
Le suivi temporel d'une transformation

Un système chimique est en évolution lorsque les quantités de matière des réactifs diminuent et les quantités de matière des produits augmentent au cours du temps.

Méthodes de suivi :

Pour effectuer le suivi temporel d'une transformation se déroulant à volume constant, on mesure à différents instants successifs la concentration d'un réactif ou d'un produit dans le milieu réactionnel, en pratiquant une des méthodes chimiques et physiques suivantes :

Méthode chimique :

Dosage : C'est une opération chimique nécessaire à déterminer sa concentration, en mesurant sa quantité de matière dans un volume connu.

Montage expérimentale

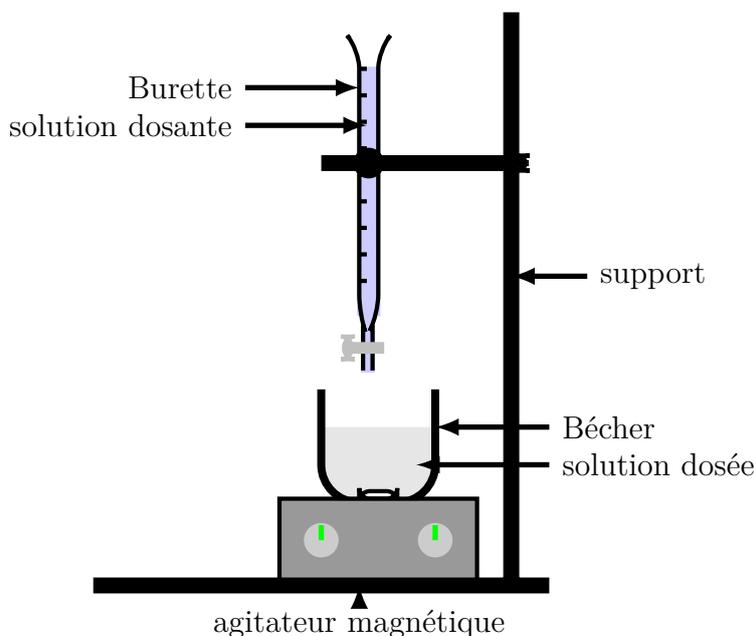


Schéma du dispositif expérimental pour un titrage

Le réactif limitant définit l'équivalence du titrage, le volume de la solution titrante (dosante) versé à l'équivalence est appelé volume équivalent V_{eq}

Méthodes physiques :

Mesure de pression ou de volume : Dans les cas des transformations où une espèce gazeuse est produite ou consommée, on peut déterminer la quantité de matière n de cette espèce en mesurant son volume V , à une pression P et une température T , sinon on mesure P à V et T , en utilisant l'équation des gaz parfaits :

$$P.V = n.R.T$$

Où P en pascal, V en m^3 , n en mol et T en K. Pour R c'est une constante de valeur $R = 8,314$ SI

pH-métrie : La mesure du pH d'une solution acide ou basique à l'aide d'un pH-mètre permet de calculer sa concentration en ion Oxonium $[H_3O^+]$.

Conductimétrie : La conductivité σ d'une solution électrolytique en fonction des concentrations des espèces ioniques en solution.

Pour une solution contenant n ions X_i et de concentration $[X_i]$ et de conductivité λ_i :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i]$$

Vitesse d'une réaction chimique :

Afin de décrire l'évolution d'un système chimique, il est préférable d'utiliser une grandeur qui n'est pas liée à une des espèces chimiques mais qui caractérise la réaction chimique globalement. L'avancement x à un instant t peut être exprimé et calculé à partir des quantités de matière de n'importe quelle espèce de la transformation réactif ou produit. On définit la vitesse volumique par :

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

Où V est le volume du milieu réactionnel, $\frac{dx}{dt}$ la dérivée d'avancement par rapport au temps.

Rappel mathématique:

Cette année on utilisera la dérivation dans presque tous les chapitres, comme en maths la dérivée est une opération appliquée sur les fonctions, la fonction f de variable x sa dérivée est notée $f'(x)$, mais en physique et chimie on arrive à avoir plusieurs variables, la pression P , la température T , le temps t , etc. Donc si on veut dériver une fonction on choisit notre variable, dans la formule citée auparavant on a comme variable le temps, et la fonction et x l'avancement, donc au lieu d'écrire x' on écrit tout simplement $\frac{dx}{dt}$.

