aq) et Cl^- (aq) entraîne **l'augmentation de la conductivité** du milieu réactionnel
- Tableau d'avancement de la réaction chimique

Équation de la réaction chimique		$RCl_{(l)} + 2 H_2O_{(l)} \rightarrow ROH_{(l)} + H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$				
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)				
État initial	0	$n_0(RCl)$	En excès	0	0	0
au cours de la transformation	$x(t)$	$n_0(RCl) - x(t)$	En excès	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
État final	x_{max}	$n_0(RCl) - x_{max}$	En excès	x_{max}	x_{max}	x_{max}

- Calculons $n_0(RCl)$:

On sait que $n_0(RCl) = \frac{m(RCl)}{M(RCl)}$, comme $\rho(RCl) = \frac{m(RCl)}{V(RCl)}$, alors $n_0(RCl) = \frac{\rho(RCl) \cdot V(RCl)}{M(RCl)}$,

AN $n_0(RCl) = \frac{0,85,1}{92,6}$, D'où $n_0(RCl) = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 9,2 \text{ mmol}$

Puisque l'eau est en excès, alors RCl est un réactif limitant, alors $n_0(RCl) - x_{max} = 0$

Donc $x_{max} = n_0(RCl) = 9,2 \text{ mmol}$

- Déterminons l'expression de la conductivité $\sigma(t)$:

On sait que : $\sigma(t) = \sum \lambda_{x_i} [x]_i$ alors $\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+} [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-} [Cl^-]$ et d'après le tableau d'avancement, on a $[H_3O^+] = [Cl^-] = \frac{x(t)}{V}$, d'où $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x(t)}{V}$

- À l'instant t , on a : $\sigma(t) = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x(t)}{V}$ (1)

et à l'instant t_f (l'état final) on a $\sigma(t_f) = \sigma_{max} = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x_{max}}{V}$ (2)

Relation 1 donne $\frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x(t)}{V}}{(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}) \frac{x_{max}}{V}}$, alors $\frac{\sigma(t)}{\sigma_{max}} = \frac{x(t)}{x_{max}}$ donc $x(t) = \frac{x_{max}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma(t)$

- La composition du système chimique l'instant $t = 7 \text{ min}$

D'après le tableau d'avancement on a :

$n(RCl)_{t=7\text{min}} = n_0(RCl) - x = 9,2 - x$, $n(ROH)_{t=7\text{min}} = n(H_3O^+)_{t=7\text{min}} = n(Cl^-)_{t=7\text{min}} = x$

- Calculons x (à $t = 7 \text{ min}$) :

on a $x(t = 7 \text{ min}) = \frac{x_{max}}{\sigma_{max}} \cdot \sigma(t = 7 \text{ min})$ et d'après la courbe on a $\sigma(t = 7 \text{ min}) = 6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

et $\sigma_{max} = 8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, AN $x(t = 7 \text{ min}) = \frac{9,2}{8} \cdot 6$, donc $x(t = 7 \text{ min}) = 6,9 \text{ mmol}$

d'où $n(RCl)_{t=7\text{min}} = 9,2 - 6,9 = 2,3 \text{ mmol}$,

$n(ROH)_{t=7\text{min}} = n(H_3O^+)_{t=7\text{min}} = n(Cl^-)_{t=7\text{min}} = 6,9 \text{ mmol}$

7. Le temps de demi-réaction est **la durée** au bout de laquelle **l'avancement x** est égal à **la moitié de l'avancement final**.

8. À l'instant $t = t_{1/2}$ on a $x(t_{1/2}) = \frac{x_{\max}}{\sigma_{\max}} \cdot \sigma(t_{1/2})$, ce qui donne $\frac{x_{\max}}{2} = \frac{x_{\max}}{\sigma_{\max}} \cdot \sigma(t_{1/2})$,

alors $\sigma(t_{1/2}) = \frac{\sigma_{\max}}{2}$

9. Déterminons la vitesse volumique de la réaction chimique en fonction de $\sigma(t)$

On sait que : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$, comme $x(t) = \frac{x_{\max}}{\sigma_{\max}} \cdot \sigma(t)$, alors $v = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} \left(x(t) \right) = \frac{x_{\max}}{\sigma_{\max}} \cdot \sigma(t)$

D'où $v = \frac{x_{\max}}{V \cdot \sigma_{\max}} \frac{d\sigma(t)}{dt}$

10. **La vitesse** de la réaction chimique à l'instant $t = 10 \text{ min}$ en **mol.L⁻¹.min⁻¹**

On a $v(t = 10 \text{ min}) = \frac{x_{\max}}{V \cdot \sigma_{\max}} \frac{d\sigma(t)}{dt} \Big|_{t=10 \text{ min}}$, AN $v(t = 10 \text{ min}) = \frac{9,2 \cdot 10^{-3}}{76 \cdot 10^{-3} \cdot 3,8} \cdot \left(\frac{8-6}{15-5} \right)$,

D'où $v(t = 10 \text{ min}) = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

11. **La durée d'évolution** de la réaction chimique est **grande**, puisque **la température** est **un facteur cinétique**, **plus la température est petite plus la vitesse de la réaction chimique est faible**, par conséquent **la durée de la réaction chimique est grande**

✚ Exercice 7 : Étude cinétique d'une transformation chimique par conductimétrie

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse basique (saponification) d'un ester (E) de formule, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ par suivi conductimétrie.

On mélange rapidement dans un bécher une quantité $n_1 = 10^{-3} \text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) et une quantité n_2 de l'ester en excès, à 25 °C. Une réaction lente d'équation : $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{aq})$ se déroule dans le bécher.

Cette réaction d'hydrolyse de l'ester est considérée comme une transformation chimique totale. On note V le volume total du mélange réactionnel.

À l'aide d'un conductimètre, on mesure la conductance G du mélange réactionnel au cours du temps (la courbe ci-contre)

1. Expliquer la diminution de la conductance mesurée au cours de la transformation chimique.

2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction chimique.

3. Donner l'expression de la conductance initiale G_0 (à $t = 0$) en fonction de k , n_1 , V et des conductivités molaires ioniques.

4. Montrer que l'expression de la conductance $G(t)$, à date t, est de la forme : $G(t) = A x + B$ en précisant l'expression de A et B en fonction de x , k , n_1 , V, λ_1 , λ_2 et λ_3 . puis vérifier que $G_0 = B$

5. En déduire l'expression de la conductance finale G_f

6. Établir la relation suivante : $x = n_1 \cdot \frac{G_t - G_0}{G_f - G_0}$; puis déterminer la composition du mélange réactionnel à $t = 72 \text{ s}$

7. Trouver l'expression de la vitesse volumique de la réaction chimique en fonction de G_t , puis calculer sa valeur à l'instant initial

8. Démontrer que $G(t_{1/2}) = \frac{G_0 + G_f}{2}$

9. Déduire graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

✓ **Données :**

- $G = k \cdot \sigma$, avec σ la conductivité de la solution (S/m), G la conductance en (S), k : constante dépend de la cellule de mesure ($k = S / L$). La cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée S et séparées d'une distance L

- Conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25 °C : $\lambda_1(\text{HO}^-) = 1,99 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_2(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,09 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_3(\text{Na}^+) = 5,01 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. V = 100 mL

