

1 Suivi temporel d'une transformation chimique.

1.1 Méthodes utilisées dans la cinétique chimique

La **cinétique chimique** vise à suivre l'évolution d'une transformation chimique, en particulier à déterminer l'avancement x en fonction du temps $x = f(t)$.

Pour cela, des méthodes **physiques** et **chimiques** sont adoptées :

✎ **Méthodes physiques** sont utilisées lorsque certaines grandeurs 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 suivi continu de l'évolution de la quantité de matière ou de la concentration dans le temps, sans perturber le milieu réactionnel.

✎ **Méthodes chimiques** telles que le dosage. Ces méthodes ne permettent pas de suivre en continu l'évolution de la quantité de matière ou de la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le temps.

Quelques méthodes pour déterminer la quantité de matière

En fonction de la masse m	En fonction de volume de gaz V_{gaz}	En fonction de la pression P	En fonction de concentration C	On utilise la conductivité σ
$n = \frac{m}{M}$	$n = \frac{V}{V_m}$	$n = \frac{P.V}{R.T}$	$n = C.V$	$\sigma = \sum \lambda_i \cdot [X_i]$

1.2 Tableau d'avancement et l'avancement maximale.

Le **tableau d'avancement** décrit l'évolution des quantités de matière d'un système chimique de l'état initial à l'état final, en fonction de l'avancement x , qui est une grandeur exprimée en *mole* qui permet de rendre compte l'évolution des quantités de matière des espèces au sein d'un système chimique au cours du temps.

Équation de réaction		aA +	bB	→	cC +	dD
État du système	Avancement	quantité	de	matière	en	(mol)
État initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$		0	0
État intermédiaire	x	$n_i(A) - ax$	$n_i(B) - bx$		cx	dx
État final	x_{max}	$n_i(A) - ax_{max}$	$n_i(B) - bx_{max}$		cx_{max}	dx_{max}

Remarques

- ✎ si A est le réactif limitant donc : $n_i(A) - ax_{max} = 0$ D'où la valeur d'avancement maximale est : $x_{max} = \frac{n_i(A)}{a}$
- ✎ si B est le réactif limitant donc : $n_i(B) - bx_{max} = 0$ D'où la valeur d'avancement maximale est : $x_{max} = \frac{n_i(B)}{b}$.
- ✎ L'avancement maximale correspond à la valeur minimale obtenue de x_{max} .
- ✎ Le mélange est stœchiométrique si : $\frac{n_i(A)}{a} = \frac{n_i(B)}{b}$

2 vitesse volumique d'une réaction

2.1 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 :

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

☞ V : le volume de la solution (m^3).

☞ v : La vitesse volumique de la réaction en $mol.m^3.s^{-1}$

☞ $\frac{dx}{dt}$: la variation de l'avancement x de la réaction par rapport au temps ($mol.s^{-1}$)

2.2 Détermination de la vitesse volumique de réaction

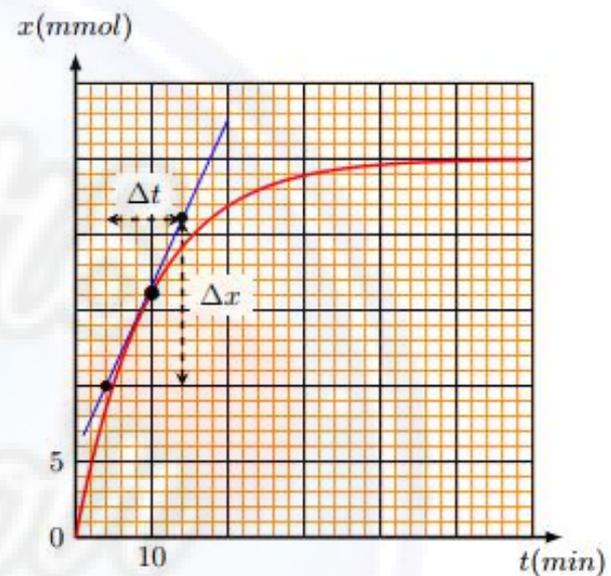
On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t choisie. On calcule la valeur du rapport $\frac{dx}{dt}$ qui représente le coefficient directeur de cette tangente, et on le divise par la valeur de V (volume de la solution).

