BURHAN

Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/suivi-temporel-d-une-transformation/cours

Chapitre	Semestre
Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction	Semestre 1

Suivre l'évolution temporelle d'une transformation

Un mélange qui jaunit lentement

Dans un bécher, tu verses $100{,}0\ \mathrm{mL}$ d'une solution d'iodure de potassium, puis $100{,}0\ \mathrm{mL}$ d'une solution de peroxodisulfate de sodium. Les deux solutions sont incolores.

Le mélange jaunit, puis brunit peu à peu : il se forme du **diiode**, la seule espèce colorée. Au bout de quarante minutes environ, la teinte ne change presque plus.

> **Devine : La quantité de diiode au fil des minutes**
>
> Comment évolue, à ton avis, la quantité de diiode formé depuis l'instant du mélange ?
>
> **A.** Elle augmente au même rythme du début à la fin, puis s'arrête net.
> **Faux.**
> La teinte fonce vite au début, puis de moins en moins : le rythme ne reste pas le même.
>
> **B.** Elle reste nulle quelques minutes, puis apparaît d'un coup.
> **Faux.**
> Le mélange jaunit dès les premières secondes : le diiode se forme tout de suite.
>
> **C.** Elle augmente vite au début, puis de plus en plus lentement, vers une limite.
> **Juste.**
> Juste : la formation ralentit à mesure que les réactifs s'épuisent.
>
> **D.** Elle augmente, puis diminue jusqu'à zéro.
> **Faux.**
> Le diiode n'est consommé par rien dans ce mélange : il ne disparaît pas.
>
> **Correction**
> La teinte fonce rapidement au début, puis de moins en moins vite, et finit par ne plus changer. La quantité de diiode augmente donc vite, puis lentement, et tend vers une valeur finale. Ce chapitre apprend à mesurer cette évolution et à la chiffrer.

Rappel : une transformation est **rapide** quand elle semble achevée dès le mélange des réactifs, comme un dosage. Elle est **lente** quand son évolution dure de quelques secondes à plusieurs heures, et se suit à l'œil ou avec un appareil.

Rappel : les **facteurs cinétiques** sont les grandeurs qui modifient la durée d'une transformation, en particulier la température et les concentrations des réactifs.

Rappel : la réaction met en jeu deux couples oxydant/réducteur, $\mathrm{I_2/I^-}$ et $\mathrm{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}}$. Leurs demi-équations sont :

$$\mathrm{I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-}$$

$$\mathrm{S_2O_8^{2-} + 2\,e^- = 2\,SO_4^{2-}}$$

Les ions iodure cèdent des électrons aux ions peroxodisulfate. L'équation de la réaction s'écrit :

$$\mathrm{2\,I^-_{(aq)} + S_2O^{2-}_{8(aq)} \longrightarrow I_{2(aq)} + 2\,SO^{2-}_{4(aq)}}$$

Pourquoi suivre une transformation dans le temps

Savoir qu'une transformation finit par s'achever ne suffit pas. Le chimiste veut savoir **en combien de temps**. Il veut aussi comparer deux conditions : quel mélange réagit le plus vite ? Quelle température faut-il choisir ?

Pour répondre, on mesure l'avancement à plusieurs instants. On obtient ainsi une courbe, que l'on exploite ensuite.

Définition : Suivi temporel d'une transformation chimique

Suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique, c'est déterminer l'avancement x de la réaction, ou la quantité de matière d'une espèce, à différents instants t, pour tracer la courbe $x = f(t)$.

- **Méthode chimique** : à l'instant t, on prélève un échantillon du mélange réactionnel ; on bloque son évolution par une **trempe** (dilution dans l'eau glacée) ; on **titre** ensuite une espèce de l'échantillon.
- **Méthode physique** : on mesure, sans prélever, une grandeur liée à l'avancement : conductivité σ ou conductance G d'une solution ionique, pression p ou volume V d'un gaz formé.

La durée d'une mesure doit rester petite devant la durée de la transformation suivie.

Exemple : Choisir une méthode pour le mélange iodure-peroxodisulfate

- **Méthode chimique.** À chaque instant choisi, on prélève quelques millilitres du mélange, on les verse dans l'eau glacée, puis on titre le diiode formé.

- **Méthode physique.** Elle ne convient pas ici. Trois ions disparaissent quand deux ions se forment. Mais quatre charges négatives sont consommées et quatre sont formées, portées par des ions de conductivités voisines : la conductivité de la solution ne varie presque pas. Aucun gaz ne se forme.

On suit donc ce mélange par titrage. On prélève $10{,}0\,\text{mL}$ à 11 instants, de 0 à $50\,\text{min}$: toutes les $3\,\text{min}$ jusqu'à $15\,\text{min}$, puis de plus en plus espacés. La section 3 en détaille le protocole.

Vérifie : Une grandeur à mesurer pour chaque transformation

Une transformation lente forme du dioxyde de carbone gazeux dans un flacon fermé. Aucun ion n'est formé ni consommé. Quelle grandeur permet de la suivre sans prélèvement ?

A. La conductivité de la solution.

Faux.
Aucun ion n'apparaît ni ne disparaît : la conductivité reste la même.

B. La pression du gaz dans le flacon.

Juste.
Juste : le gaz formé fait monter la pression dans le flacon fermé.

C. Le volume versé lors d'un titrage.

Faux.
Un titrage demande un prélèvement : c'est la méthode chimique.

D. La masse du flacon fermé.

Faux.
Le flacon est fermé : sa masse ne change pas au cours de la transformation.

Correction
Le gaz reste enfermé dans le flacon. Sa quantité augmente avec l'avancement, donc la pression monte. Un capteur de pression suit l'évolution en continu, sans prélèvement : c'est une méthode physique.

Durée d'une mesure et durée de la transformation

Une mesure prend du temps : quelques secondes pour lire un conductimètre, plusieurs minutes pour un titrage. Pendant ce temps, le système doit rester presque identique.

Pour le titrage, une astuce lève la difficulté : la **trempe** bloque l'évolution du prélèvement. Le titrage peut alors durer sans fausser la mesure. Pour une méthode physique, la mesure doit être brève devant la durée de la transformation.

