

Thème N°1

CINETIQUE CHIMIQUE



UN PEU D'HISTOIRE



Jacobus Henricus Van't Hoff (1852 - 1911)
Chimiste hollandais

Sa réputation s'imposa dès l'âge de vingt-deux ans, lorsqu'il donna une théorie de la structure des composés organiques. Il expliqua l'isomérisation optique.

Il fonda la cinétique chimique, étudiant notamment les relations entre température et vitesse de réaction. En 1884, il publie le résultat de ses recherches (*Études de Dynamique chimique*) sur la cinétique chimique.

Il reçut le premier prix Nobel de chimie, en 1901, pour les applications qu'il fit de la thermodynamique aux réactions chimiques et pour ses études sur les propriétés des solutions.

NAVIGUER SUR L'INTERNET

<http://montblancsciences.free.fr/terms/terms0.htm>

<http://www.chimix.com/term.htm>

http://perso.orange.fr/physique.chimie/1S_Chimie/1_S_Chimie_4_EVOLUTION_D'UN_SYSTEME_AU_COURS_D'UNE_REACTION.htm

<http://mendeleiev.cyberscol.qc.ca/chimisterie/chimie534/inf.htm>

http://www.discip.ac-caen.fr/phch/lycee/terminale/COURS/6VITESSE_REACTION/6VITESSE_REACTION.htm

Chapitre 1

AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

OBJECTIFS

- 1- Définir un système chimique.
- 2- Reconnaître une transformation chimique.
- 3- Déterminer expérimentalement l'avancement d'une réaction.
- 4- Calculer l'avancement d'une réaction.
- 5- Dresser le tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.

PRÉREQUIS

- Représentation d'un couple oxydant/réducteur par son symbole ou par son équation formelle.
- Ecriture correcte d'une équation chimique.
- Détermination d'une quantité de matière à l'aide d'une réaction chimique.
- Détermination d'une quantité de matière par mesure d'une grandeur physique.

PLAN

- I- Définitions
- II- Transformation rapide et transformation lente
- III- Evolution de l'avancement d'une réaction chimique



La couleur verte des feuilles des plantes est due à la chlorophylle. En automne, les feuilles jaunissent suite à une dégradation de la chlorophylle. Cette dégradation démasque d'autres pigments qui préexistent :

- le carotène : responsable de la coloration orange à rouge ;
- le xanthophylle : responsable de la coloration jaune ;
- l'anthocyane : responsable de la coloration rouge, violet et pourpre.

La chlorophylle subit-elle une transformation chimique ou une transformation physique ?

Peut-on déterminer la quantité dégradée de chlorophylle d'un échantillon de feuilles pendant une durée donnée?

Quel est le rôle du paramètre temps en chimie ?

I- DEFINITIONS

I-1 Définitions

Un système est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

L'extérieur du système est appelé milieu extérieur ou environnement.

Les constituants d'un système chimique sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.

I-2 La transformation chimique

Une transformation chimique est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.

Une transformation chimique peut être modélisée (ou représentée) par une réaction chimique (réaction d'oxydoréduction, réaction acido-basique, réaction de précipitation, réaction de complexation, etc.) qu'on symbolise par une équation chimique.

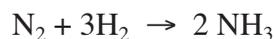
I-3 Avancement d'une réaction chimique

I-3-a Définition de l'avancement

L'avancement d'une réaction, noté x , est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.

L'avancement x d'une réaction est une grandeur qui s'exprime en mole.

Ainsi, si de l'ammoniac NH_3 se forme à partir de diazote N_2 et de dihydrogène H_2 selon l'équation chimique:



Pour chaque mole de diazote disparue, il disparaît trois moles de dihydrogène et il se forme deux moles d'ammoniac. On dit alors que la réaction marche une fois. De même pour x moles de diazote disparues, $3x$ moles de dihydrogène disparaissent et il se forme $2x$ moles d'ammoniac. On dit alors que la réaction marche x fois.

Plus généralement la réaction chimique symbolisée par l'équation chimique:



marche une fois depuis l'état initial, si a moles de A et b moles de B ont disparu et c moles de C et d moles de D sont apparues. On dit encore que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en **quantités stœchiométriques**.

Remarque

Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir l'avancement volumique y qui est égal au quotient de l'avancement x exprimé en mole par le volume de la solution :

$$y = \frac{x}{V} .$$

L'avancement volumique s'exprime en mol.L^{-1} .

I-3-b Avancement final et avancement maximal

α) L'**avancement final** x_f est la valeur de l'avancement en fin de réaction. Sa valeur peut être déduite expérimentalement à partir de la détermination de la composition du système et dépend du caractère total ou limité de la réaction.

β) L'**avancement maximal** x_{max} est la valeur calculée de l'avancement en supposant la réaction pratiquement totale.

Remarques

- Pour une réaction totale, un réactif prenant part à cette réaction est dit réactif limitant de cette réaction si sa quantité de matière devient nulle à l'état final.
- Pour une réaction limitée aucun des réactifs prenant part à cette réaction ne disparaît totalement en fin de réaction.

I-3-c Temps de demi réaction

La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale x_f est appelée **temps de demi-réaction**.