Détermination graphique de la vitesse de réaction :

La vitesse de réaction peut être déterminée graphiquement à partir de la courbe $x(t)$, la valeur de v à un instant t égale à celle du coefficient directeur de la tangente à la courbe de la fonction $x(t)$ au point d'abscisse t .

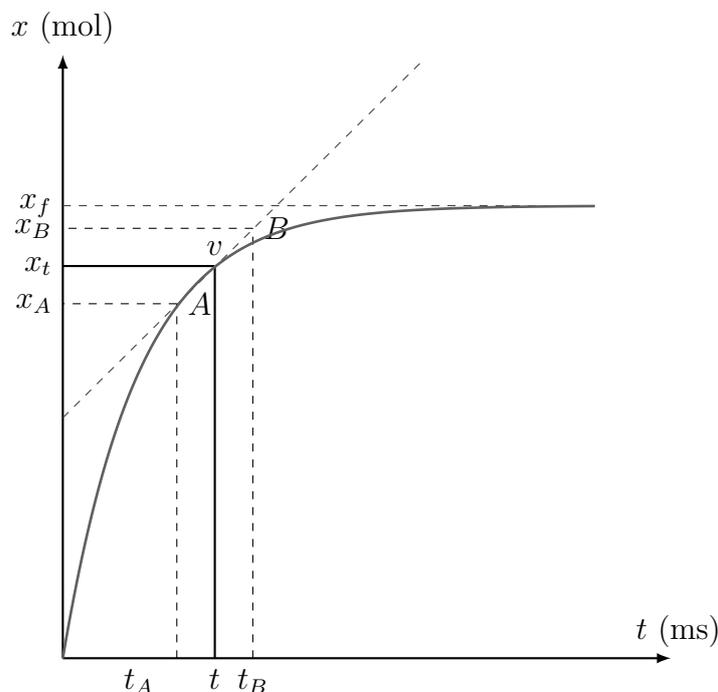
Donc on trace la tangente à $x(t)$ à la date t , puis on calcule le coefficient directeur de cette tangente en choisissant deux points quelconques A et B de la droite tangente et on applique la méthode suivante (introduite en analyse) :

$$k = \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

Et par la suite on divise par le volume de la solution, la vitesse est donc :

$$v = \frac{1}{V} \frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$$

On montre que le coefficient directeur de la tangente à la courbe diminue au cours du temps, sa valeur est maximale à $t = 0$ et tend vers 0 lorsque $t \rightarrow \infty$.



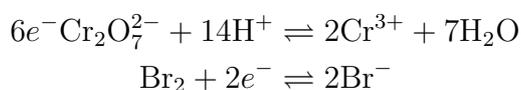
Temps de demi-réaction :

Le temps de demi-réaction, noté $t_{1/2}$, correspond à la durée nécessaire, pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale. Si le mélange est stœchiométrique, $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la moitié de x_{\max} disparaît, dans ce cas : $x = \frac{x_{\max}}{2}$ à $t = t_{1/2}$.

Applications :

Détermination de v par [Produit] :

Soit le couple suivant $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et Br_2/Br^- :



Donc l'équation bilan est la suivante : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}_2$

L'équation	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	+	14H^+	+	6Br^-	\rightarrow	2Cr^{3+}	+	$7\text{H}_2\text{O}$	+	3Br_2
État initial	C_1V_1		Excès		C_2V_2		0		Excès		0
État en cours	$C_1V_1 - x$		Excès		$C_2V_2 - 6x$		$2x$		Excès		$3x$
État final	$C_1V_1 - x_{\max}$		Excès		$C_2V_2 - 6x_{\max}$		$2x_{\max}$		Excès		$3x_{\max}$

Déterminons la vitesse à $t = 5\text{min}$, on a :

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

On cherche x en fonction de $[\text{Cr}^{3+}]$, puis $\frac{dx}{dt}$ et on la remplace :

On a $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{n}{V} = \frac{2x}{V}$ Donc : $x = [\text{Cr}^{3+}] \frac{V}{2}$ Et sa dérivée est :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left([\text{Cr}^{3+}] \frac{V}{2} \right) \\ &= \frac{V}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt} \end{aligned}$$

Par suite :

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Cr}^{3+}]}{dt}$$

Et pour bien connaître la valeur de la dérivée il suffit d'appliquer ce qu'on a déjà dit, à propos de la détermination graphique de v .