À toi : Une transformation achevée en une demi-minute

> Une transformation forme des ions ; elle est achevée en $30\,\mathrm{s}$ environ. Un conductimètre affiche une valeur stable en $1\,\mathrm{s}$. Un titrage de prélèvement dure trois minutes, et un prélèvement suivi d'une trempe demande $20\,\mathrm{s}$. Quelle méthode choisis-tu pour obtenir une dizaine de points ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.
>
> **Indice 1**
> Compare la durée de chaque mesure à la durée de la transformation.
> **Indice 2**
> Compte combien de mesures chaque méthode permet pendant les 30 s.
> **Indice 3**
> Point délicat : avec la trempe, ce n'est pas la durée du titrage qui compte, mais celle du prélèvement.
>
> **Réponse**
> La conductimétrie convient : une mesure dure $1\,\mathrm{s}$, bien moins que $30\,\mathrm{s}$. On peut relever une valeur toutes les trois secondes et obtenir une dizaine de points.
>
> Le titrage ne convient pas : chaque prélèvement suivi de sa trempe demande $20\,\mathrm{s}$. On n'obtiendrait qu'un ou deux points pendant la transformation.

Dans ce chapitre, tu relies une mesure à l'avancement : titrage, conductivité, pression ou volume d'un gaz. Tu traces la courbe $x = f(t)$. Tu en tires une vitesse et une durée caractéristique. Tu interprètes enfin l'effet de la température et des concentrations.

Tableau d'avancement et composition du système à un instant

Les quantités initiales du mélange

Rappel : la quantité de matière d'une espèce dissoute vaut $n = c\,V$, avec c en $\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et V en L. L'**avancement** x, en mol, mesure le nombre de fois que la réaction s'est produite, à l'échelle molaire.

Le mélange de la section précédente contient $100{,}0\,\mathrm{mL}$ d'iodure de potassium à $c_1 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $100{,}0\,\mathrm{mL}$ de peroxodisulfate de sodium à $c_2 = 5{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

> **Devine : Le premier réactif épuisé**
>
> Le mélange contient $20{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions iodure et $5{,}00\,\mathrm{mmol}$ d'ions peroxodisulfate. Quel réactif sera épuisé le premier ?
>
> **A.** Les ions iodure, car la réaction en consomme deux à chaque fois.
> **Faux.**
> Il en faut deux par réaction, mais il y en a quatre fois plus : $20{,}0\,\mathrm{mmol}$ suffisent pour $10{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'avancement.
>
> **B.** Les deux réactifs en même temps.
> **Faux.**

Il faudrait exactement deux ions iodure par ion peroxodisulfate, soit $10{,}0\,\text{mmol}$ d'iodure.

C. Les ions peroxodisulfate.

Juste.

Juste : ils permettent au plus $5{,}00\,\text{mmol}$ d'avancement, contre $10{,}0\,\text{mmol}$ pour les ions iodure.

Correction

Chaque réaction consomme deux ions iodure et un ion peroxodisulfate. Les ions iodure permettent au plus $\dfrac{20{,}0}{2} = 10{,}0\,\text{mmol}$ d'avancement ; les ions peroxodisulfate, $5{,}00\,\text{mmol}$. Les ions peroxodisulfate s'épuisent les premiers.

Exemple : Quantités initiales des deux réactifs

On convertit les volumes en litres : $100{,}0\,\text{mL} = 0{,}1000\,\text{L}$.

$$\begin{aligned} n_0(\text{I}^-) &= c_1\,V_1 \\ &= 0{,}200 \times 0{,}1000 \\ &= 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) &= c_2\,V_2 \\ &= 5{,}00 \times 10^{-2} \times 0{,}1000 \\ &= 5{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Soit $20{,}0\,\text{mmol}$ et $5{,}00\,\text{mmol}$. Le volume total du mélange vaut $V = 200\,\text{mL}$.

Le tableau de la réaction

Le tableau d'avancement donne la quantité de chaque espèce, en mmol, pour un avancement x quelconque. Les ions potassium et sodium ne réagissent pas : on ne les écrit pas.

État	I^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I_2	SO_4^{2-}
initial	$20{,}0$	$5{,}00$	0	0
en cours	$20{,}0 - 2x$	$5{,}00 - x$	x	$2x$
final	$20{,}0 - 2x_{\max}$	$5{,}00 - x_{\max}$	$x_{\max}$	$2x_{\max}$

Chaque nombre stœchiométrique multiplie x : deux ions iodure disparaissent quand un diiode se forme.

Méthode : Dresser et exploiter un tableau d'avancement

1. **Écrire l'équation ajustée** de la réaction, centrée sur sa propre ligne.
2. **Remplir l'état initial** avec les quantités de matière, dans une même unité (mol ou mmol).
3. **Écrire l'état en cours** : retrancher $a\,x$ pour un réactif de nombre stœchiométrique a, ajouter $c\,x$ pour un produit.

4. **Chercher l'avancement maximal** : pour chaque réactif, résoudre « quantité restante nulle ». La plus petite solution est $x_{\max}$; elle désigne le réactif limitant.
5. **Exploiter** : remplacer x par sa valeur à l'instant t, puis contrôler que $0 \leq x \leq x_{\max}$.

Exemple : Avancement maximal et réactif limitant du mélange

On annule la quantité restante de chaque réactif :

- ions iodure : $20{,}0 - 2x = 0$ donne $x = 10{,}0\,\text{mmol}$;
- ions peroxodisulfate : $5{,}00 - x = 0$ donne $x = 5{,}00\,\text{mmol}$.

La plus petite valeur l'emporte : $x_{\max} = 5{,}00\,\text{mmol}$, soit $5{,}00 \times 10^{-3}\,\text{mol}$. Le réactif limitant est l'ion peroxodisulfate. Dans l'état final, il reste $10{,}0\,\text{mmol}$ d'ions iodure ; il s'est formé $5{,}00\,\text{mmol}$ de diiode et $10{,}0\,\text{mmol}$ d'ions sulfate.

La composition à un instant donné

Exemple : Composition du mélange pour un avancement de 2,00 mmol

À un instant, l'avancement vaut $x = 2{,}00\,\text{mmol}$. La ligne « en cours » du tableau donne :

- $n(\text{I}^-) = 20{,}0 - 2 \times 2{,}00 = 16{,}0\,\text{mmol}$;
- $n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 5{,}00 - 2{,}00 = 3{,}00\,\text{mmol}$;
- $n(\text{I}_2) = 2{,}00\,\text{mmol}$ et $n(\text{SO}_4^{2-}) = 4{,}00\,\text{mmol}$.

La concentration du diiode vaut alors :

$$[\text{I}_2] = \frac{2{,}00}{0{,}200} = 10{,}0\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Vérifie : Les ions iodure restants

À un autre instant, le mélange contient $3{,}00\,\text{mmol}$ de diiode. Quelle quantité d'ions iodure reste-t-il ?

A. $17{,}0\,\text{mmol}$

Faux.
Tu as retiré x une seule fois. Chaque diiode formé consomme deux ions iodure : on retire $2x$.