Exemple :

☞ Calculer dans la figure ci-contre la vitesse de réaction à l'instant $t = 10min$, tel que le volume réactionnel est $V = 100mL$.

☞ **Correction :** On remplace dx par Δx et dt par Δt .

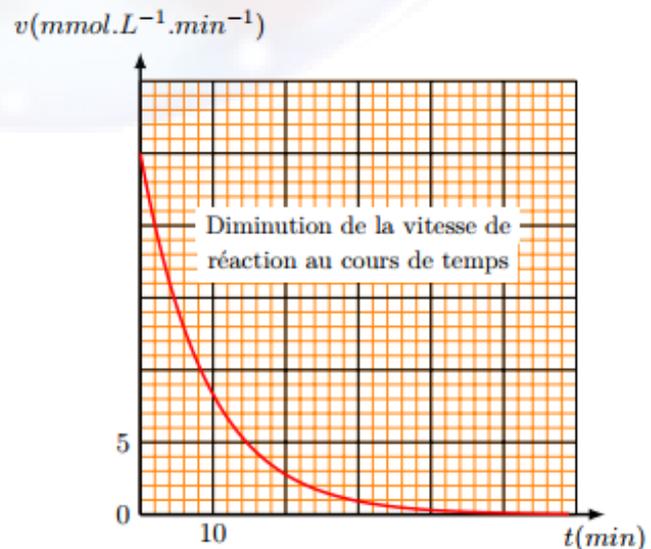
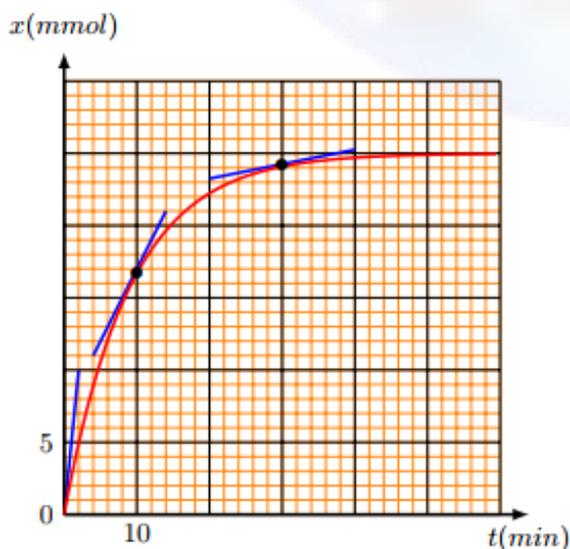
$$v_{10} = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{1}{0,1} \times \frac{(21 - 10) \times 10^{-3}}{14 - 4} = 0,011 mol.L^{-1}.min^{-1}.$$



2.3 Évolution de la vitesse de réaction au cours du temps .

Au cours de la transformation, la valeur de la pente (coefficient directeur) de la tangente diminue avec le temps. Et puisque la transformation se déroule dans un volume constant, alors : la vitesse de réaction diminue avec le temps.

☞ **Explication :** Pendant la transformation, la quantité de matière (concentration) des réactifs diminue au cours du temps ce qui explique la diminution de la vitesse de la réaction.



3 Temps de demi-réaction.

3.1 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 : $x(t_{1/2}) = \frac{x_{max}}{2}$

☞ Le temps de demi-réaction n'est pas constant car il dépend de plusieurs paramètres.

3.2 Détermination du temps de demi-réaction.

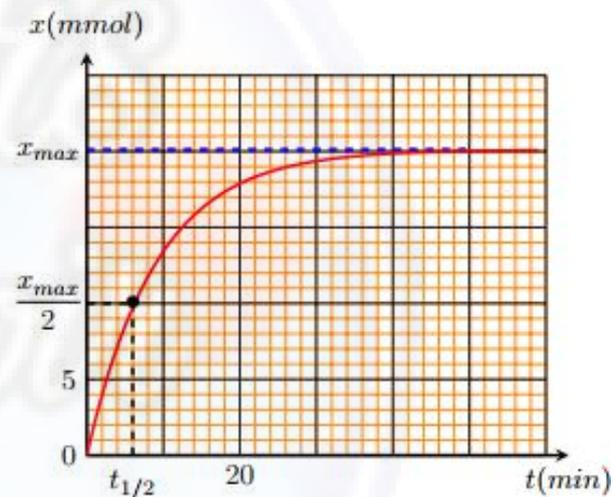
On le détermine graphiquement à partir de la courbe de variations de l'avancement $x = f(t)$:

