

SUIVI TEMPOREL D'UNE TRANSFORMATION

I. Suivi l'évolution temporelle d'une transformation chimique :

Le suivi, quantitative, temporel d'une transformation chimique permet de savoir la composition du système à chaque instant.

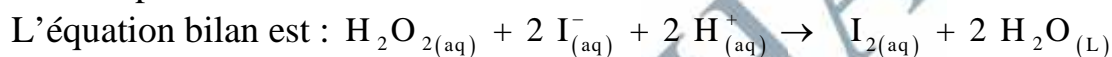
Du point de vue expérimental, ce suivi fait appel à des techniques de mesures de pression, de conductance, concentration,

1) Suivi à l'aide d'une méthode chimique : le titrage

1-1/ Principe :

Exemple dosage des ions iodures $I_{(aq)}^-$ par l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$.

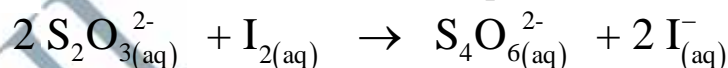
✓ En milieu acide, les ions iodures $I_{(aq)}^-$ sont oxydés en diiode $I_{2(aq)}$ par l'eau oxygénée. Cette réaction est lente et le milieu prend une teinte jaune qui s'accroît progressivement pour devenir brune.



✓ L'étude de la cinétique de la réaction consiste à prélever à des instants (ou dates) successifs, un peu de mélange réactionnel et à doser **la quantité de diiode** $I_{2(aq)}$ formé à chaque date.

✓ Ce travail terminé, on peut alors tracer la courbe donnant la quantité de diiode formé en fonction du temps $n(I_2) = f(t)$.

✓ Le dosage du diiode formé se fait par oxydoréduction. Le diiode à doser est réduit par une solution de thiosulfate de sodium selon l'équation bilan : **voir Vidéo**



où $S_4O_6^{2-}$ est l'ion tétrathionate.

✓ Le signal du point d'équivalence est la disparition de la teinte due au diiode.

1-2/ Préparation des solutions et du montage :

✓ Placer un papier blanc sur l'agitateur magnétique.

✓ Dans un bécher, préparer un volume $V_0 = 10,0$ mL de la solution d'eau oxygénée de concentration $C_0 = 0,10$ mol.L⁻¹ à l'aide d'une pipette munie d'un pipeteur ou d'une poire aspirante.

✓ Verser dans un autre bécher, à l'aide d'une pipette de 20,0 mL et d'une pipette de 5,0 mL, un volume $V_1 = 25,0$ mL de solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ puis un volume $V_2 = 5,0$ mL d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration $C_2 = 1,0$ mol.L⁻¹.

✓ Une personne prépare 2 béchers avec environ 20 mL d'eau froide, mesurée à l'éprouvette graduée.

✓ L'autre personne remplit la burette avec un bécher « à bec » contenant une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_3 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Chasser l'air de la partie basse et faire le zéro.

✓ Conserver le bécher contenant la solution de thiosulfate de sodium pour la suite.

1-3/ Manipulation :

- ✓ Verser rapidement l'eau oxygénée dans le bécher contenant la solution d'iodure de potassium et l'acide sulfurique en déclenchant simultanément le chronomètre. Homogénéiser le mélange.
- ✓ Une minute avant chaque date, on prélève $V' = 5,0$ mL du milieu réactionnel.
- ✓ Versez-les dans l'eau glacée, afin d'arrêter la réaction, à des des instants différentes.
- ✓ Une autre personne s'occupe du dosage.

1-4/ Dosage :

- ✓ Faites couler doucement la solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en présence d'empois d'amidon.
- ✓ On obtient l'équivalence lorsque la couleur de la solution devient bleue.
- ✓ Noter vos mesures dans un tableau.
- ✓ Préparer le bécher et l'eau froide pour le prélèvement suivant.

