

CHAPITRE : I

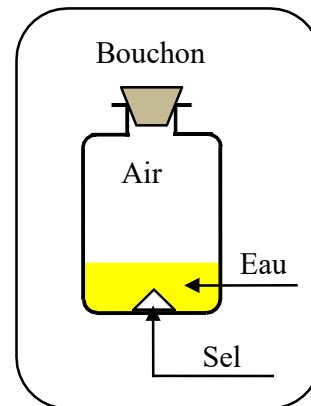
CINETIQUE CHIMIQUE

Leçon : 1 NOTION D'AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

I/ NOTION DE SYSTEME CHIMIQUE

1°) Activité

- ☒ Le flacon fermé constitue un système chimique délimité par les parois du flacon et le bouchon.
- ☒ Les constituants du système chimique sont: sel, eau, ions hydronium, ions hydroxyde, dioxygène et diazote.
- ☒ Ce système chimique comporte trois phases: solide (sel), Liquide (eau), gazeuse (air).



2°) Définitions

a- Système chimique :

Est une partie de l'univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies.

b- Constituants d'un système :

Sont les entités chimiques citées pour décrire le contenu du système.

c- Phase :

Est une portion homogène de l'univers qui présente les mêmes propriétés en tous ses points (même T^{ure} , même densité, même couleur).

d- Entités chimiques :

Sont des individus moléculaire, ionique ou atomique.

Exple : molécule d'eau, ion chlorure

e- Espèces chimiques :

Corps électriquement neutre qui possèdent des propriétés physiques bien déterminées (densité, température de changement d'état ...)

Exple : NaCl, eau, cuivre, air, etc.

3°) Evaluations

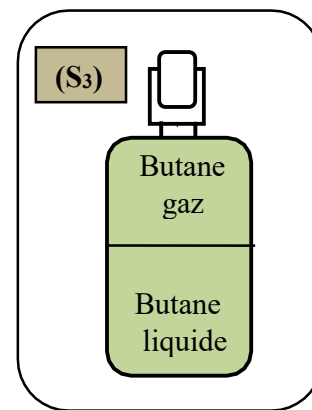
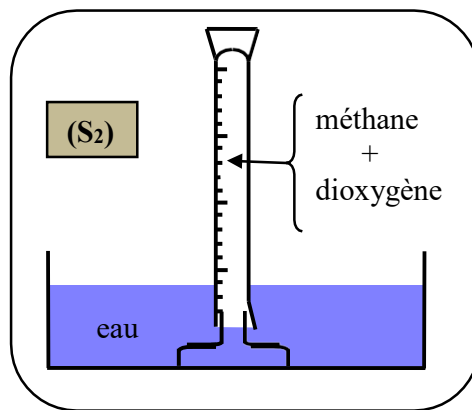
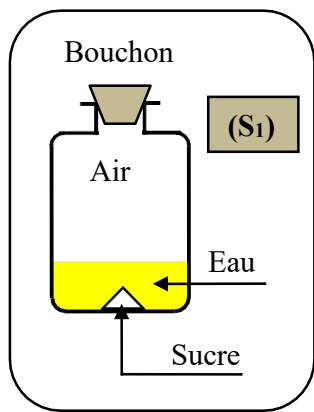
a- évaluation-1

- ❖ Proposer un système chimique.
- ❖ Délimiter ce système.
- ❖ Déterminer ses constituants.
- ❖ Préciser le nombre de phase.

b- évaluation-2

Considérons les trois systèmes suivants :

- (S₁) : Un flacon en verre contenant une solution de sucre saturée, de l'air et du sucre.
Ce système est délimité par les parois du flacon et le bouchon.
- (S₂) : Une éprouvette dans laquelle sont introduits du gaz méthane et du dioxygène.
Ce système est délimité par les parois de l'éprouvette et la surface de l'eau.
- (S₃) : Une bouteille de gaz contenant du butane liquide et du gaz butane.
Ce système est délimité par les parois et la tête de la bouteille de gaz.



