

SUIVI TEMPOREL D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

I- LES MÉTHODES EMPLOYÉES POUR L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

1- Méthodes physiques

On emploie des méthodes physiques quand les concentrations de l'un des des espèces du milieu réactionnel sont liées à une grandeur physique mesurable.

On cite quelques méthodes :

- Mesure de la conductivité : Si le milieu réactionnel contient des ions qui participent à la transformation
- Mesure du pH : Si le milieu réactionnel contient des ions oxonium qui participent à la transformation
- Spectrophotométrie : Si l'un des espèces chimique est teinté

2- Méthode chimique

Cette méthode se base sur le dosage de l'un des réactifs ou l'un des produits. Elle présente quelques défauts, en effet :

- La réaction du dosage doit être totale
- L'étude se fait d'une façon intermittente et rapide
- Il faut faire des prises du milieu réactionnel ou avoir plusieurs échantillons

Remarque : Cette méthode ne permet pas de faire le suivi d'une façon continue

II- SUIVI D'UNE TRANSFORMATION PAR DOSAGE DIRECT

Activité :

On mélange 50 ml d'une solution d'eau oxygénée à 56 mmol l^{-1} , 1 ml d'acide sulfurique à 3 mol l^{-1} et 50 ml d'une solution d'iodure de potassium à $0,2 \text{ mol l}^{-1}$.

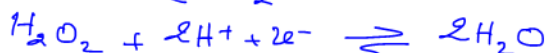
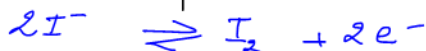
On se propose de faire le suivi de la transformation en essayant de tracer $x = f(t)$ (la variation de l'avancement de la réaction en fonction du temps). Pour cela on procède de la manière suivante :

Après avoir homogénéisé le mélange, on fractionne le mélange en échantillons de même volume $V_0 = 10 \text{ ml}$.

A un instant t on effectue la trempe de l'un des échantillons puis le dosage de l'iode qu'il contient.

Remarque : Le fait de tremper l'échantillon provoque l'arrêt de la réaction chimique.

- L'équation chimique entre I^- et H_2O_2 (I_2/I^- et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)



- tableau d'avancement

	H_2O_2	$+ 2\text{I}^-$	$+ 2\text{H}^+ \longrightarrow$	I_2	$+ 2\text{H}_2\text{O}$
$t=0$	C_1V_1	C_2V_2	-	0	excl
t	$C_1V_1 - x$	$C_2V_2 - 2x$	-	x	-
t_f			-		

D'après le tableau $n(I_2) = x$ dans le milieu réactionnel de $V = 100 \text{ ml}$

• Dans chaque échantillon se trouve $n'(I_2) = \frac{x}{10}$

• On effectue le dosage (dosage) de l'échantillon par $S_2O_3^{2-}$ afin de déterminer $n'(I_2)$ à l'instant t .

- I_2 est le réactif titré (المعاير)

- $S_2O_3^{2-}$ est le réactif titrant (المعاير)

- Les couples redox du titrage sont $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ et I_2/I^-

Le tableau d'avancement du titrage

	I_2	$+ 2 S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons$	$2 I^-$	$+ S_4O_6^{2-}$
$t=0$	$n'(I_2)$	CV_E	0	0
t_E	$n'(I_2) - x_E$	$CV_E - 2x_E$	$2x_E$	x_E

- A l'équivalence :

$$n'(I_2) - x_E = 0 \text{ et } CV_E - 2x_E = 0$$

$$x_E = n'(I_2) \text{ et } x_E = \frac{CV_E}{2}$$

$$\text{On en déduit : } n'(I_2) = \frac{CV_E}{2}$$

$$\begin{aligned} x &= n(I_2) = 10 n'(I_2) \\ &= 10 \cdot \frac{CV_E}{2} \\ x &= 5 CV_E \end{aligned}$$