1-5/ Résultats :

Dates (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
V_{Eq} (mL)											

équation de la réaction :	Avancement (en mol)	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$				
Etat initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	0	
A l'équivalence	X_{eq}	$n_1 - 2 X_{\text{eq}} = 0$	$n_2 - X_{\text{eq}} = 0$	X	2X	

A l'équivalence et dans le volume V' on a :

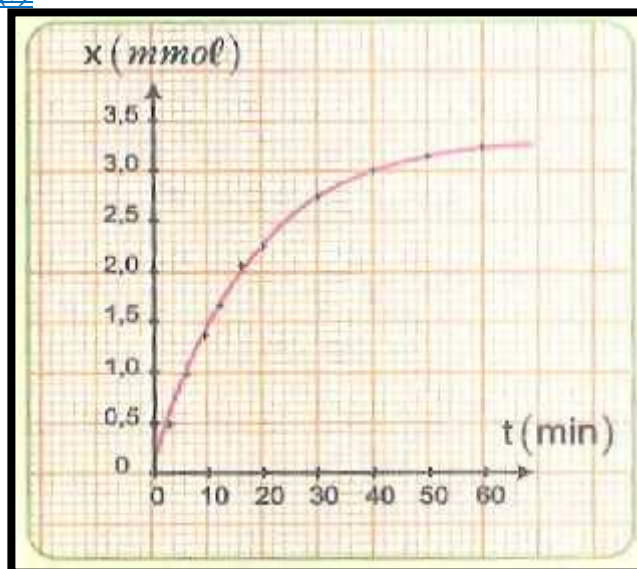
$$n(\text{I}_2) = \frac{C_3 \times V_{\text{Eq}}}{2}$$

Dates (min)	0	3	6	9	12	16	20	30	40	50	60
$n(\text{I}_2)$ (mmol)	0										

équation de la réaction :	Avancement (en mol)	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
Etat initial	$x = 0$	n_1	n_2	excès	0	excès
En cours	x	$n_1 - X$	$n_2 - 2X$		X	
Etat final	$x = X_{\text{max}}$	$n_1 - X_{\text{max}}$	$n_2 - 2X_{\text{max}}$		X_{MAX}	

D'après le tableau d'avancement $x(t) = n(I_2)$

t (s)	0	180	360	540	720	960	1200	1800	2400	3000	3600
x (mmol)											

1-6/ Tracer la courbe $x = f(t)$ 2) Suivi à l'aide d'une méthode physique :2-1/ Suivi à l'aide d'un capteur de pression :

Exemple suivi de la réaction entre le magnésium Mg et l'acide chlorhydrique HCl

Principe :

Si une transformation chimique produisant un gaz a lieu dans une enceinte fermée contenant initialement de l'air à la pression atmosphérique, alors *l'augmentation de pression* est **proportionnelle** à la *quantité de matière du gaz* formée à température et volume constants (pour des gaz parfaits $P \times V = n \times R \times T$).

Seul l'écart de pression ΔP est à prendre en compte. Cet écart de pression, est la pression partielle du gaz formé dans l'enceinte close au cours de la transformation chimique.

$$\Delta P = P_f - P_{\text{atm}} = P(\text{H}_2) \Rightarrow \Delta P \times V = n(\text{H}_2) \times R \times T$$

Avec R : constante des gaz parfait est égale $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et ΔP (en Pa)

$$V \text{ (en m}^3\text{) et } T \text{ (en K) " } T(\text{K}) = T(\text{C}) + 273^\circ \text{ "}$$

Enfin de la manipulation on obtient le tableau ci-dessous :

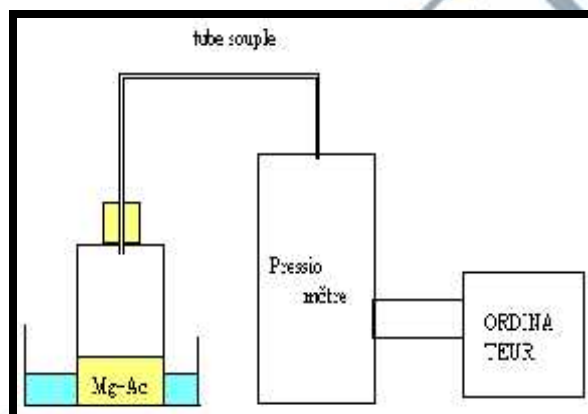
t (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
P(hPa)	0										
$n_{\text{exp}}(\text{H}_2)$ (mol)											

□ Dispositif expérimental

- ✓ Flacon plastique de 100mL, muni d'un bouchon troué et d'un tube
- ✓ Pressiomètre ou Manomètre ,
- ✓ Ordinateur avec carte d'acquisition ou logiciel d'exploitation des mesures
- ✓ Magnésium en ruban.
- ✓ Acide chlorhydrique 0,5mol.L⁻¹
- ✓ Cristalliseur contenant de l'eau ou Bain thermostaté, pour maintenir la température du milieu réactionnel constante.