B. $6{,}00\,\text{mmol}$

Faux.
$6{,}00\,\text{mmol}$ est la quantité d'ions iodure **consommée**, pas celle qui reste.

C. $2{,}00\,\text{mmol}$

Faux.
Ce nombre vient de $5{,}00 - 3{,}00$: c'est la quantité d'ions peroxodisulfate restante.

D. $14{,}0\,\text{mmol}$
Juste.
Juste : $x = n(\text{I}_2) = 3{,}00\,\text{mmol}$, donc $20{,}0 - 2 \times 3{,}00 = 14{,}0\,\text{mmol}$.

Correction
Le diiode est absent à l'instant initial et son nombre stœchiométrique vaut 1 : $x = n(\text{I}_2) = 3{,}00\,\text{mmol}$. D'après le tableau :

$$\begin{aligned} n(\text{I}^-) &= 20{,}0 - 2 \times 3{,}00 \\ &= 14{,}0\,\text{mmol} \end{aligned}$$

Chiffres significatifs d'un résultat

Chiffres significatifs. Pour un produit ou un quotient, le résultat n'a pas plus de chiffres significatifs que la donnée qui en a le moins. Pour une somme ou une différence, il garde la décimale de la donnée la moins précise. Cette règle vaut pour tout le chapitre.

Par exemple, $c = 0{,}20\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a deux chiffres significatifs et $V = 100{,}0\,\text{mL}$ en a quatre. Alors $n = 0{,}20 \times 0{,}1000 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}$, avec deux chiffres. Écrire $2{,}000 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ annoncerait une précision que la mesure n'a pas.

À toi : Un mélange où l'iodure est limitant

On mélange $50{,}0\,\text{mL}$ d'iodure de potassium à $0{,}100\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $50{,}0\,\text{mL}$ de peroxodisulfate de sodium à $8{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Dresse le tableau d'avancement, trouve $x_{\max}$ et le réactif limitant, puis la composition finale. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule d'abord $n = cV$ pour chaque réactif, en convertissant les volumes en litres.
Indice 2
Annule $n_0(\text{I}^-) - 2x$, puis $n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - x$: garde la plus petite solution.
Indice 3
Point délicat : n'oublie pas le facteur 2 devant x pour les ions iodure et les ions sulfate.

Réponse
$n_0(\text{I}^-) = 0{,}100 \times 0{,}0500 = 5{,}00\,\text{mmol}$ et $n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 8{,}00 \times 10^{-2} \times 0{,}0500 = 4{,}00\,\text{mmol}$.

État	I^-	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	I_2	SO_4^{2-}
initial	$5{,}00$	$4{,}00$	0	0
en cours	$5{,}00 - 2x$	$4{,}00 - x$	x	$2x$
final	0	$1{,}50$	$2{,}50$	$5{,}00$

> $5{,}00 - 2x = 0$ donne $x = 2{,}50\,\text{mmol}$; $4{,}00 - x = 0$ donne $x = 4{,}00\,\text{mmol}$. Donc $x_{\max} = 2{,}50\,\text{mmol}$ et l'ion iodure est limitant. Il reste $1{,}50\,\text{mmol}$ d'ions peroxodisulfate.

Contrôle. Un avancement mesuré vérifie toujours $0 \leq x(t) \leq x_{\max}$. Une valeur négative, ou supérieure à $x_{\max}$, signale une erreur de calcul ou d'unité. Pour ce mélange, toute mesure de x doit donc rester entre 0 et $5{,}00\,\text{mmol}$.

Le tableau dit tout de la composition, à condition de connaître x à l'instant t. Il reste à **mesurer** cet avancement. Pour ce mélange, on titre le diiode : c'est l'objet de la section suivante.

Suivi par titrage : prélèvement, trempe et équivalence

Prélever, tremper, titrer

> **Devine : L'instant que mesure un titrage sans précaution**
>
> À $t = 6\,\text{min}$, tu prélèves $10{,}0\,\text{mL}$ du mélange. Tu le titres directement, à température ambiante, et l'équivalence arrive trois minutes plus tard. À quel instant correspond la quantité de diiode titrée ?
>
> **A.** Exactement à $t = 6\,\text{min}$, l'instant du prélèvement.
> **Faux.**
> La réaction se poursuit dans le prélèvement : rien ne l'a arrêtée.
>
> **B.** À un instant situé entre 6 et $9\,\text{min}$.
> **Juste.**
> Juste : le diiode continue de se former pendant le titrage.
>
> **C.** À un instant antérieur à $6\,\text{min}$.
> **Faux.**
> Le prélèvement ne perd pas de diiode en attendant : il en gagne.
>
> **D.** À aucun instant : le titrage détruit le diiode.
> **Faux.**
> Le titrage consomme le diiode, mais la quantité versée à l'équivalence mesure bien celle présente.
>
> **Correction**
> Sans précaution, la réaction continue dans le prélèvement pendant les trois minutes du titrage. Le diiode titré correspond à un instant situé entre 6 et $9\,\text{min}$. Il faut bloquer l'évolution au moment du prélèvement : c'est la trempe.

> **Méthode : Montage, protocole et exploitation du suivi par titrage**

Montage. Le mélange est agité dans un bécher placé dans un bain thermostaté à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$. Pour chaque mesure : une pipette jaugée de $10{,}0\,\mathrm{mL}$, un erlenmeyer contenant de l'eau glacée, une burette de $50\,\mathrm{mL}$ remplie de thiosulfate de sodium à $C = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Protocole. Déclencher le chronomètre au mélange. À l'instant t, prélever $V_0 = 10{,}0\,\mathrm{mL}$ et le verser dans l'eau glacée. Titrer le diiode jusqu'à décoloration ; ajouter de l'empois d'amidon près de la fin.

Exploitation. Relever V_E, en déduire la quantité de diiode du prélèvement, puis l'avancement $x(t)$.

Attention : Sans trempe, le prélèvement continue d'évoluer

✗ « Je prélève à t, puis je titre tranquillement. »

✓ Entre le prélèvement et l'équivalence, la réaction se poursuit si rien ne la bloque. La quantité titrée correspondrait à un instant plus tardif que t. La **trempe** dilue et refroidit le prélèvement : la réaction devient si lente que sa composition reste celle de l'instant t.

L'équivalence du titrage du diiode

Les ions thiosulfate réagissent rapidement avec le diiode :

$$\mathrm{I_{2(aq)} + 2\,S_2O_{3(aq)}^{2-}} \longrightarrow \mathrm{2\,I_{(aq)}^{-} + S_4O_{6(aq)}^{2-}}$$

Rappel : à l'**équivalence**, les réactifs du titrage ont été introduits dans les proportions de l'équation. Ici, il faut deux ions thiosulfate pour un diiode.