I-3-d Le tableau descriptif d'évolution d'un système

Le tableau descriptif de l'évolution du système chimique permet de décrire la composition du système à l'état initial et à chaque instant. On le présente sous la forme suivante:

| | | Equation de la réaction | | | |
|----------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|---------|---------|
| | | $a A + b B \rightarrow c C + d D$ | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | |
| Etat initial | 0 | $n_i(A)$ | $n_i(B)$ | 0 | 0 |
| En cours de transformation | x | $n_i(A) - a.x$ | $n_i(B) - b.x$ | $c.x$ | $d.x$ |
| Etat final | x_f | $n_i(A) - a.x_f$ | $n_i(B) - b.x_f$ | $c.x_f$ | $d.x_f$ |

Si on désigne par $n(A)$, $n(B)$, $n(C)$ et $n(D)$ respectivement les quantités de matière de A, B, C et D à un instant t , l'avancement x est alors :

$$x = \frac{n_i(A) - n(A)}{a} = \frac{n_i(B) - n(B)}{b} = \frac{n(C)}{c} = \frac{n(D)}{d} .$$

L'avancement x d'une réaction chimique à l'instant de date t est la quantité de matière disparue (pour un réactif) ou apparue (pour un produit) divisée par le coefficient stœchiométrique correspondant.

Ainsi l'avancement x est une grandeur qui permet de suivre l'évolution des quantités de matière des entités chimiques présentes à chaque instant dans un système. Il n'est pas lié spécifiquement à l'une des entités chimiques du système en évolution, mais il caractérise globalement une réaction chimique.

Exercice d'entraînement

Énoncé

Dans un erlenmeyer contenant un volume $V_1 = 75 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium KI de concentration molaire $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et un large excès d'acide sulfurique. L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation s'écrit:



1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de la réaction d'oxydoréduction modélisant cette transformation.
2. Pourquoi est-il nécessaire de travailler en milieu acide ?
3. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.
4. La réaction étant pratiquement totale, déterminer la quantité de matière de H_2O_2 , de I_2 et de I^- à l'état final. Préciser lequel parmi les réactifs H_2O_2 ou I^- constitue le réactif limitant.
5. Quelle est la valeur du temps de demi-réaction dans le cas où il se forme $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de diiode au bout de 7 min ?

Solution

1. Les couples redox mis en jeu sont : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et I_2/I^- .
2. Il est nécessaire de travailler en milieu acide car la transformation fait intervenir les ions H_3O^+ comme réactif.
3. Les quantités de matière initiales des réactifs sont:
 $n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = C_1 \cdot V_1 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ et $n_0(\text{I}^-) = C_2 \cdot V_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Le tableau descriptif d'évolution du système chimique est:

| | | Equation de la réaction | | | | |
|----------------------------|------------------|--|--------------------------|---|---|-------|
| | | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ | | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | | |
| Etat initial | 0 | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | - | - | 0 |
| En cours de transformation | x | $7,5 \cdot 10^{-3} - x$ | $2 \cdot 10^{-2} - 2x$ | - | - | x |
| Etat final | x_f | $7,5 \cdot 10^{-3} - x_f$ | $2 \cdot 10^{-2} - 2x_f$ | - | - | x_f |

4. L'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène augmente au cours du temps tel que :
- $$7,5 \cdot 10^{-3} - x \geq 0 \quad \text{et} \quad 2 \cdot 10^{-2} - 2x \geq 0 ; \text{ soit : } x \leq 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol, et comme la transformation est totale, alors l'avancement maximal sera égal à l'avancement final :}$$
- $$x_f = x_{\text{max}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$
- D'après le tableau descriptif d'évolution du système, on déduit:
- $$n_f(\text{I}_2) = x_f = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol;}$$
- $$n_f(\text{I}^-) = 2 \cdot 10^{-2} - 2x_f = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol,}$$
- $$n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 7,5 \cdot 10^{-3} - x_f = 0 \text{ mol.}$$
- Le réactif H_2O_2 disparaît totalement sans que I^- ne soit consommé totalement: H_2O_2 est donc le réactif limitant de cette réaction.
5. Au bout de 7 min il se forme $3,75 \cdot 10^{-3}$ mol de diiode donc $x = 3,75 \cdot 10^{-3}$ mol à cet instant. En conséquence le temps de demi réaction est: $t_{1/2} = 7 \text{ min.}$

II - TRANSFORMATION RAPIDE ET TRANSFORMATION LENTE

II-1 Activités

Réaliser les expériences suivantes et suivre qualitativement, moyennant le sens de la vision, la durée d'apparition ou de disparition d'une quantité de matière appréciable:

Expérience 1

Introduire dans un bécher environ 20 mL d'une solution aqueuse 0,5 M d'iodure de potassium KI (**fig.1-a**), puis environ 20 mL d'une solution 0,1 M de peroxydisulfate de potassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (**fig.1-b**). Soit S_1 le système réalisé.