- ✓ On détermine la valeur de l'avancement maximale x_{max} par le traçage d'une asymptote à la courbe.
- ✓ On détermine $\frac{x_{max}}{2}$ sur la courbe .
- ✓ On détermine le point d'intersection de la ligne horizontale d'ordonnée $\frac{x_{max}}{2}$ avec la courbe.
- ✓ L'abscisse du point d'intersection représente le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Remarques :

☞ 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 $t_f = 10t_{1/2}$)



4 Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation chimique.

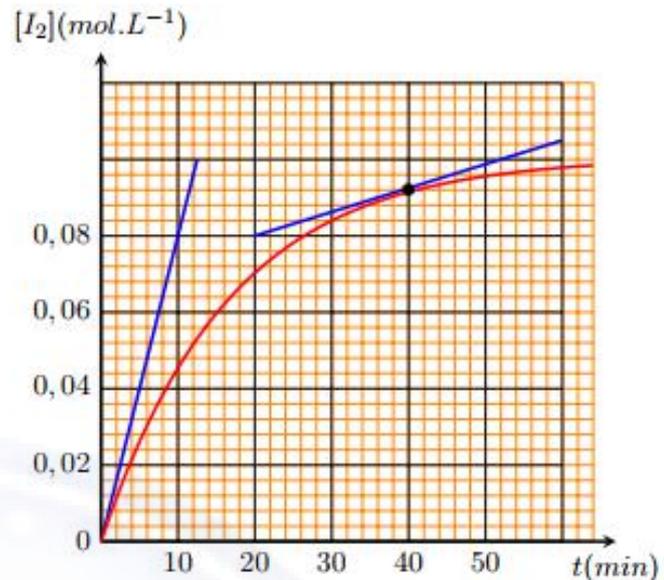
4.1 technique de dosage (Activité)

À la date $t = 0$, on mélange une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) de volume $V_1 = 0,50L$ et de concentration $C_1 = 0,40mol.L^{-1}$, avec un volume $V_2 = 0,50L$ de la solution des ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ de concentration $C_2 = 0,30mol.L^{-1}$.

• les couples mis en jeu dans la transformation est : $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$; I_2/I^-

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Calculer la quantité de matière initiale des réactifs, puis déduire leurs concentrations initiales.
3. Tracer le tableau d'avancement et déduire l'avancement maximale x_{max} et le réactif limitant.
4. D'après le tableau d'avancement, montrer que $x(t) = [I_2](t).V_T$. avec : $V_T = V_1 + V_2$.

5. Dédurre la valeur de la concentration maximale $[I_2]_{max}$ diiode formé.
6. à différentes dates, on effectue rapidement des prélèvements que l'on refroidit dans la glace fondante. On dose ensuite le diiode formé. L'ensemble des résultats de cette expérience permet de tracer le graphe représentant la variation de la concentration de diiode en fonction de temps $[I_2] = f(t)$. (voir la figure ci-contre).
 - 6.1 Quel est le rôle de la glace dans cette expérience.
 - 6.2 Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
 - 6.3 Calculer la vitesse volumique de formation du diiode formé aux instants $t_0 = 0$ et $t_1 = 40min$. Expliquer les résultats trouvés.