Avant l'équivalence, le diiode colore la solution ; au-delà, il n'y en a plus. Près de la fin, l'empois d'amidon donne une teinte bleu foncé avec le diiode : sa disparition repère l'équivalence avec précision.

Vérifie : La relation à l'équivalence

Le prélèvement contient $n(\mathrm{I_2})$; l'équivalence est atteinte pour un volume V_E de thiosulfate à la concentration C. Quelle relation est juste ?

A. $n(\mathrm{I_2}) = 2\,C\,V_E$

Faux.
Le facteur 2 est placé du mauvais côté : il faut deux ions thiosulfate pour un seul diiode.

B. $n(\mathrm{I_2}) = C\,V_E$

Faux.
Cette égalité vaudrait pour un ion thiosulfate par diiode ; l'équation en demande deux.

C. $n(\mathrm{I_2}) = \dfrac{C\,V_E}{2}$

Juste.
Juste : $C\,V_E$ est la quantité d'ions thiosulfate versée ; il en faut deux par diiode.

D. $n(\mathrm{I_2}) = \dfrac{C\,V_E}{V_0}$

Faux.
Ce quotient est une concentration multipliée par un rapport de volumes, pas une quantité de matière.

Correction
À l'équivalence, $\dfrac{n(\mathrm{I_2})}{1} = \dfrac{n(\mathrm{S_2O_3^{2-}})}{2}$, avec $n(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) = C\,V_E$. Donc :

$$n(\mathrm{I_2}) = \frac{C\,V_E}{2}$$

Exemple : Le prélèvement de l'instant 6 min

À $t = 6\,\mathrm{min}$, l'équivalence est obtenue pour $V_E = 22{,}6\,\mathrm{mL}$. Le prélèvement contient :

$$\begin{aligned} n_{V_0}(\mathrm{I_2}) &= \frac{C\,V_E}{2} \\ &= \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 22{,}6 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1{,}13 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Le mélange total est $\dfrac{V}{V_0} = \dfrac{200}{10{,}0} = 20{,}0$ fois plus grand :

$$\begin{aligned} n(\mathrm{I_2}) &= 20{,}0 \times 1{,}13 \times 10^{-4} \\ &= 2{,}26 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Le diiode étant absent au départ, $x = n(\mathrm{I_2}) = 2{,}26\,\mathrm{mmol}$.

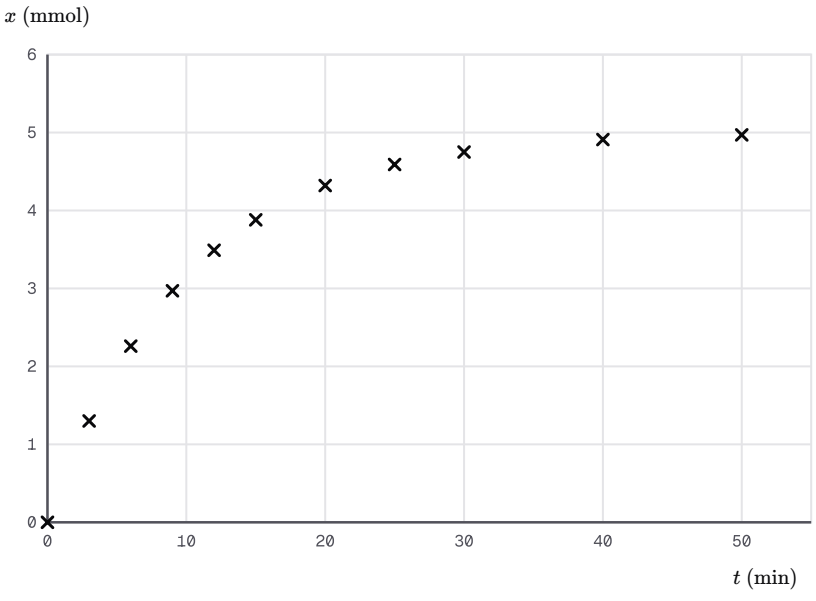
Méthode : Suivre une transformation par titrage de prélèvements

1. **Prélever** à l'instant t un volume V_0 du mélange, à la pipette jaugée.
2. **Tremper** aussitôt le prélèvement dans l'eau glacée.
3. **Titrer** l'espèce choisie et noter le volume V_E à l'équivalence.
4. **Écrire la relation d'équivalence** de la réaction de titrage : elle donne la quantité titrée dans V_0.
5. **Ramener au volume total** V : multiplier par $\dfrac{V}{V_0}$.
6. **Déduire l'avancement** $x(t)$ du tableau d'avancement de la transformation suivie.

Le tableau des mesures et la courbe x(t)

On répète la mesure à plusieurs instants. Chaque ligne donne $x = \dfrac{C\,V_E}{2} \times \dfrac{V}{V_0}$, soit ici x en mmol égal au dixième de V_E en mL.

t (min)	V_E (mL)	x (mmol)
0	0,0	0,00
3	13,0	1,30
6	22,6	2,26
9	29,7	2,97
12	34,9	3,49
15	38,8	3,88
20	43,2	4,32
25	45,9	4,59
30	47,5	4,75
40	49,1	4,91
50	49,7	4,97



× Avancement mesuré

Avancement obtenu par le titrage de chaque prélèvement, en fonction du temps : les points mesurés ne sont pas reliés.

Vérifie : Ce que montrent les croix

Entre 0 et $3\,\text{min}$, l'avancement augmente de $1{,}30\,\text{mmol}$. Entre 30 et $40\,\text{min}$, il augmente de $0{,}16\,\text{mmol}$. Que peux-tu en conclure ?

A. La transformation ralentit au cours du temps.
Juste.

Juste : en dix minutes, l'avancement gagne bien moins qu'au début en trois minutes.

B. La transformation est achevée à $30\,\text{min}$.

Faux.

L'avancement augmente encore entre 30 et $40\,\text{min}$: elle n'est pas achevée.

C. La transformation accélère au cours du temps.

Faux.

Ce serait l'inverse : des gains de plus en plus grands sur des durées égales.

D. Les mesures de la fin sont fausses.

Faux.

Rien ne l'indique : les dernières valeurs restent sous l'avancement maximal.

Correction

Au début, l'avancement gagne $1{,}30\,\text{mmol}$ en $3\,\text{min}$. Vers la fin, il ne gagne que $0{,}16\,\text{mmol}$ en $10\,\text{min}$. La transformation ralentit ; elle tend vers $x_{\max} = 5{,}00\,\text{mmol}$ sans le dépasser.