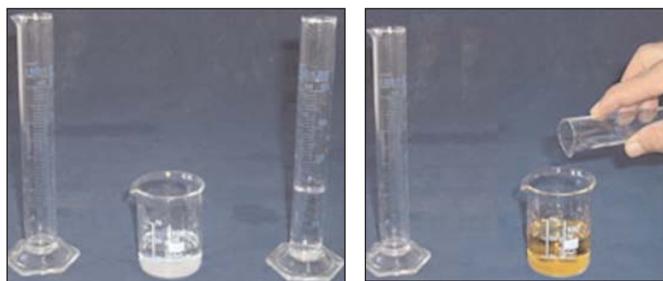


Figure1-a

Figure 1-b

Expérience 2

Introduire dans un bécher environ 20 mL d'une solution aqueuse 0,1 M d'acide oxalique $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique 1 M (**fig.2-a**), puis environ 3 gouttes d'une solution 10^{-4} M de permanganate de potassium KMnO_4 (**fig.2-b**). Soit S_2 le système réalisé.

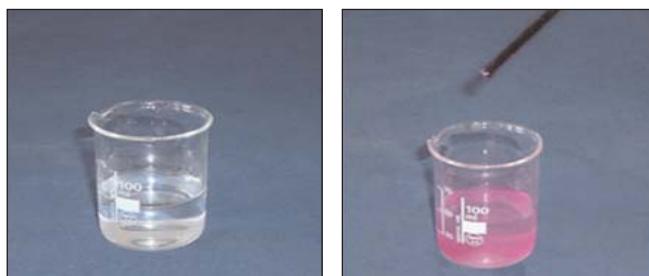


Figure 2-a

Figure 2-b

Expérience 3

Introduire dans un tube à essai environ 5 mL d'une solution aqueuse 10^{-2} M d'iodure de potassium KI (**fig.3-a**), puis ajouter environ 5 mL d'une solution 10^{-2} M de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (**fig.3-b**). Soit S_3 le système réalisé.

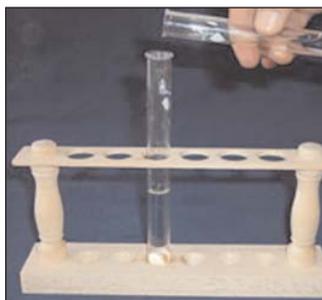


Figure 3-a

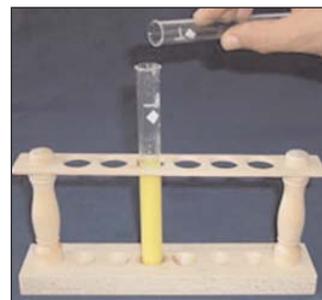


Figure 3-b

Expérience 4

Introduire dans une éprouvette à gaz, environ 10 mL d'une solution aqueuse 1M de chlorure d'hydrogène HCl, puis ajouter environ 10 g de zinc Zn en poudre (ou en grenaille) (**fig.4**). Soit S_4 le système réalisé.

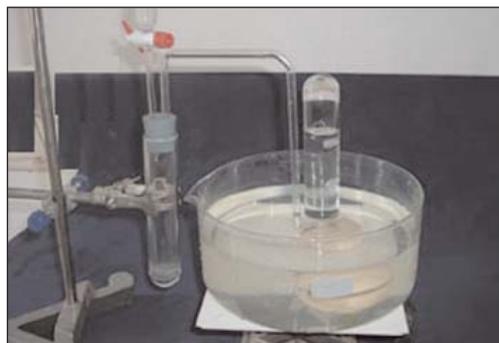


Figure 4

Expérience 5

Introduire dans un erlenmeyer contenant 40 mL d'une solution aqueuse 0,01 M de chlorure d'hydrogène HCl, quelques gouttes de bleu de bromothymol (**fig.5-a**), puis 40 mL d'une solution 0,01 M d'hydroxyde de sodium NaOH (**fig.5-b**). Soit S_5 le système réalisé.



Figure 5-a



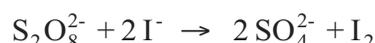
Figure 5-b

1. Indiquer les réactions qui modélisent les transformations chimiques ayant lieu dans les systèmes S_1 , S_2 , S_3 , S_4 et S_5 . Ecrire les équations chimiques qui les symbolisent.
2. A quelles observations a-t-on recouru pour suivre l'évolution, au cours du temps, des systèmes S_1 et S_2 ?
3. Proposer un dispositif de suivi de l'évolution du système S_4 .
4. Le suivi de l'évolution du système S_3 et du système S_5 est délicat. Dire pourquoi ?
5. Parmi les transformations chimiques qui se sont produites dans les systèmes étudiés, préciser celles qu'on peut considérer comme rapides et celles qu'on peut considérer comme lentes.

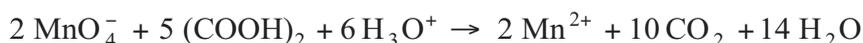
II-2 Interprétation

Chacun des cinq systèmes précédents a subi une transformation chimique. On dit que ces systèmes évoluent d'un état à un autre.