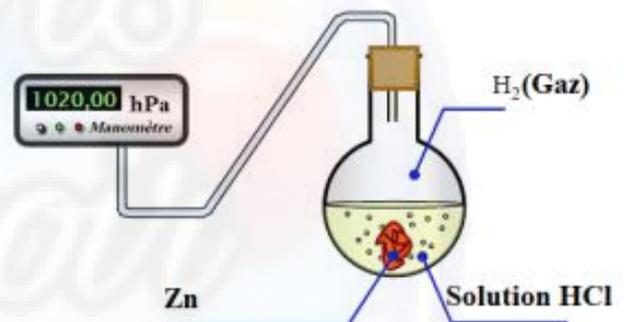


4.2 Mesure de la pression (Activité) .

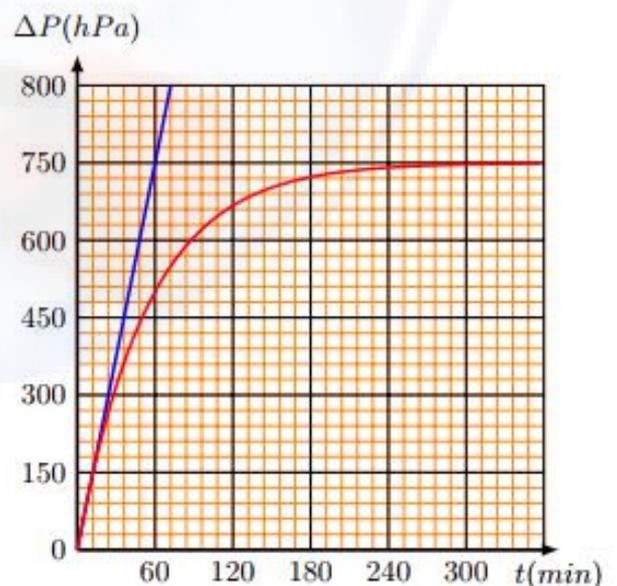
À l'instant $t = 0$, on introduit une masse $m = 0,50g$ de zinc dans un ballon de volume $V = 1L$ contenant $V_a = 75mL$ d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}; Cl^-_{(aq)}$) de concentration molaire $C = 0,40mol.L^{-1}$

• Données :

- La masse molaire du Zinc : $M(Zn) = 65,4g.mol^{-1}$
- les couples mis en jeu dans la transformation est : H_3O^+/H_2 ; Zn^{2+}/Zn
- L'équation des gaz parfait : $PV = nRT$
- On néglige le volume de la solution V_a devant le volume du ballon V .



1. Écrire l'équation bilan de la réaction.
2. Donner, en justifiant, autres techniques pour le suivi de l'évolution de cette transformation.
3. Calculer la quantité de matière initiale des réactifs.
4. Tracer le tableau d'avancement puis déterminer l'avancement maximal.
5. La courbe ci-contre représente la variation de la pression dans le ballon en fonction de temps $\Delta P = P_t - P_0$, tel que P_t représente la pression totale à un instant t , et P_0 la pression à $t = 0$; $P_0 = 1020hPa$.

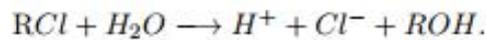


5.1 En appliquant l'équation d'état d'un gaz parfait et en utilisant le tableau d'avancement, montrer que : $x = \frac{x_{max}}{\Delta P_{max}} \cdot \Delta P$; avec $\Delta P_{max} = P_{max} - P_0$.

- 5.2 Déterminer, en justifiant votre réponse, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 5.3 Calculer la vitesse volumique de la transformation à l'instant $t_0 = 0$.