□ Mode opératoire:

- ✓ Introduire dans le flacon de 500 mL un volume d'acide chlorhydrique V = 20 mL de concentration 0, 1mol.L⁻¹
- ✓ Placer une masse m = 84 mg de ruban de magnésium dans le falcon.
- ✓ Adapter le bouchon au flacon (le magnésium tombe alors dans l'acide).
- ✓ à t = 0 s et à température constante de T = 20 °C , on lancer l'acquisition.



□ Résultats :

Dates t (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
P(hPa)	1013	1019	1025	1031	1036	1040	1044	1047	1050	1052	1052

□ Exploitation des résultats :

- la relation entre quantité de matière du dihydrogène n(H₂) et pression du dihydrogène lUP :

$$n(\text{H}_2) = \Delta P \times \frac{V}{R \times T} = \Delta P \times \frac{V}{R \times T}; \Delta P = P - P_i; V = 500 \text{ mL}; T = 20^\circ\text{C}$$

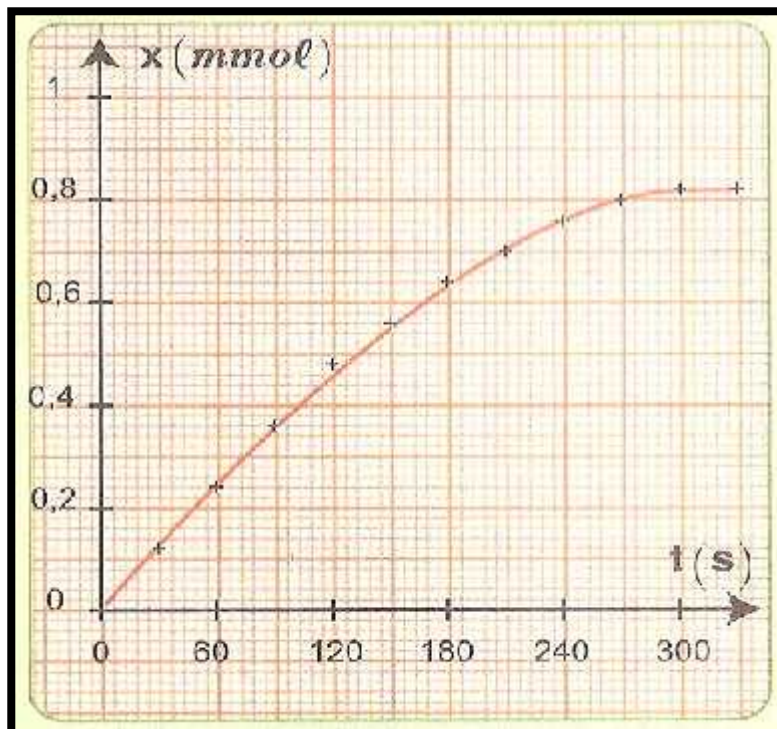
- la relation entre n(H₂) et x :

Equation de la réaction :	Avancement (en mol)	$\text{Mg}_{(s)} + 2\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ \rightarrow \text{Mg}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(L)}$				excès
Etat initial	x = 0	n ₁	n ₂	0	0	
En cours	x	n ₁ -X	n ₂ -2X	X	X	
Etat final	x = x _{max}	n ₁ -X _{max}	n ₂ -2X _{max}	X _{MAX}	X _{MAX}	

à l'instant t : n(H₂) = X

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

Tracer la courbe $x = f(t)$



b/ Suivi par conductimétrie :

□ Rappels de conductimétrie :

✓ Un conductimètre mesure toujours la conductance G (en Siemens, de symbole S) de la portion de solution comprise entre les 2 plaques de sa cellule conductimétrique.

✓ La conductance G dépend de : $G = \frac{S}{L} \times \sigma = k \times \sigma$

➤ La cellule du conductimètre dont la constante. $k = \frac{S}{L}$ (en m^{-1}), L distance entre les plaques de la cellule (en m) et S , surface d'une plaque (en m^2).

➤ La conductivité σ (en $S \cdot m^{-1}$) de la solution ionique. elle caractérise la solution ionique : Pour une température donnée, elle dépend de la concentration des différents ions X_i qui la constituent et de leur conductivité molaire ionique λ_i selon la formule :

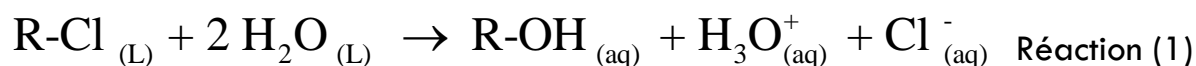
$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

† en $S \cdot m^{-1}$, λ_i en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$

□ Expérience :

On se propose d'étudier, par conductimétrie, la cinétique de l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane qui est noté $R-Cl$.