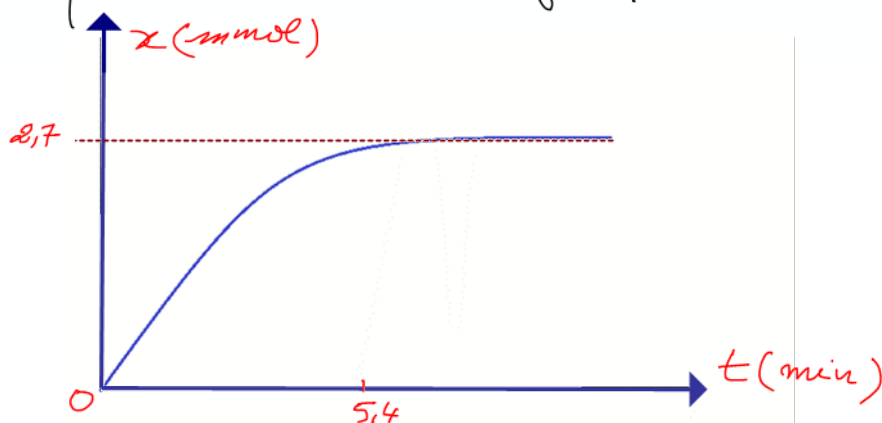
• En répétant l'opération pour chaque échantillon à des instants différents, on obtient le tableau suivant.

(on donne $C = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$)

• Les valeurs obtenues lors de ce dosage sont.

$t(\text{min})$	0	2	6	10	15	20	30	40	50	60	80
$V_E(\text{ml})$	0	1,2	2,7	3,5	4,2	4,7	5,1	5,3	5,4	5,4	5,4
$x(\text{mmol})$								2,66	2,7	2,7	2,7

• La courbe représentative de $x = f(t)$ est :



Remarque : Les autres types de suivi seront mentionnés sous forme d'exercices

III- VITESSE VOLUMIQUE D'UNE REACTION CHIMIQUE

1- Définition

On définit la vitesse volumique d'une réaction chimique, qui se passe dans un volume constant comme étant la dérivée par rapport au temps de l'avancement x de la réaction, divisée le volume V du milieu réactionnel.

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

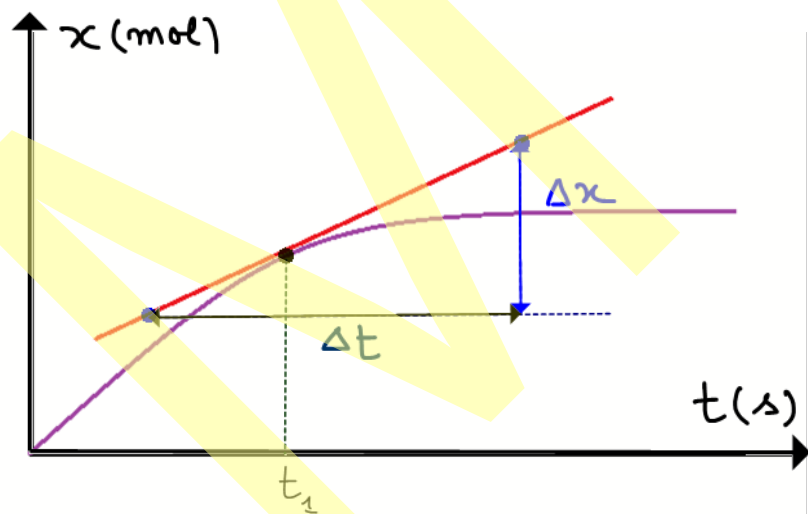
L'unité de v est : $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

(on peut l'exprimer aussi en $\text{mol l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ou autres, tout dépend du graphique)

2- Comment déterminer la vitesse volumique d'une réaction à un instant donné à partir de la courbe $x = f(t)$

Pour déterminer la vitesse volumique de la réaction à un instant t_1 à partir de cette courbe on procède de la manière suivante :

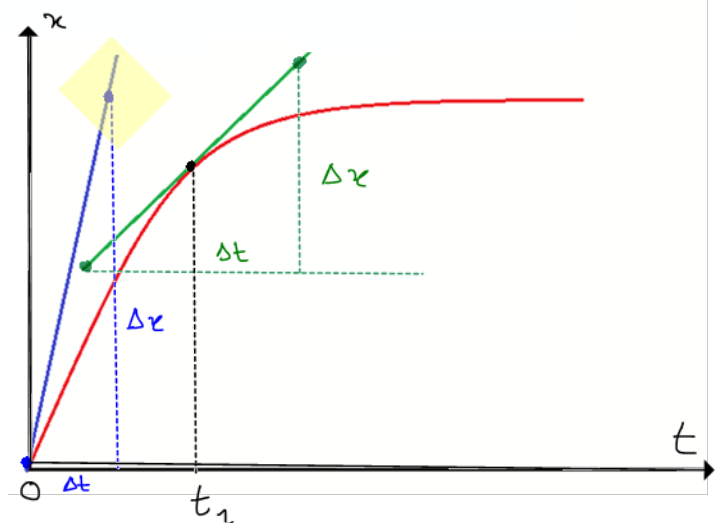
- On calcule la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse t_1
- On divise cette pente par la valeur du volume du système chimique