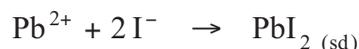
Au cours de l'expérience **1**, les ions iodure incolores réduisent les ions peroxydisulfate incolores pour donner le diiode qui confère à la solution la couleur jaune brune de teinte de plus en plus foncée au cours du temps. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation ayant lieu au cours de l'expérience **1** est :



Au cours de l'expérience **2**, les ions permanganate, responsables de la couleur violette de la solution, sont réduits par l'acide oxalique incolore en ions manganèse incolores. La teinte violette s'atténue progressivement au cours du temps. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation est :



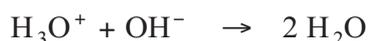
Au cours de l'expérience **3**, les ions iodure et les ions plomb s'associent dès leur contact pour donner un solide jaune : l'iodure de plomb. L'équation chimique qui symbolise la réaction de précipitation modélisant la transformation est :



Au cours de l'expérience **4**, les ions hydronium sont réduits progressivement par le zinc pour donner un dégagement de dihydrogène gaz et des ions zinc. L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction modélisant la transformation est :



Au cours de l'expérience **5**, les ions hydronium incolores réagissent instantanément avec les ions hydroxyde incolores pour donner de l'eau. Le suivi au cours du temps de cette transformation a nécessité un indicateur coloré dont le virage au vert indique la disparition instantanée des ions hydronium et des ions hydroxyde apportés par chacune des solutions mélangées. L'équation chimique qui symbolise la réaction acide-base modélisant la transformation est :



Les réactions ayant lieu dans les systèmes S_3 et S_5 sont qualifiées de **rapides**, alors que les réactions ayant lieu dans les systèmes S_1 , S_2 et S_4 sont qualifiées de **lentes**.

Pour suivre l'évolution d'un système chimique au cours du temps, on peut recourir :

- à l'observation à l'œil nu, si un des constituants en disparition ou en apparition est coloré ou a un aspect repérable (gaz, précipité, etc.) ;
- à une technique appropriée de mesure d'une grandeur reliée à la quantité de matière d'une entité chimique prenant part à la transformation, si aucun changement visible ne se manifeste.

Ce suivi permet de caractériser une transformation chimique par la durée mise par le système chimique pour évoluer entre l'**état initial** (état à partir duquel la transformation débute) et l'**état final** (état à partir duquel la transformation cesse).

Une transformation chimique est dite :

- **rapide** si la durée d'évolution du système entre l'état initial et l'état final est inférieure à la persistance rétinienne ou au temps de réponse des appareils usuels utilisés pour la suivre ;
- **lente** si elle se déroule sur des durées permettant un suivi aisé avec nos sens ou avec les techniques de mesure habituelles.

L'étude cinétique nécessite un suivi de la variation, au cours du temps, d'une grandeur liée à la quantité de matière de n'importe quelle entité chimique (réactif ou produit) prenant part à la transformation chimique est l'objet de l'étude cinétique d'un système chimique. C'est un suivi quantitatif de l'évolution du système au cours du temps.

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue **la cinétique chimique**.

III- EVOLUTION DE L'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

III-1 Quelques techniques de détermination de l'avancement d'une réaction

III-1-a Méthodes chimiques

L'avancement x d'une réaction, modélisant la transformation d'un système chimique, peut être déterminé par recours à une réaction chimique qui transforme l'un des constituants prenant part à la transformation du système. On cite à titre d'exemples les réactions acide-base, d'oxydoréduction, de précipitation, etc.

Titrer (ou doser) une entité chimique en solution aqueuse c'est déterminer sa concentration au moyen d'une réaction chimique appelée réaction de dosage.

La réaction de dosage doit être totale, rapide et spécifique de l'entité à doser.

III-1-b Méthodes physiques

Certaines grandeurs physiques (volume, masse, pression, conductance, absorbance...) sont reliées souvent, par une loi simple, à la concentration d'une ou plusieurs des entités chimiques prenant part à la transformation (réactif ou produit). Leur mesure permet de déterminer les concentrations et d'en déduire l'avancement x de la réaction au cours du temps.

Parmi les techniques de détermination d'une concentration, on cite :

- **La conductimétrie** : Dans le cas où la transformation chimique met en jeu des ions, la mesure de la conductance G de la solution électrolytique permet de déterminer l'avancement de la réaction. En effet, lorsque la concentration des ions en solution ou leur nature change, la conductance électrique de la solution change.
- **La pH-métrie** : Dans le cas où l'une des entités chimiques prenant part à la transformation (réactif ou produit) est l'ion hydronium H_3O^+ , on peut déterminer sa concentration en mesurant le pH à l'aide d'un pH-mètre ($[H_3O^+] = 10^{-pH}$).
- **La spectrophotométrie** : (voir activité documentaire).

III-2 Étude d'un exemple de variation de l'avancement d'une réaction

III-2-a Activité

Dans un bécher de capacité 250 mL, introduire un volume $V_1 = 40,0$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, un volume $V' = 10,0$ mL d'une solution diluée d'empois d'amidon. A l'aide d'une burette graduée, ajouter un volume $V_0 = 0,5$ mL d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique (**Fig.6**).



Figure 6.

A l'instant $t = 0$, ajouter au mélange un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse (S_2) de peroxydisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et déclencher aussitôt le chronomètre.

Noter la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleu noire dans la solution (**Fig.7**). A cet instant ajouter, sans arrêter le chronomètre, un second volume $V_0 = 0,5$ mL de la solution (S) et noter la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleu noire dans la solution, etc. Refaire la même opération p fois.



Figure 7.