Exploiter un prélèvement

Le prélèvement n'est qu'une partie du mélange. Le titrage donne la quantité de diiode contenue dans V_0. Le tableau d'avancement porte sur tout le mélange, de volume V. On multiplie donc par $\dfrac{V}{V_0}$ avant de comparer à $x_{\max}$.

Oublier ce facteur donne ici un avancement vingt fois trop petit.

À toi : Le prélèvement de l'instant 15 min

À $t = 15\,\text{min}$, le titrage d'un prélèvement de $10{,}0\,\text{mL}$ demande $V_E = 38{,}8\,\text{mL}$ de thiosulfate à $1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calcule l'avancement, puis la quantité d'ions peroxodisulfate et d'ions iodure restants. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Commence par la relation d'équivalence : $n_{V_0}(\text{I}_2) = \dfrac{C\,V_E}{2}$.

Indice 2

Multiplie par $\dfrac{V}{V_0} = 20{,}0$, puis utilise la ligne « en cours » du tableau.

Indice 3

Point délicat : convertis V_E en litres avant le calcul.

Réponse

$$\begin{aligned} n_{V_0}(\text{I}_2) &= \frac{C\,V_E}{2} \\ &= \frac{1{,}00 \times 10^{-2}}{2} \\ &\quad \times 38{,}8 \times 10^{-3} \\ &= 1{,}94 \times 10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Pour tout le mélange :

$$n(\mathrm{I_2}) = 20{,}0 \times 1{,}94 \times 10^{-4} = 3{,}88 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

Donc $x = 3{,}88\,\mathrm{mmol}$.

Il reste $n(\mathrm{S_2O_8^{2-}}) = 5{,}00 - 3{,}88 = 1{,}12\,\mathrm{mmol}$ et $n(\mathrm{I^-}) = 20{,}0 - 2 \times 3{,}88 = 12{,}2\,\mathrm{mmol}$.

Le titrage est sûr, mais lent : chaque point demande un prélèvement et un titrage. Quand la transformation forme ou consomme des ions, ou forme un gaz, une mesure physique suit l'avancement en continu. C'est l'objet des deux sections suivantes.

Suivi par conductimétrie

Une hydrolyse qui forme des ions

Le 2-chloro-2-méthylpropane est un liquide formé de molécules. Dans un mélange d'eau et de propanone, il réagit lentement avec l'eau : c'est une **hydrolyse**.

$$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CCl_{(l)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(l)}} \longrightarrow (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{COH_{(aq)}} + \mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + \mathrm{Cl^-_{(aq)}}$$

Les réactifs ne sont pas des ions ; deux des produits en sont. On introduit $n_0 = 1{,}00\,\mathrm{mmol}$ de 2-chloro-2-méthylpropane dans $50{,}0\,\mathrm{mL}$ de solvant. L'eau est en large excès.

Devine : La conductivité pendant l'hydrolyse

Une cellule plonge dans le mélange et mesure sa conductivité. Comment évolue-t-elle à partir de l'instant du mélange ?

A. Elle diminue, car des molécules d'eau sont consommées.
Faux.
L'eau n'est pas un ion : sa consommation ne change presque pas la conductivité.

B. Elle reste constante, car le volume ne change pas.
Faux.
Le volume est constant, mais le nombre d'ions augmente.

C. Elle oscille autour d'une valeur moyenne.
Faux.
Rien ne fait apparaître puis disparaître les ions : l'évolution est régulière.

D. Elle augmente, puis se stabilise.
Juste.

> Juste : les ions formés conduisent le courant ; la valeur se stabilise quand l'hydrolyse est achevée.
>
> **Correction**
> Les ions oxonium et chlorure apparaissent au fil de l'hydrolyse : la conductivité augmente. Elle se stabilise quand le 2-chloro-2-méthylpropane est épuisé.

Rappel : la conductivité d'une solution diluée vaut $\sigma = \sum_i \lambda_i \, [X_i]$, où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'ion X_i. Elle s'exprime en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$.

Rappel : un conductimètre mesure la conductance G d'une portion de solution entre deux plaques. Pour une cellule donnée, $G = K\,\sigma$, où K est la constante de la cellule.

Attention : Dans la relation de la conductivité, les concentrations sont en mol par mètre cube

Avec λ_i en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ et σ en $\mathrm{S \cdot m^{-1}}$, la concentration s'écrit en $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$: $5{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}} = 5{,}0\,\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$.

Par exemple, dans l'eau, une solution d'acide chlorhydrique à $5{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ a pour conductivité, avec $\lambda(\mathrm{H_3O^+}) = 3{,}50 \times 10^{-2}$ et $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63 \times 10^{-3}\,\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$:

$$\begin{aligned}\sigma &= (3{,}50 \times 10^{-2} \\ &\quad + 7{,}63 \times 10^{-3}) \times 5{,}0 \\ &= 0{,}21\,\mathrm{S \cdot m^{-1}}\end{aligned}$$

Garder $5{,}0 \times 10^{-3}$ donnerait une valeur mille fois trop petite.

Conductivité et avancement

Le tableau d'avancement, en mmol, s'écrit sans l'eau, en large excès :

État	$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CCl}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{Cl^-}$	$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{COH}$
initial	$1{,}00$	0	0	0
en cours	$1{,}00 - x$	x	x	x
final	0	$1{,}00$	$1{,}00$	$1{,}00$

Le 2-chloro-2-méthylpropane est limitant : $x_{\max} = 1{,}00\,\mathrm{mmol}$. La transformation est totale, donc $x_f = x_{\max}$.

Pourquoi est-ce vrai ? À volume constant, chaque concentration d'ion est une fonction affine de x, lue dans le tableau. La conductivité est une somme de ces concentrations, pondérées par des constantes. Quelle sorte de fonction de x obtient-on ? L'énoncé suivant répond, et sa preuve est donnée en dessous.

Propriété : Conductivité d'une solution et avancement

Lors d'une transformation qui se déroule à volume V constant et qui forme ou consomme des ions, la conductivité $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$ de la solution est une fonction affine de l'avancement :

$$\sigma = \sigma_0 + k\,x,$$

où σ_0 est la conductivité initiale et k une constante. Si $\sigma_f \neq \sigma_0$ est la conductivité à l'état final, atteint pour $x = x_f$:

$$x = x_f\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}.$$

La conductance G est proportionnelle à σ pour une cellule donnée : la même relation s'écrit avec G.