Remarque importante :

D'après la figure ci-contre, on remarque que la valeur de la pente diminue avec le temps et ce du fait qu'au cours de la transformation les concentrations des réactifs diminuent ce qui entraîne une diminution de la vitesse.

$$\left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)_0 > \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right)_{t_1} \text{ donc } v_0 > v_{t_1}$$



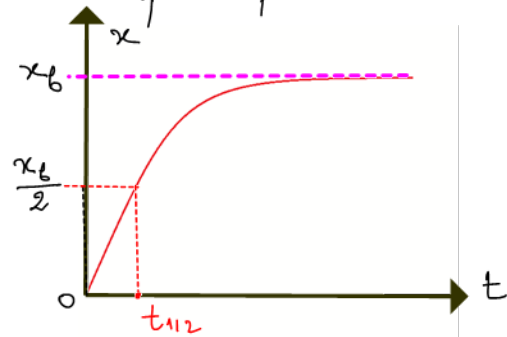
IV- TEMPS DE DEMI-REACTION

1- Définition

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ c'est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale.

2- Détermination de t

On peut déterminer $t_{1/2}$ graphiquement :
ou par calcul (on verra dans les exercices)



3- Utilité du temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire à l'achèvement de la transformation chimique étudiée.

Exercice d'application

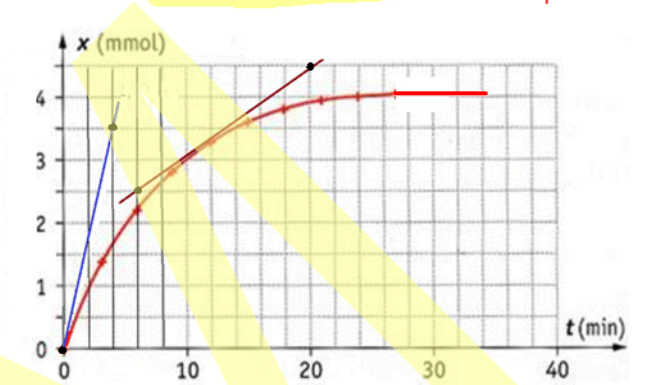
On étudie la cinétique de la transformation lente au cours de laquelle H_2O_2 oxyde les ions iodure I^- en solution aqueuse acidifiée. L'équation de la réaction est la suivante :



À $t=0$, on mélange dans un erlenmeyer un volume $V_1 = 100 \text{ ml}$ d'eau oxygénée de concentration $C_1 = 0,04 \text{ mol l}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 100 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $C_2 = 1 \text{ mol l}^{-1}$, ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

La courbe ci-contre représente la variation de l'avancement x en fonction de temps.

- 1) Rapeler la définition de la vitesse volumique de la réaction.
- 2) Calculer la vitesse volumique de la réaction à $t=0 \text{ min}$ puis à $t=10 \text{ min}$.



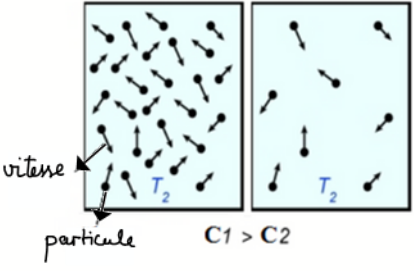
Quel est le facteur cinétique qui a influencé sur la vitesse volumique au cours de cette transformation.

- 3) Définir le temps de demi-réaction. Trouver la valeur de $t_{1/2}$ (graphiquement).
- 4) Sans calcul, déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction à $t=35 \text{ min}$.

Solution

V- INTERPRETATION MICROSCOPIQUE

Pour qu'une réaction ait lieu il faut que les entités chimiques (atomes, molécules ou ions) des réactifs subissent des chocs efficaces.

Influence de la concentration des réactifs.	 Plus la concentration des réactifs est importante, plus le nombre de chocs se produisant dans un temps donné est grand, plus la transformation est rapide
Influence de la température.	 Plus la température du milieu réactionnel est élevée (plus l'agitation thermique est importante alors les entités réactives ont alors une vitesse plus grande et une énergie cinétique plus élevée.), plus la fréquence des chocs est grande et plus la transformation est rapide (vitesse de réaction augmente).