Consigner les résultats dans le tableau suivant :

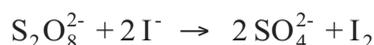
| | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V(mL) | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 4,5 | 5,0 |
| t(min) | | | | | | | | | | |
| x(mol) | | | | | | | | | | |

1. **a)** Écrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système constitué initialement par les ions iodure et les ions peroxydisulfate.
- b)** Calculer les quantités des réactifs à l'état initial. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système puis déterminer sa composition à l'état final en supposant que la transformation est totale.
- c)** Décrire qualitativement la variation de l'avancement x de la réaction avec le temps.

2. a) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise la réaction de titrage.
- b) La réaction de titrage perturbe-t-elle la transformation étudiée ?
- c) Préciser le rôle de l'empois d'amidon.
3. a) Etablir l'expression suivante : $x = p. \frac{C_o.V_o}{2}$.
- b) Tracer la courbe d'évolution temporelle de x : $x = f(t)$.
- c) Déterminer graphiquement :
 - l'avancement final. La supposition faite dans la question 1/b) est-elle vraie ?
 - le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Quels intérêts apporte la connaissance de $t_{1/2}$?

III-2-b Interprétation

La réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est symbolisée par :



Initialement le système contient :

$$n_i(I^-) = C_1V_1 = 0,5 \times 40.10^{-3} = 2,0.10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_i(S_2O_8^{2-}) = C_2V_2 = 0,05 \times 10.10^{-3} = 5,0.10^{-4} \text{ mol.}$$

Le tableau descriptif d'évolution du système chimique précédent est :

| | | Equation de la réaction | | | |
|-----------------|------------------|---|---------------------|--------|-------|
| | | $2I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | |
| initial | 0 | $2,0.10^{-2}$ | $5,0.10^{-4}$ | 0 | 0 |
| intermédiaire | x | $2,0.10^{-2} - 2x$ | $5,0.10^{-4} - x$ | 2x | x |
| final | x_f | $2,0.10^{-2} - 2x_f$ | $5,0.10^{-4} - x_f$ | $2x_f$ | x_f |

L'avancement x de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate augmente au cours du temps tel que : $2,0.10^{-2} - 2x \geq 0$ et $5,0.10^{-4} - x \geq 0$; soit : $x \leq 5,0.10^{-4}$ mol, et comme la transformation est totale, alors: $x_f = 5,0.10^{-4}$ mol.

D'où : $n_f(S_2O_8^{2-}) = 5,0.10^{-4} - x_f = 0$ mol ($S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant, il disparaît totalement) ;

$$n_f(I^-) = 2,0.10^{-2} - 2x_f = 1,9.10^{-2} \text{ mol ;}$$

$$n_f(I_2) = x_f = 5,0.10^{-4} \text{ mol ;}$$

$$\text{et } n_f(SO_4^{2-}) = 2x_f = 1,0.10^{-3} \text{ mol.}$$

L'avancement x de la réaction est déterminé en dosant immédiatement le diiode formé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. L'équation qui symbolise la réaction de dosage est:



Chaque ajout de V_0 mL de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration C_0 réduit $\frac{C_0 \cdot V_0}{2}$ mol de diiode reconnue par l'apparition de la couleur bleue noire que prend sa solution en présence d'empois d'amidon qui joue le rôle d'indicateur de diiode.

Après p ajout de V_0 mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, l'apparition de la couleur bleue noire indique qu'on a dosé :

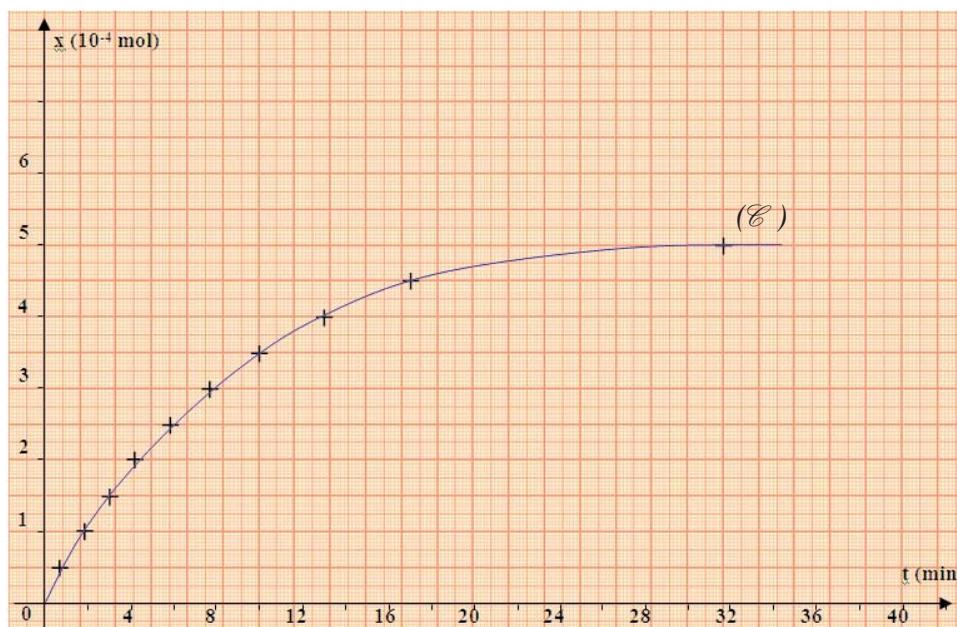
$p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$ mol de I_2 ; d'où :

$$x = n(\text{I}_2) = p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2} \text{ mol.}$$

L'ajout de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium perturbe la transformation objet de l'étude puisqu'il modifie le volume du milieu réactionnel.