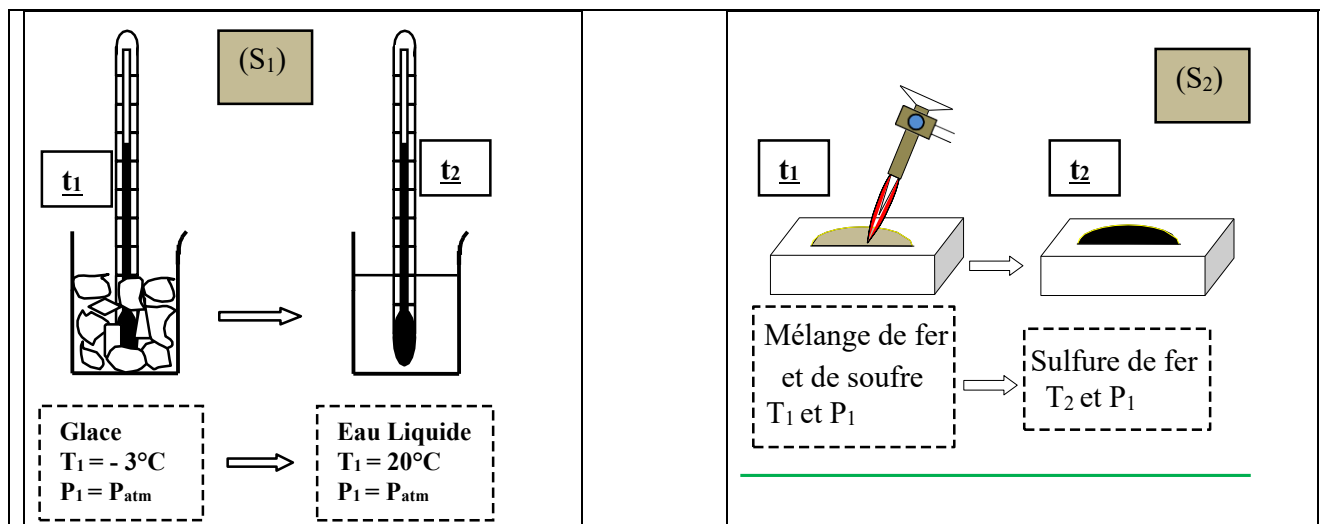
Préciser les constituants et le nombre de phases de chacun des systèmes.

Système chimique	Constituants	Nombre de phase
(S ₁)	eau-sucre-O ₂ -N ₂ -H ₃ O ⁺ -OH ⁻	trois phases
(S ₂)	méthane-dioxygène	une phase
(S ₃)	Butane liquide-Butane gaz	deux phases

III/ TRANSFORMATION CHIMIQUE DANS UN SYSTEME

1°) Expériences et observations

Soient les deux systèmes représentés par les figures ci-dessous :



- Le ou les quels de ces systèmes qui présente(s) une transformation entre les instants t_1 et t_2 .
- Préciser les systèmes qui ont subi une transformation chimique.
- Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.

2°) Interprétation

- Le système (S₁) a subi une transformation physique en changeant d'état physique (fusion : solide \longrightarrow liquide).
- Le système (S₂) est le siège d'une transformation qui a modifié les quantités de matière en donnant lieu à l'apparition d'un nouveau constituant : c'est transformation chimique.

3°) Définition

Une transformation chimique (modélisée par une réaction chimique) est un processus au cours duquel les quantités de matières de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule donnent lieu à l'apparition de nouveaux constituants.

III/ TRANSFORMATION LENTE ET TRANSFORMATION RAPIDE

1°) expériences et observations

Réalisons les expériences suivantes.

Comparer la durée d'apparition ou de disparition d'une quantité de matière appréciable.

Expérience-1

20mL de I^- 0,5 M + 20mL de $S_2O_8^{2-}$ 0,1 M

Le mélange final prend une teinte jaune-brune qui **devient** de **plus** en **plus** foncée au cours du temps

Expérience-2

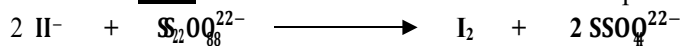
S. de Cu^{2+} 10^{-2} M + S. de OH^- 10^{-2} M

Formation **instantanée** d'un précipité bleu foncé d'hydroxyde de cuivre II.

2°) Interprétation

Expérience-1

Il s'agit d'une transformation chimique au cours de laquelle les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ oxydent les ions iodure I^- pour former progressivement le diiode I_2 qui donne à la solution la coloration jaune-brune. La réaction d'oxydo-réduction **lente** modélisant cette transformation est représentée par l'équation :



Expérience-2

Il s'agit d'une transformation chimique au cours de laquelle les ions cuivre(II) Cu^{2+} et les ions hydroxyde OH^- s'associent **instantanément** dès leur contact pour donner un solide bleu d'hydroxyde de cuivre(II) $Cu(OH)_2$. La réaction rapide modélisant cette transformation est représentée par l'équation :



3°) Définitions :

a- Transformation rapide :

elle se fait en une durée très courte son évolution ne peut pas être suivie à l'œil nu ou avec les appareils de mesures courants.

b- Transformation lente :

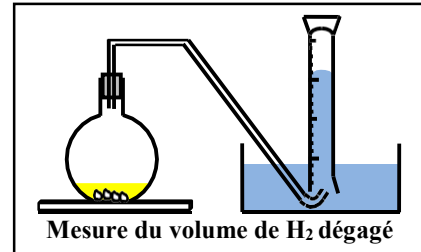
C'est une transformation dont l'évolution ne peut être suivie à l'œil nu ou avec les appareils de mesures courants pendant quelques secondes ou plus longtemps.