Démonstration

Étape 1. Le tableau d'avancement donne la quantité de chaque ion X_i à l'avancement x : $n_i = n_{i,0} + \nu_i\,x$, où ν_i est son nombre stœchiométrique, compté positivement pour un produit et négativement pour un réactif.

Étape 2. Le volume V est constant, donc $[X_i] = \dfrac{n_{i,0}}{V} + \dfrac{\nu_i}{V}\,x$.

Étape 3. En reportant dans la relation de la conductivité :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i\,\frac{n_{i,0}}{V} + \Big(\sum_i \frac{\lambda_i\,\nu_i}{V}\Big)\,x.$$

Le premier terme est la conductivité initiale σ_0 ; le coefficient de x est une constante k, car les conductivités molaires ioniques λ_i sont constantes à température fixée. Donc $\sigma = \sigma_0 + k\,x$.

Étape 4. À l'état final, $\sigma_f = \sigma_0 + k\,x_f$. Comme $\sigma_f \neq \sigma_0$, on a $k \neq 0$ et $k = \dfrac{\sigma_f - \sigma_0}{x_f}$. En reportant dans $\sigma - \sigma_0 = k\,x$, on obtient $x = x_f\,\dfrac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}$.

À retenir : Le geste de la preuve de la relation entre conductivité et avancement

On écrit chaque concentration à partir du tableau : $[X_i] = \dfrac{n_{i,0} + \nu_i\,x}{V}$. Une somme de fonctions affines de x est affine. La conductivité initiale fixe l'ordonnée à l'origine ; l'état final fixe la constante k.

Vérifie : L'hypothèse qui rend k constant

Dans la preuve, la constante $k = \sum_i \dfrac{\lambda_i\,\nu_i}{V}$ ne dépend pas du temps. Quelle condition du protocole le garantit, en plus du volume constant ?

A. Une agitation régulière du mélange.
Faux.

L'agitation rend la solution homogène, mais ne fixe pas les conductivités molaires ioniques.

B. Une température constante pendant toute la mesure.

Juste.

Juste : les λ_i dépendent de la température ; à température fixée, elles restent constantes.

C. Un étalonnage du conductimètre toutes les minutes.

Faux.

Un étalonnage règle l'appareil ; il ne change pas les propriétés des ions.

Correction

Le coefficient k contient les conductivités molaires ioniques λ_i, qui varient avec la température. Le mélange est donc placé dans un bain thermostaté : les λ_i restent constantes et σ reste affine en x.

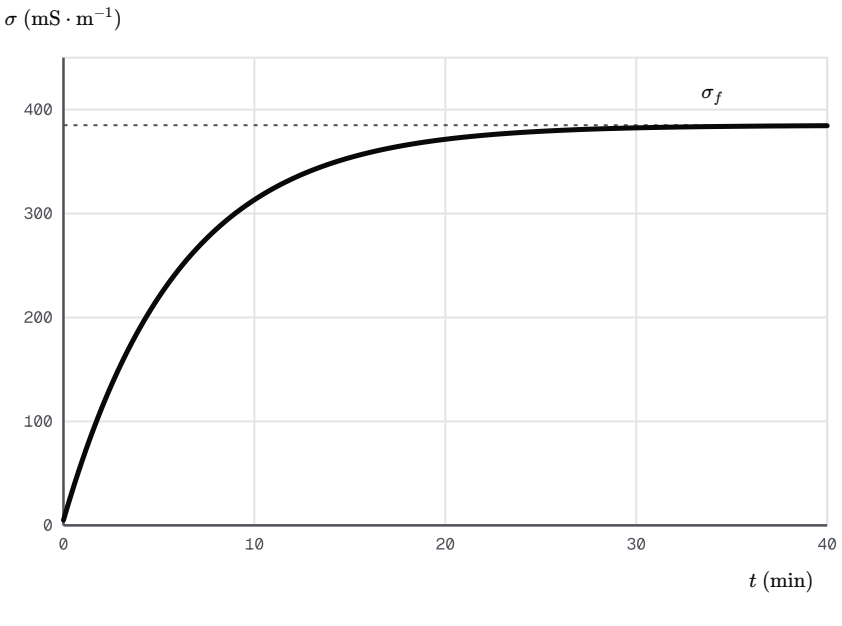
Calculer x(t) à partir de la conductivité

Méthode : Montage, protocole et exploitation du suivi conductimétrique

Montage. Un bécher contient $50{,}0\ \mathrm{mL}$ du mélange d'eau et de propanone, agité, dans un bain thermostaté à $20\ ^\circ\mathrm{C}$. La cellule du conductimètre étalonné y plonge entièrement.

Protocole. Attendre que la température soit stable, puis noter σ_0. Ajouter $n_0 = 1{,}00\ \mathrm{mmol}$ de 2-chloro-2-méthylpropane et déclencher le chronomètre. Relever σ chaque minute, jusqu'à une valeur stable σ_f.

Exploitation. Pour chaque mesure, calculer $x = x_f\,\dfrac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0}$, puis tracer $x = f(t)$.



Conductivité du mélange pendant l'hydrolyse : courbe modélisant les mesures, et palier final.

Exemple : Avancement de l'hydrolyse à l'instant 4 min

Le palier donne $\sigma_f = 385\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$ et l'instant initial $\sigma_0 = 5{,}0\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$. À $t = 4{,}0\,\mathrm{min}$, on lit $\sigma \approx 190\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$. D'après la relation entre la conductivité et l'avancement :

$$\begin{aligned} x &= x_f\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_f - \sigma_0} \\ &\approx 1{,}00 \times \frac{190 - 5{,}0}{385 - 5{,}0} \\ &\approx 0{,}49\,\mathrm{mmol} \end{aligned}$$

Les conductivités s'expriment dans la même unité au numérateur et au dénominateur : aucune conversion n'est utile.

Méthode : Calculer l'avancement à partir d'une mesure physique

1. **Choisir la relation** qui lie la grandeur mesurée à x : conductivité, pression d'un gaz à volume constant, ou volume d'un gaz à pression constante.
2. **Relever les valeurs utiles** : σ_0 et σ_f ; ou p_0, le volume du gaz et T ; ou V_m.
3. **Convertir** dans les unités de la relation : Pa, $\mathrm{m^3}$, K, $\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$.
4. **Calculer** $x(t)$ pour chaque mesure.
5. **Contrôler** que $0 \le x(t) \le x_{\max}$.