à $t_{1/2}$ on a $x = x_{\max}$, d'où $[\text{Cr}^{3+}]_{1/2} = \frac{2x_{\max}}{2V} = \frac{x_{\max}}{V}$

Détermination de v par [Réactif] :

Pour la même réaction :

On a :

$$[\text{Br}^-] = \frac{n}{V} = \frac{C_2V_2 - 6x}{V} \iff x = \frac{C_2V_2 - V[\text{Br}^-]}{6}$$

Et sa dérivée est la suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{C_2V_2 - V[\text{Br}^-]}{6} \right) \\ &= -\frac{V}{6} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt} \end{aligned}$$

Donc :

$$v = -\frac{1}{6} \frac{d[\text{Br}^-]}{dt}$$

Généralement pour une réaction chimique dont l'équation chimique est la suivante



Et du tableau d'avancement comme le suivant :

Équation chimique		αA	$+ \beta B$	\longrightarrow	γC	$+ \delta D$
État	Avancement	Quantité de matière				
État initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$		0	0
État en cours	x	$n_i(A) - \alpha x$	$n_i(B) - \beta x$		γx	δx
État final	x_{\max}	$n_i(A) - \alpha x_{\max}$	$n_i(B) - \beta x_{\max}$		γx_{\max}	δx_{\max}

On a :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\delta} \frac{d[D]}{dt}$$

Détermination par pression P :

On utilise l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$, on considère les couples suivants : H^+/H_2 et Fe^{2+}/Fe , leurs demi-équations sont respectivement :



Et l'équation bilan est : $2\text{H}^+ + \text{Fe} \longmapsto \text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$

L'équation	$2\text{H}^+ + \text{Fe} \longrightarrow$		$\text{H}_2 + \text{Fe}^{2+}$	
État initial	n_{i_1}	n_{i_2}	0	0
État en cours	$n_{i_1} - 2x$	$n_{i_2} - x$	x	x
État final	$n_{i_1} - 2x_{\max}$	$n_{i_2} - x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}

Supposons que H_2 est un gaz noble :

On a : $PV = nRT$, ATTENTION ici V est en $\text{m}^3 = 10^3\text{L}$. Puisque $n = x$, alors :

$$x = P \frac{V}{RT}$$

D'où sa dérivée est :

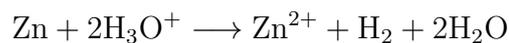
$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(P \frac{V}{RT} \right) \\ &= \left(\frac{V}{RT} \right) \frac{dP}{dt} \end{aligned}$$

Donc :

$$v = \frac{1}{V_s} \frac{V}{RT} \frac{dP}{dt}$$

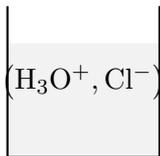
Mesure par conductivité σ :

On a :



↙ Zn

Le bilan des ions :



Les concentrations :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n}{V} = \frac{CV}{V} = C$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{CV - 2x}{V}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{x}{V}$$

L'équation	$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow$		$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		
État initial	n_{i_1}	n_{i_2}	0	0	Excès
État en cours	$n_{i_1} - x$	$n_{i_2} - 2x$	x	x	Excès
État final	$n_{i_1} - x_{\max}$	$n_{i_2} - 2x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}	Excès

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_{i=1}^p \lambda_i \cdot [X_i] \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} [\text{Zn}^{2+}] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \frac{CV - 2x}{V} + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} C \\ &= \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \left(C - \frac{2x}{V} \right) + \lambda_{\text{Zn}^{2+}} \frac{x}{V} + \lambda_{\text{Cl}^-} C \\ &= \underbrace{C (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})}_A + x \underbrace{\left(\frac{\lambda_{\text{Zn}^{2+}} - 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V} \right)}_B \\ &= A + Bx \end{aligned}$$

Donc x peut être exprimée de la façon suivante :

$$x = \frac{\sigma - A}{B}$$

La dérivée est :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{\sigma - A}{B} \right) \\ &= \frac{1}{B} \frac{d\sigma}{dt} \end{aligned}$$

Par suite :

$$v = \frac{1}{V \times B} \frac{d\sigma}{dt}$$