Comme le volume de la solution titrante ajouté à l'état final est égal à 5 mL, la variation du volume du système (de 60 mL à 65 mL) est sans effet appréciable sur les résultats obtenus par d'autres méthodes de mesure de x qui ne perturbent pas le système.

La courbe de la figure ci-dessous représente les variations de x au cours du temps:



D'après le graphe, on a : $x_f = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol, puisque l'avancement de la réaction ne varie plus après la date $t_f = 32$ min. Donc, l'expérience confirme la supposition que la réaction est totale.

Pour $x = \frac{1}{2} x_f = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol, on a : $t = t_{1/2}$.

D'après le graphe : $t_{1/2} = 6$ min.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ permet de choisir la méthode expérimentale d'étude de l'évolution du système :

- s'il est trop faible, il faut utiliser une méthode physique car la réaction est rapide;
- s'il n'est pas trop faible (c'est le cas de l'expérience réalisée), on peut utiliser soit une méthode physique, soit une méthode chimique.

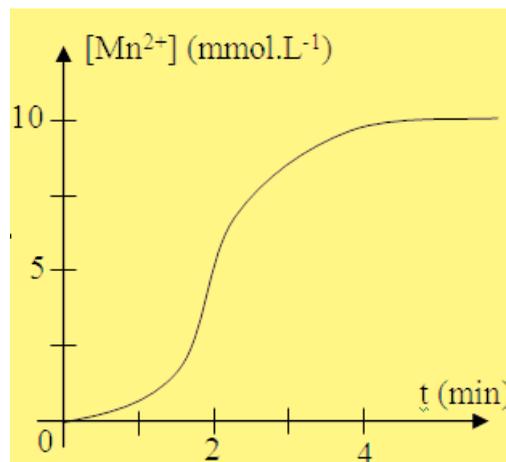
Le temps de demi-réaction ne permet en aucun cas de déterminer la durée de la fin d'une transformation, car le temps de fin de réaction t_f est généralement différent de $2 t_{1/2}$.

EXERCICE RESOLU

Enoncé

On étudie l'évolution, au cours du temps, d'un mélange formé d'un volume $V_1 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse acidifiée (S_1) de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire C_1 et d'un volume $V_2 = 50 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de concentration molaire $C_2 = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$.

La courbe ci-contre représente la variation de la concentration des ions manganèse Mn^{2+} au cours du temps.



1. Etablir l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans ce système sachant que les couples rédox mis en jeu sont : $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. Dresser le tableau descriptif d'évolution du système.
3. a) Calculer l'avancement final de la réaction .
b) Déduire le temps de demi-réaction.
4. L'un des deux réactifs MnO_4^- ou $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est le réactif limitant. Préciser lequel et déduire la valeur de C_1 .

Solution

| Méthode et conseils de résolution | | Solution | | | | | |
|---|------------------|---|-----------------|---|--------|---------|---|
| ♦ Pour trouver l'équation bilan d'une réaction d'oxydoréduction, commencer par écrire les deux équations formelles des deux couples rédox mis en jeu. | | 1. $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$ $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
| | | 2. Equation de la réaction $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 14 \text{H}_2\text{O}$ | | | | | |
| Etat du système | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | | | |
| initial | 0 | C_1V_1 | C_2V_2 | - | 0 | 0 | - |
| intermédiaire | x | $C_1V_1 - 2x$ | $C_2V_2 - 5x$ | - | 2x | 10x | - |
| final | x_f | $C_1V_1 - 2x_f$ | $C_2V_2 - 5x_f$ | - | $2x_f$ | $10x_f$ | - |

♦ L'eau est le solvant et la solution est acidifiée : H_2O et H_3O^+ sont introduits en large excès. Il est donc inutile de faire figurer leur quantité de matière dans le tableau descriptif.

♦ Utiliser correctement la définition de la concentration molaire.

3. a)

D'après le graphe, on a : $[\text{Mn}^{2+}]_f = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

D'où :

$$n_f(\text{Mn}^{2+}) = [\text{Mn}^{2+}]_f \cdot (V_1 + V_2) = 10 \cdot 10^{-3} \times (50 + 50) \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol.}$$

Or, on a : $n_f(\text{Mn}^{2+}) = 2x_f$; d'où : $x_f = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$

b)

Pour $t = t_{1/2}$, on a :

$$x = \frac{1}{2} x_f \quad \text{et} \quad [\text{Mn}^{2+}] = \frac{x_f}{V_1 + V_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}.$$

Graphiquement on trouve : $t_{1/2} = 2 \text{ min.}$

4.