À toi : Composition de l'hydrolyse à l'instant 10 min

À $t = 10{,}0\,\mathrm{min}$, le conductimètre affiche $\sigma = 313\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$. Calcule l'avancement, la quantité de 2-chloro-2-méthylpropane restante et la concentration des ions oxonium. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Applique la relation entre la conductivité et l'avancement, avec $\sigma_0 = 5{,}0$ et $\sigma_f = 385\,\mathrm{mS\cdot m^{-1}}$.
Indice 2
La ligne « en cours » du tableau donne $n = 1{,}00 - x$ pour le réactif et $n = x$ pour l'ion oxonium.
Indice 3
Point délicat : la concentration se calcule avec le volume du mélange, $50{,}0\,\mathrm{mL}$, converti en litres.

Réponse

$$\begin{aligned} x &= 1{,}00 \times \frac{313 - 5{,}0}{385 - 5{,}0} \\ &= 0{,}811\,\mathrm{mmol} \end{aligned}$$

Il reste $1{,}00 - 0{,}811 = 0{,}189\,\mathrm{mmol}$ de 2-chloro-2-méthylpropane. Les ions oxonium ont pour concentration :

$$[\mathrm{H_3O^+}] = \frac{8{,}11 \times 10^{-4}}{5{,}00 \times 10^{-2}}$$
$$= 1{,}62 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Suivi par la pression ou le volume d'un gaz

Un gaz formé dans un flacon fermé

Dans un flacon, on verse $50{,}0\,\mathrm{mL}$ d'acide chlorhydrique à $0{,}500\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. On y laisse tomber un ruban de magnésium de masse $30{,}0\,\mathrm{mg}$, puis on ferme aussitôt. Des bulles de dihydrogène se forment à la surface du métal.

Le gaz s'accumule dans le volume $V = 250\,\mathrm{mL}$ situé au-dessus de la solution. Ce volume contient déjà de l'air, à la pression initiale p_0.

Devine : La pression dans le flacon fermé

Un capteur mesure la pression du gaz dans le flacon. Comment évolue la surpression, différence entre la pression mesurée et la pression initiale ?

A. Elle augmente, puis se stabilise quand le magnésium a disparu.
Juste.
Juste : chaque bulle de dihydrogène ajoute du gaz dans un volume fixe.

B. Elle reste nulle, car le gaz formé remplace de l'air.
Faux.
Le flacon est fermé : l'air ne sort pas, le dihydrogène s'y ajoute.

C. Elle diminue, car l'acide est consommé.
Faux.
L'acide est en solution : sa consommation ne fait pas baisser la pression du gaz.

D. Elle augmente sans jamais se stabiliser.
Faux.
La quantité de dihydrogène est limitée par celle du magnésium.

Correction
Le dihydrogène formé s'ajoute à l'air, dans un volume fixe : la pression augmente. Quand le magnésium, réactif limitant, est épuisé, il ne se forme plus de gaz et la pression se stabilise.

Exemple : Quantités initiales du magnésium et des ions oxonium

On donne la masse molaire du magnésium : $M(\mathrm{Mg}) = 24{,}3\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

$$n_0(\mathrm{Mg}) = \frac{m}{M} = \frac{30{,}0 \times 10^{-3}}{24{,}3}$$
$$= 1{,}23 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$$

L'acide, de concentration $c_a = 0{,}500\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et de volume $V_a = 50{,}0\,\text{mL}$, apporte les ions oxonium :

$$\begin{aligned} n_0(\text{H}_3\text{O}^+) &= c_a\,V_a \\ &= 0{,}500 \times 5{,}00 \times 10^{-2} \\ &= 2{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

L'équation de la réaction est :

$$\begin{aligned} &\text{Mg}_{(\text{s})} + 2\,\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \\ &\longrightarrow \text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_{2(\text{g})} \\ &\quad + 2\,\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \end{aligned}$$

En mmol, sans l'eau, solvant :

État	Mg	H_3O^+	Mg^{2+}	H_2
initial	$1{,}23$	$25{,}0$	0	0
en cours	$1{,}23 - x$	$25{,}0 - 2x$	x	x
final	0	$22{,}5$	$1{,}23$	$1{,}23$

Le magnésium donne $x = 1{,}23\,\text{mmol}$, l'acide $x = 12{,}5\,\text{mmol}$. Donc $x_{\max} = 1{,}23\,\text{mmol}$: le magnésium est limitant.

Surpression et avancement

Rappel : un gaz parfait vérifie $p\,V = n\,R\,T$, avec p en Pa, V en m^3, T en K et $R = 8{,}31\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Pourquoi est-ce vrai ? Dans le flacon fermé, la quantité d'air ne change pas. Seul le gaz formé fait monter la pression. La surpression doit donc mesurer la quantité de dihydrogène, donc l'avancement. L'énoncé suivant le précise ; sa preuve suit.

Propriété : Quantité de gaz formé et avancement

Une transformation forme un gaz, de nombre stœchiométrique b, absent à l'instant initial ; on le suppose parfait, de température T constante.

- **À volume constant** V (récipient fermé contenant de l'air à la pression initiale p_0) :

$$x = \frac{(p - p_0)\,V}{b\,R\,T}.$$

- **À pression constante**, le volume V_{g} de gaz recueilli donne, avec le volume molaire V_m :

$$x = \frac{V_{\text{g}}}{b\,V_m}.$$

Démonstration

Étape 1. Le gaz est absent à l'instant initial ; le tableau d'avancement donne sa quantité à l'avancement x : $n_{\mathrm{g}} = b\,x$.

Étape 2. À volume constant, la quantité d'air n_{air} ne change pas. L'équation d'état du gaz parfait donne, à l'instant initial, $p_0\,V = n_{\mathrm{air}}\,R\,T$, et à l'instant t, $p\,V = (n_{\mathrm{air}} + n_{\mathrm{g}})\,R\,T$.

Étape 3. Par différence, $(p - p_0)\,V = n_{\mathrm{g}}\,R\,T = b\,x\,R\,T$, d'où $x = \dfrac{(p - p_0)\,V}{b\,R\,T}$.

Étape 4. À pression constante, le volume du gaz recueilli est $V_{\mathrm{g}} = n_{\mathrm{g}}\,V_m = b\,x\,V_m$, d'où $x = \dfrac{V_{\mathrm{g}}}{b\,V_m}$.

À retenir : Le geste de la preuve de la relation entre gaz formé et avancement

On écrit l'équation d'état du gaz deux fois : à l'instant initial, avec l'air seul, puis à l'instant t, avec l'air et le gaz formé. La différence élimine la quantité d'air, inconnue : il reste $(p - p_0)\,V = b\,x\,R\,T$.

Vérifie : Pourquoi la surpression et pas la pression

La relation emploie $p - p_0$ et non la pression p seule. Quelle en est la raison ?

A. Le capteur ne mesure que des différences de pression.
Faux.
Un capteur de pression absolue mesure p ; la raison est ailleurs.