4.3 Mesure de la conductivité (Activité) .

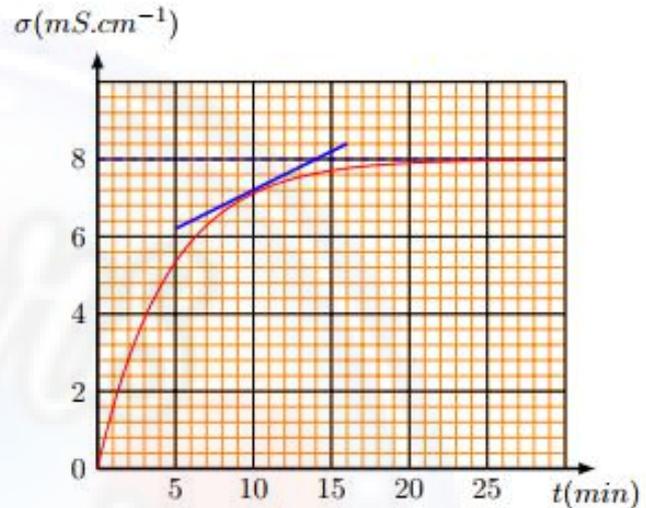
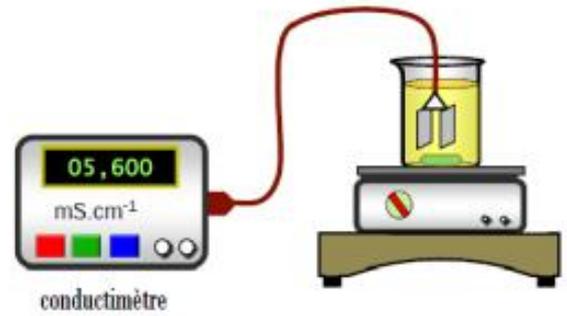
À la température $40^\circ C$, on introduit dans un bécher un volume $V_e = 30mL$ d'eau et un volume $V_{as} = 19mL$ d'acétone (permet d'homogénéiser le mélange), on ajoute au mélange un volume $V_{RCl} = 1mL$ de 2-chloro-2méthylpropane ($(CH_3)_3C - Cl$ qu'on le symbolise par $R - Cl$). Une réaction se produit est modélisée par :



• **Données :**

- La masse molaire de RCl : $M = 92,6g.mol^{-1}$
- La densité de RCl est : $d = 0,85$
- La masse volumique d'eau : $\rho_{eau} = 10^3g.L^{-1}$
- Le volume du mélange réactionnel est : $V = 50mL$.

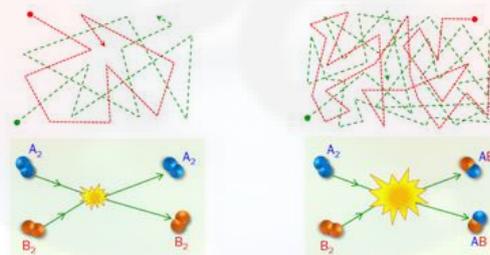
1. Montrer que la quantité de matière initiale de RCl est $n_0 = 9,18.10^{-3}mol$.
2. Tracer le tableau d'avancement puis déterminer l'avancement maximal.
3. quelles sont les espèces chimiques responsables à la variation de la conductivité du mélange.
4. Donner l'expression littérale de la conductivité $\sigma(t)$ de la solution en fonction de l'avancement x , du volume de la solution V et des conductivités molaires ioniques $\lambda_{H_3O^+}$ et λ_{Cl^-} .
5. Dédurre l'expression suivante : $x(t) = \frac{x_{max}}{\sigma_{max}}.\sigma(t)$.
6. Expliquer l'augmentation de la conductivité du mélange au cours de temps.
7. Déterminer, en justifiant, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
8. Calculer la vitesse volumique de la transformation à l'instant $t = 10$ min.



5 Agitation microscopique.

5.1 Agitation thermique

Les entités chimiques présentes dans un fluide sont en mouvement rapide, incessants et désordonnés. Elles sont amenées à se heurter et la fréquence des chocs est très élevée. **Plus la température est élevée, plus la vitesse des entités et la fréquence des chocs sont élevées.**



Conclusion

- La vitesse d'une réaction chimique dépend de la fréquence des chocs efficaces entre entités réactives. Plus cette fréquence est grande, plus la transformation est rapide.
- Plus le nombre d'entités réactives par unité de volume est grand, plus la fréquence des chocs efficaces est grande et plus la transformation est rapide. Le nombre d'entités relatives par unité de volume est proportionnel à la concentration de ces entités.
- Plus la température est élevée (augmentation de l'agitation thermique), plus la fréquence des chocs est grande et plus la transformation est rapide (vitesse de réaction augmente).
- Pour qu'un choc soit efficace, c'est à dire pour qu'il y ait apparition de molécules A-B, il faut casser la liaison A-A et la liaison B-B pour former deux liaisons A-B. la cassure des liaisons nécessite un apport d'énergie.