A l'état final, on a :

$$\begin{aligned} n_f(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) &= C_2 V_2 - 5x_f \\ &= 0,06 \times 50 \cdot 10^{-3} - 5 \times 0,5 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'a pas réagi totalement; donc MnO_4^- est le réactif limitant; d'où : $C_1 V_1 - 2x_f = 0 \text{ mol,}$

et par suite :

$$C_1 = \frac{2x_f}{V_1} = \frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'ESSENTIEL DU COURS

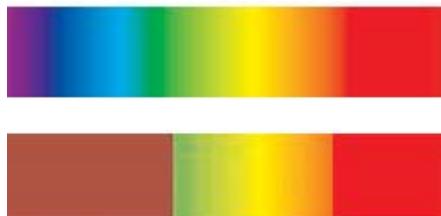
- **Un système** est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
- **Les constituants d'un système chimique** sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.
- **Une transformation chimique** est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule, donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants.
- **L'avancement x d'une réaction** est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial.
- La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction**.
- L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue **la cinétique chimique**.

ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE

LA SPECTROPHOTOMETRIE

Si on fait traverser une solution colorée par une lumière blanche dispersée, on obtient un spectre discontinu.

L'entité responsable de la couleur de la solution est à l'origine de l'absorption des radiations manquantes de couleurs $C_1, C_2, C_3 \dots$



La spectrophotométrie d'absorption est une méthode physique qui repose sur la mesure de l'absorbance A d'une substance à une radiation monochromatique donnée et qui permet, entre autre:

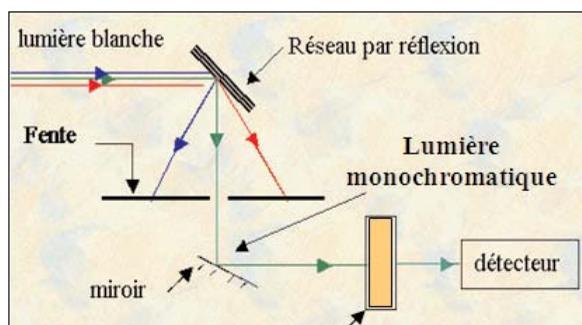
- de titrer une entité chimique en solution lorsque cette entité colore la solution ;
- de suivre une cinétique chimique lente.

L'absorbance A est une grandeur physique sans unité dont les valeurs sont comprises entre 0 (substance transparente) et l'infini (substance opaque). Elle est proportionnelle à l'épaisseur e de solution traversée par la lumière et à la concentration C en entité absorbante.

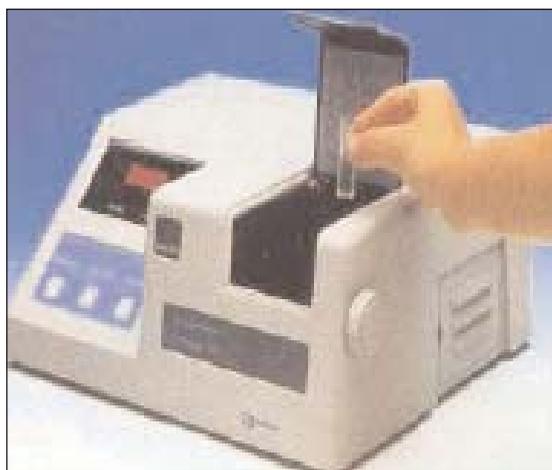
Donc, si lors d'une transformation chimique en solution l'un des réactifs ou l'un des produits est absorbant pour une radiation monochromatique donnée, on peut suivre l'évolution temporelle de

sa concentration en suivant l'évolution de l'absorbance de la solution pour cette radiation au cours du temps. L'appareil qui mesure l'absorbance est appelé spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre fait passer une radiation lumineuse monochromatique à travers une épaisseur e de solution et mesure l'absorbance A .



Cuve renfermant un échantillon d'une solution colorée



Spectrophotomètre

Questions

1. Peut-on suivre par spectrophotométrie l'évolution, au cours du temps, de la transformation entre les ions hydronium et le zinc ?
2. Même question pour l'évolution de la transformation entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate ?
3. Quels avantages présente la spectrophotométrie d'absorption par rapport à la méthode chimique ?

EXERCICES D'ÉVALUATION

VERIFIER SES ACQUIS

Questions avec choix de réponses multiples

Choisir la réponse correcte.

1. L'avancement x d'une réaction :
 - a) est égal au coefficient stœchiométrique de l'un des réactifs;
 - b) est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial ;
 - c) est une grandeur qui caractérise le caractère rapide ou lent d'une réaction.
2. Le temps de demi-réaction représente:
 - a) la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale ;
 - b) la durée au bout de laquelle la moitié de la quantité finale des produits se forme ;
 - c) la durée nécessaire à la transformation de $\frac{1}{2a}$ de la quantité initiale du réactif limitant, a étant son coefficient stœchiométrique.

Questions avec réponses par vrai ou faux

Répondre par vrai (V) ou faux (F).

1. Un système chimique est une portion de l'Univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.
2. Un changement d'état physique est une transformation appelée couramment transformation chimique.
3. Une réaction qui se produit dès que les réactifs sont mis en contact est une réaction amorcée .
4. Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ permet de choisir la méthode expérimentale d'étude de l'évolution du système.
5. L'Univers est l'ensemble d'un système chimique et de son environnement.
6. Une réaction chimique et une transformation chimique ont la même signification.
7. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction rapide.
8. La cinétique chimique a pour objet l'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques.

UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Exercice n°1

Parmi les transformations suivantes, préciser celles qui sont des transformations chimiques.