On suppose que la seule réaction qui a eu lieu au cours de la transformation étudiée a pour équation :



R-OH représente le 2-méthylpropan-2-ol qui est produit au cours de la transformation.

□ **Mode opératoire :**

Le 2-chloro-2-méthylpropane (R-Cl) est peu soluble dans l'eau mais il est très soluble dans un mélange eau - acétone en proportions appropriées.

On verse dans un bécher de 100 mL, 50 mL d'eau distillée et 25 mL d'alcool. On place le bécher dans un bain marie à 20°C.

On ajoute au mélange réactionnel une quantité de matière $n_i(\text{R-Cl}) = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de 2-chloro-2-méthylpropane (R-Cl).

On homogénéise le mélange réactionnel puis on plonge la cellule du conductimètre dans ce mélange et on note la conductivité du mélange chaque 200 s.

□ **Résultats :**

Dates t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
(S.m ⁻¹)	0	0,489	0,977	1,270	1,466	1,661	1,759	1,856	1,905	1,955	1,955

□ **Exploitation des résultats:**

➤ la relation entre la conductivité et l'avancement x :

Equation de la réaction :	Avancement (en mol)	$\text{R-Cl}_{(L)} + \text{H}_2\text{O}_{(L)} \rightarrow \text{R-OH}_{(L)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$				
Etat initial	x = 0	n ₀	excès	0	0	0
En cours	x	n ₀ -X		X	X	X
Etat final	x = x _{max}	n ₀ -X _{MAX}		X _{MAX}	X _{MAX}	X _{MAX}

à l'instant t : $\sigma(t) = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \times [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] + \lambda_{\text{Cl}^-} \times [\text{Cl}^-_{(aq)}]$

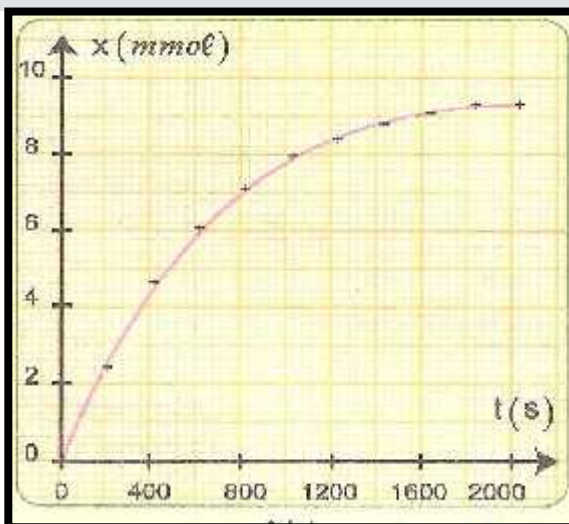
d'après le tableau : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = [\text{Cl}^-_{(aq)}] = \frac{x(t)}{V}$

$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \times \frac{x(t)}{V} \Rightarrow x(t) = \sigma(t) \times \frac{V}{(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}$$

➤ **Résultats :**

t (s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
x (mol)	0	2,40	4,60	5,98	6,90	7,82	8,62	8,73	8,96	9,20	9,20

Tracer la courbe $x = f(t)$



II. Vitesse (volumique) de réaction et Temps de demi réaction :

2-1/ Vitesse (volumique) de réaction:

□ Définition :

La vitesse volumique d'une réaction à une date t est égale à la valeur de la dérivée par rapport au temps de la fonction $x(t)$, calculée à la date t , divisée par le volume V_s du mélange réactionnel.

$$v(t) = \frac{1}{V_s} \times \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)_t \quad \text{en } \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ ou } \text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1} \dots\dots$$

□ Interprétation graphique de v :

Graphiquement, $\left(\frac{dx}{dt} \right)_t$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe

représentative de la fonction $x(t)$ à la date t . On multiplie ce coefficient par $\frac{1}{V_s}$

□ Evolution de la vitesse V au cours du temps :

Les tangentes deviennent « horizontales » : le coefficient directeur de ces tangentes diminue au cours du temps, par conséquent, la vitesse volumique de la réaction **diminue** au cours du temps. On interprète ce résultat par le fait que la concentration en réactifs diminue.