IV/ SUIVI DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME

- ❖ L'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**.
Comment peut-on suivre l'évolution temporelle d'un système chimique ?
Quels sont les méthodes permettant d'atteindre cet objectif ?
- ❖ Le suivi de la variation, au cours du temps, d'une grandeur liée à la quantité de matière de (réactif ou produit) prenant part à la transformation chimique est l'objet de **l'étude cinétique**.
- ❖ Le suivi de l'évolution d'un système peut être réalisé par :

- **Des méthodes physiques :**

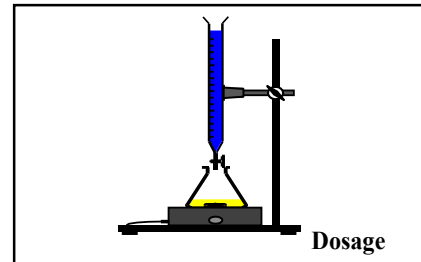
- La conductimétrie
- La pH-métrie (réaction acide-base)
- La mesure d'une pression, d'un volume (Loi des gaz parfaits)



Mesure du volume de H₂ dégagé

- **Des méthodes chimiques :**

- Dosage manganométrique
- Dosage iodométrique
- Dosage acido-basique



Dosage

V/ NOTION AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE

Considérons l'équation de la réaction qui modélise une transformation dans un système :



a, b, c, d : les coefficients stœchiométriques.

1°) Avancement d'une réaction chimique

S'il réagit a mol de A (alors il réagit b mol de B et il se forme c mol de C et d mol de D), on dit que la réaction a avancé une fois depuis l'état initial.

S'il réagit a.x mol de A (alors il réagit b.x mol de B et il se forme c.x mol de C et d.x mol de D), on dit que la réaction a avancé x fois depuis l'état initial. x (en mol) est appelé l'avancement de la réaction.

Soit n_0 la quantité initiale (à $t_0 = 0$) et n la quantité présente dans le système à la date t.

■ Pour les réactifs A et B :

il y a diminution de la quantité de matière. $|\Delta n_A| = n_{0A} - n_A = a x$ et $|\Delta n_B| = n_{0B} - n_B = b x$

■ Pour les produits C et D :

il y a augmentation de la quantité de matière. $\Delta n_C = n_C - n_{0C} = c x$ et $\Delta n_D = n_D - n_{0D} = d x$

les quantités de matière des produits formés et les quantités de matières des réactifs disparues pendant la durée $\Delta t = t - t_0$ sont dans les proportions stœchiométriques.

Donc le rapport $\frac{n_{0A} - n_A}{a} = \frac{n_{0B} - n_B}{b} = \frac{n_C - n_{0C}}{c} = \frac{n_D - n_{0D}}{d} = x$

x est l'avancement de la réaction depuis $t_0 = 0$ jusqu'à t.

x est une fonction croissante du temps (**avant d'atteindre l'état final**), x est exprimé en mol.

Remarque :

Une réaction chimique fait toujours intervenir les mêmes proportions des quantités de matières des produits (formés) et des réactifs (disparus) cette propriété s'appelle : **la stœchiométrie**.

2°) Définition

L'avancement x d'une réaction chimique est le nombre de fois que la réaction a avancé depuis l'état initial. On l'exprime en mole.

L'avancement x est égal au rapport de la diminution ou de l'augmentation de la quantité de matière (ou nombre de mole) de chaque constituant (réactif ou produit) par le coefficient stœchiométrique de ce constituant.

$$x = \frac{\Delta n_i}{a_i}$$

(en mol).

Remarque : L'avancement x augmente au cours du temps de $x = 0$ au début de la réaction à $x = x_f$ à la fin de la réaction. x_f est l'avancement final de la réaction.

3°) Avancement volumique (****)

Lorsque les constituants du système en évolution constituent **une seule phase** et si la transformation se produit à **volume constant** il est commode de définir l'avancement de la réaction par unité de volume : c'est l'**avancement volumique** noté y tel que :

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

y est exprimé en mol.L^{-1} . (x : en (mol), V : en (L))

Remarque : l'étude de la variation de l'avancement (molaire ou volumique) au cours du temps permet d'étudier l'évolution du système au cours du temps.