1. Dilatation d'une tige en fer sous l'action d'une élévation de température.
2. Solidification de l'eau.
3. Précipitation des ions fer (II) par les ions hydroxyde.
4. Compression d'une quantité d'air.
5. Synthèse de l'eau.
6. Corrosion du fer.

Exercice n°2

Ecrire les équations chimiques qui symbolisent les réactions d'oxydoréduction entre l'oxydant du premier couple et le réducteur du second couple rédox :

1. $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et I_2 / I^- .
3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.
4. $\text{IO}_3^- / \text{I}_2$ et I_2 / I^- .

Exercice n°3

Dans un bécher, sont introduits environ 20 mL d'une solution aqueuse $3,0 \cdot 10^{-2}$ M de diiode I_2 , et 20 mL d'une solution $4,0 \cdot 10^{-2}$ M de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

1. Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation chimique qui se produit dans le bécher.
2. En utilisant le tableau descriptif de l'évolution du système chimique contenu dans le bécher, déterminer le réactif limitant de la transformation.
3. Préciser la couleur de la solution obtenue à l'état final.

Exercice n°4

La transformation étudiée est l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant cette transformation est :



A un instant de date $t = t_1$, la quantité de diiode formée est $n_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol.

1. Préciser les couples redox mis en jeu au cours de cette transformation.
2. Déterminer l'avancement x_1 de la réaction à l'instant t_1 .

Exercice n°5

On décide de déterminer la concentration C d'une solution aqueuse de diiode en réalisant un dosage. Pour ce faire, on prélève un volume $V = 10$ mL et on verse progressivement la solution titrante de thiosulfate de sodium de concentration $C' = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V' = 15$ mL de la solution titrante.

1. Dire comment est signalé l'équivalence.
2. Déterminer la concentration C en diiode de la solution à titrer.
3. Déduire l'avancement de la réaction de dosage à l'équivalence.

UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

Exercice n°6

1. On souhaite déterminer par conductimétrie (technique développée en troisième année) la concentration inconnue d'une solution aqueuse (S) de chlorure d'ammonium NH_4Cl . On trace la courbe d'étalonnage en déterminant la conductance G de plusieurs solutions titrées de chlorure d'ammonium. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

| | | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C(mol.L⁻¹) | 0,10 | 0,20 | 0,40 | 0,60 | 0,80 | 1,00 |
| G(mS) | 0,031 | 0,062 | 0,123 | 0,187 | 0,250 | 0,310 |

- Tracer la courbe d'étalonnage $G = f(C)$.
 - En déduire la concentration de la solution (S) sachant que sa conductance est égale à 0,148 mS.
2. On mélange un volume $V_a = 20$ mL de la solution (S) avec un volume $V_b = 10$ mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,50$ mol.L⁻¹. Il se produit une transformation instantanée et totale modélisée par une réaction dont l'équation chimique est:



- Peut-on suivre cinétiquement cette transformation ?
- Calculer l'avancement final x_f de cette réaction.

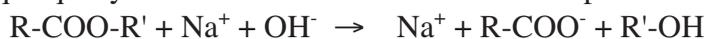
Exercice n°7

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise à un instant $t = 0$, un mélange équimolaire d'ester $\text{R-COO-R}'$ et d'hydroxyde de sodium NaOH dans un solvant approprié.

Initialement dans le mélange, chaque réactif a pour concentration $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Le mélange est maintenu dans un bain marie à température θ constante. Des prises d'essai de volume $V_0 = 10,0$ mL sont effectuées à différents instants t et un dosage des ions OH^- restants dans chaque prise d'essai est réalisé aussitôt par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration $C_a = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le point d'équivalence est signalé par un indicateur coloré convenable.

L'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la saponification est :



On désigne par x l'avancement de cette réaction à un instant t .

Les résultats obtenus des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant où V est le volume de la solution acide versé à l'équivalence :

| | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|
| t(min) | 4 | 9 | 15 | 24 | 37 | 53 | 83 | 143 |
| V(mL) | 22,0 | 19,3 | 16,9 | 13,9 | 11,5 | 9,2 | 6,8 | 4,5 |
| x(mol) | | | | | | | | |

1. Proposer un dispositif expérimental annoté de ce dosage.
2. A l'instant $t = 0$, calculer le volume de la solution acide à verser à l'équivalence pour doser un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ du mélange réactionnel.
3. a) Compléter le tableau précédent.
 b) Tracer sur une feuille de papier millimétré la courbe $x = f(t)$.
 c) Déduire le temps de demi-réaction.

Exercice n°8

Lors d'une séance de travaux pratiques, on mélange un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 90 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium KI de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Par une méthode convenable, on détermine, à différents instants, la concentration $[\text{I}_2]$ du diiode et on trace la courbe $[\text{I}_2] = f(t)$ (voir figure ci-contre).

1. a) Préciser les couples rédox mis en jeu au cours de cette transformation.
 b) Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise cette transformation.
 c) S'agit-il d'une transformation lente ou rapide?
2. a) Montrer que l'un des réactifs est en excès.
 b) Calculer la concentration du diiode à l'état final. Déduire l'avancement final x_f de la réaction ainsi que le temps de demi-réaction.
 c) Calculer la concentration finale du réactif en excès.