□ Les facteurs cinétiques :

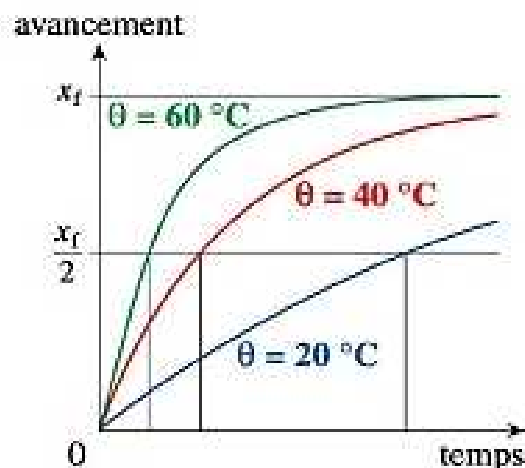
Voir animation

Un facteur cinétique (*température, concentrations des réactifs, catalyseurs*) est une grandeur qui modifie la durée (donc la vitesse) d'une transformation chimique.

Parmi les facteurs cinétiques on a :

➤ Influence de la température : vidéo

Plus la température augmente plus la vitesse de la réaction augmente. L'avancement final est plus rapidement atteint. On dit que la température est un facteur cinétique.



➤ Influence de la concentration des réactifs :

Voir animation

Une réaction chimique est d'autant plus rapide que la concentration initiale d'au moins un des réactifs est plus élevée. On dit que la concentration des réactifs est un facteur cinétique.

Remarque :

D'autres facteurs que la température et la concentration des réactifs peuvent influencer la cinétique d'une transformation chimique comme la lumière, la présence d'un catalyseur

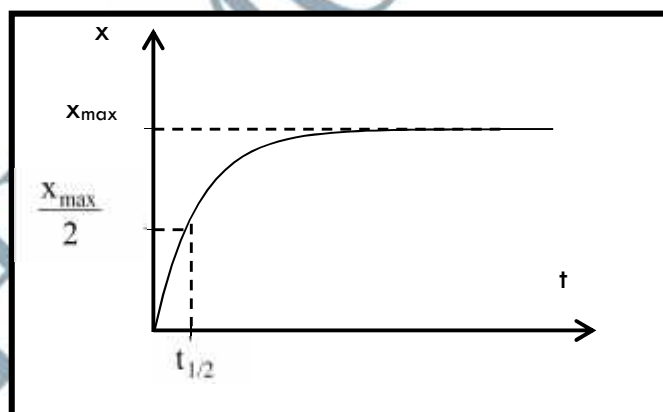
2-2/ Temps de demi réaction :

❑ Définition :

Le temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$ est la durée pour laquelle l'avancement X de la réaction est égal à la moitié de l'avancement final de la réaction : $x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}$.

Dans le cas des réactions totales : $x_f = X_{\max}$

❑ Détermination graphique :



III. INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE DES FACTEURS CINÉTIQUES

• Efficacité des chocs et conséquences :

Voir vidéo

La transformation chimique résulte *des chocs entre les réactifs*. Mais tous les chocs ne donnent pas lieu à une transformation. Ceux qui conduisent à une modification des liaisons sont des « *chocs efficaces* ».

Le concept de *choc efficace* permet de comprendre le fait que les transformations chimiques sont lentes. En effet, *plus les réactifs sont consommés, moins les chocs entre les molécules restantes de réactifs deviennent fréquents*.

La réaction ne se termine théoriquement jamais complètement car les dernières molécules mettent un temps infini pour se rencontrer.

- **Influence de la température :**

La vitesse des molécules augmente avec la température (la température est en lien avec l'agitation thermique), la violence des chocs également. Les chocs sont également plus fréquents ; parmi ces chocs, les chocs efficaces sont plus probables. Si $T \nearrow$ alors $v \nearrow$
Donc *La température est un facteur cinétique.*

- **Influence de la concentration :**

En solution, les molécules ou ions solvatés se heurtent et peuvent réagir. Lorsque les réactifs sont concentrés, *les probabilités de rencontres* sont plus importantes et *la vitesse de la réaction augmente*. Si $C \nearrow$ alors $v \nearrow$ Donc *La concentration est un facteur cinétique*

Remarque :

Si un réactif est un solide, la vitesse est d'autant plus grande que la surface du solide est grande.

- **Ajout d'un catalyseur (catalyse homogène et hétérogène)**

Un catalyseur est une entité chimique ajoutée au milieu réactionnel qui est capable **d'accélérer la vitesse** d'une réaction. Il ne figure pas dans l'équation bilan car ce n'est pas un réactif, il n'est pas consommé. Parfois, quand deux réactions sont possibles, un catalyseur peut orienter, privilégier une réaction.