4°) Tableau descriptif d'évolution d'un système

Equation de la réaction		a A	+	b B	\longrightarrow	c C	+	d D
Etat du système	Avancement	Quantité de matière en mol						
Initial : $t_0 = 0$	(en mol)	$n_0(A)$		$n_0(B)$		0		0
Intermédiaire : $t > 0$	x	$n(A) = n_0(A) - a x$		$n(B) = n_0(B) - b x$		$c x$		$d x$
Final : t_f	x_f	$n(A) = n_0(A) - a x_f$		$n(B) = n_0(B) - b x_f$		$c x_f$		$d x_f$

Remarques :

$$1- \begin{cases} n(A) = n_0(A) - a x_f \geq 0 \\ n(B) = n_0(B) - b x_f \geq 0 \end{cases} \iff x_f \leq \begin{cases} \frac{n_0(A)}{a} \\ \frac{n_0(B)}{b} \end{cases} \iff x_f \leq \inf \left(\frac{n_0(A)}{a}, \frac{n_0(B)}{b} \right)$$

2- Dans le cas où la réaction est totale et A est le réactif limitant, alors :

$$n(A) = 0 \iff n_0(A) - a x_f = 0 \iff x_f = \frac{n_0(A)}{a} \iff \frac{n_0(A)}{a} < \frac{n_0(B)}{b}$$

3- Dans le cas d'un système formé d'une phase homogène à volume constant on peut dresser le tableau descriptif d'évolution du système en fonction de l'avancement volumique :

Equation de la réaction		a A	+	b B	\longrightarrow	c C	+	d D
Etat du système	Avancement	Quantité de matière en mol						
Initial : $t_0 = 0$	(en mol.L^{-1})	$[A]_0$		$[B]_0$		0		0
Intermédiaire : $t > 0$	y	$[A] = [A]_0 - a y$		$[B] = [B]_0 - b y$		$c y$		$d y$
Final : t_f	y_f	$[A] = [A]_0 - a y_f$		$[B] = [B]_0 - b y_f$		$c y_f$		$d y_f$

5°) Le temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

a- Définition :

C'est la durée comptée à partir du début de la réaction ($t=0$) au bout de laquelle l'avancement de la réaction x atteint la moitié de sa valeur finale.

à $t_{1/2}$: $x = \frac{x_{ff}}{2}$

Ou bien

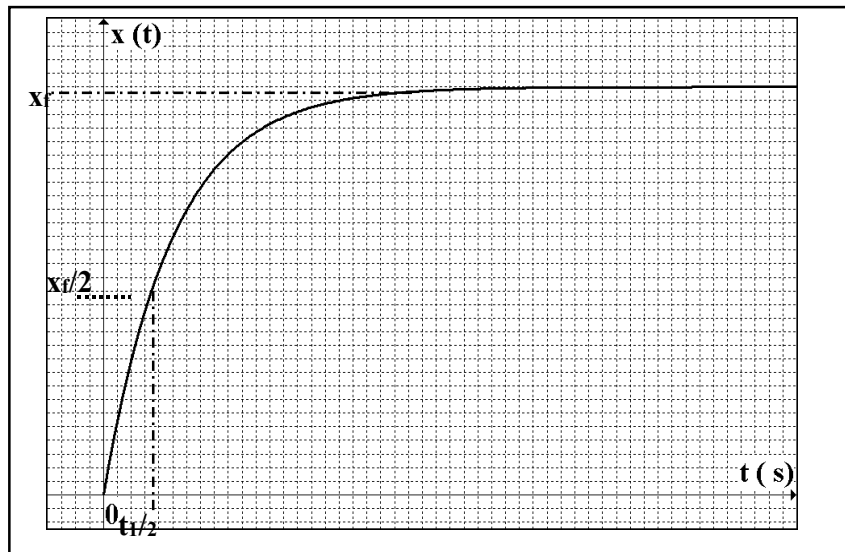
C'est la durée au bout de laquelle, la quantité de matière du réactif limitant sera réduite à la moitié :

à $t_{1/2}$: $n(\text{réactif limitant}) = \frac{n_{\text{initiale}}(\text{réactif limitant})}{2}$

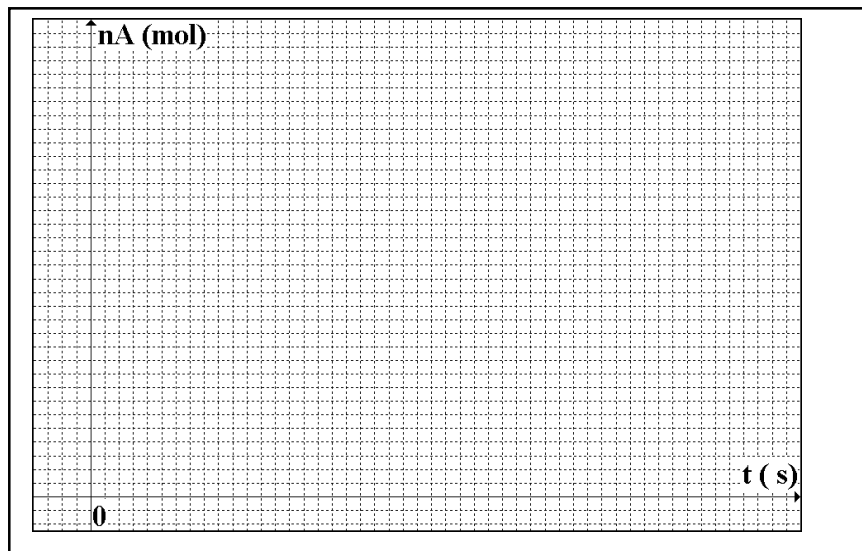
b- Détermination de : $t_{1/2}$

Le temps de demi-réaction est déterminé graphiquement :

Exemple : 1



Exemple : 2



à $t_{1/2}$: $x = \frac{x_{ff}}{2}$

D'après le tableau d'avancement : à $t > 0$: $(n_A)_t = (n_A)_0 - ax \iff x = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_t}{a}$

à $t_{1/2}$: $x = x_{1/2} = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_{t_{1/2}}}{a}$

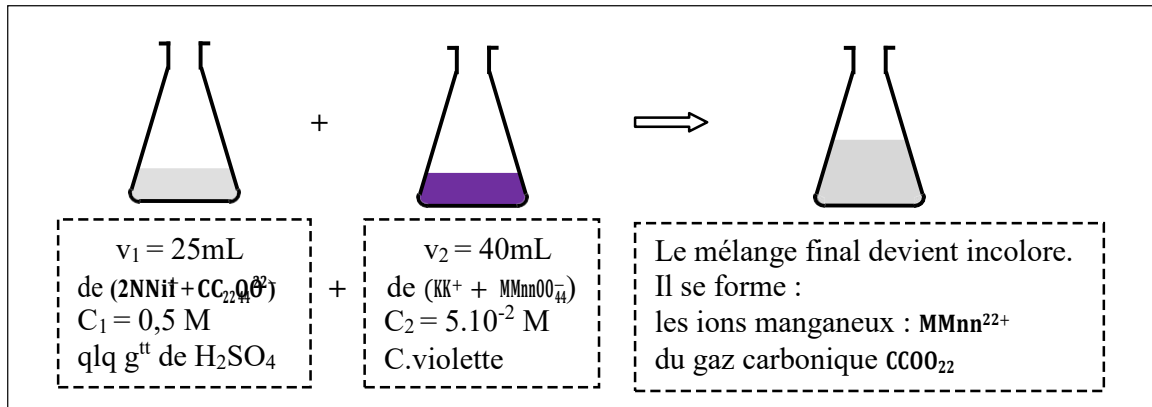
à t_{π} : $x = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_f}{a}$

donc : $x_{1/2} = \frac{x_{ff}}{2} \iff \frac{(n_A)_0 - (n_A)_{t_{1/2}}}{a} = \frac{(n_A)_0 - (n_A)_f}{2a} \iff (n_A)_{t_{1/2}} = \frac{(n_A)_0 + (n_A)_f}{2}$



VI/ EVALUATION :

Dans une séance de travaux pratiques on réalise l'expérience suivante :



- 1°) Préciser la nature de la réaction qui se produit.
- 2°) Quels sont les couples rédox mis en jeu.
- 3°) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit.
- 4°) Quel est le rôle de H_2SO_4 , sa présence est-elle nécessaire ?
- 5°) Soit x l'avancement de cette réaction à l'instant de date t .
Dresser le tableau descriptif d'évolution du système (voir tableau ci-dessous).(**)
- 6°) Déterminer le réactif limitant dans cette réaction. En déduire le bilan de matière à l'état final.(**)

VII/ TP : ETUDE D'UN EXEMPLE DE VARIATION DE L'AVANCEMENT :