B. Pour que la pression s'exprime en hPa.
Faux.
Le choix de l'unité ne change pas la relation ; il faut d'ailleurs des pascals.

C. Pour tenir compte d'une variation de température.
Faux.
La température est maintenue constante : elle ne varie pas.

D. La pression p_0 est due à l'air, dont la quantité reste constante.
Juste.
Juste : p_0 correspond à l'air ; $p - p_0$ correspond au seul gaz formé.

Correction
À volume et température constants, l'air garde la même pression partielle p_0 pendant toute l'expérience. La surpression $p - p_0$ est due au seul gaz formé : elle est proportionnelle à $n_{\mathrm{g}} = b\,x$.

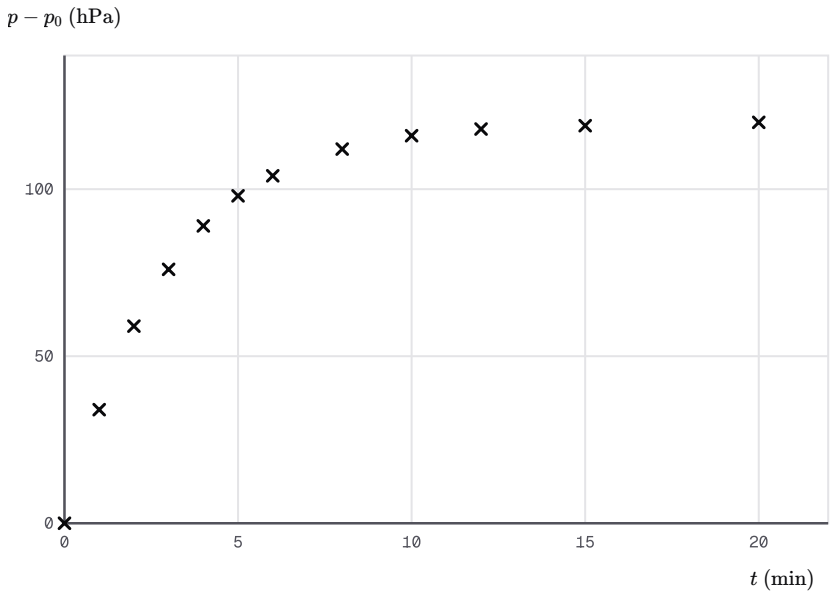
Méthode : Montage, protocole et exploitation du suivi par la pression

Montage. Un flacon fermé par un bouchon percé est relié par un tuyau court à un capteur de pression. Il repose dans un bain thermostaté à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$, sur un agitateur magnétique.

Protocole. Verser l'acide, attendre que la température soit stable, noter p_0. Introduire le ruban de magnésium, fermer aussitôt et déclencher le chronomètre. Relever la pression chaque minute pendant six minutes, puis toutes les deux à cinq minutes, jusqu'à une valeur stable.

Exploitation. Convertir $p - p_0$ en pascals, V en $\mathrm{m^3}$, la température en kelvins, puis calculer $x = \dfrac{(p - p_0)\,V}{R\,T}$.

Exploiter les mesures de surpression



Surpression mesurée dans le flacon fermé chaque minute, puis toutes les deux à cinq minutes : les points ne sont pas reliés.

Exemple : Avancement à l'instant 4 min, à partir de la surpression

À $t = 4\,\mathrm{min}$, $p - p_0 = 89\,\mathrm{hPa} = 8{,}9 \times 10^{3}\,\mathrm{Pa}$. Avec $V = 2{,}50 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^3}$, $T = 20 + 273 = 293\,\mathrm{K}$ et $b = 1$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{(p - p_0)\,V}{R\,T} \\ &= \frac{8{,}9 \times 10^{3} \times 2{,}50 \times 10^{-4}}{8{,}31 \times 293} \\ &= 9{,}1 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Contrôle : cette valeur reste sous $x_{\max} = 1{,}23 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$. Pour $x = x_{\max}$, la même relation prévoit une surpression finale d'environ $120\,\mathrm{hPa}$: c'est le palier mesuré.

Variante : volume de gaz recueilli

On peut aussi travailler à pression constante. Le dihydrogène est conduit sous une éprouvette graduée retournée, pleine d'eau : il chasse l'eau et son volume V_{g} se lit directement. Le volume molaire est donné : $V_m = 24{,}0\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ dans les conditions de l'expérience.

Si l'on recueille $V_{\mathrm{g}} = 18{,}0\,\mathrm{mL}$, alors $x = \dfrac{V_{\mathrm{g}}}{V_m} = \dfrac{18{,}0\times10^{-3}}{24{,}0} = 7{,}50\times10^{-4}\,\mathrm{mol}$. À la fin, on recueillerait $V_{\mathrm{g}} = x_{\max}\,V_m = 1{,}23\times10^{-3}\times24{,}0 \approx 29{,}5\,\mathrm{mL}$.

À toi : Le magnésium restant à l'instant 6 min

À $t = 6\,\mathrm{min}$, la surpression vaut $104\,\mathrm{hPa}$. Avec les données de cette section, calcule l'avancement, puis la quantité de magnésium restante. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Convertis d'abord : $1\,\mathrm{hPa} = 100\,\mathrm{Pa}$ et $1\,\mathrm{mL} = 10^{-6}\,\mathrm{m^3}$.
Indice 2
Applique $x = \dfrac{(p-p_0)\,V}{RT}$, puis la ligne « en cours » du tableau.
Indice 3
Point délicat : la température doit être en kelvins, $T = 293\,\mathrm{K}$.

Réponse
$p - p_0 = 1{,}04\times10^{4}\,\mathrm{Pa}$ et $V = 2{,}50\times10^{-4}\,\mathrm{m^3}$.

$$\begin{aligned} x &= \frac{(p-p_0)\,V}{RT} \\ &= \frac{1{,}04\times10^{4}}{8{,}31\times293} \\ &\quad\times 2{,}50\times10^{-4} \\ &= 1{,}07\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Soit $x = 1{,}07\,\mathrm{mmol}$. Il reste $n(\mathrm{Mg}) = 1{,}235 - 1{,}068 \approx 0{,}17\,\mathrm{mmol}$ de magnésium (calcul mené sans arrondir les valeurs intermédiaires).

Vitesse volumique de réaction

De la pente de x(t) à la vitesse

Devine : Le moment où la transformation va le plus vite

Reprends le tableau des titrages. Entre 0 et $3\,\mathrm{min}$, x gagne $1{,}30\,\mathrm{mmol}$; entre 30 et $40\,\mathrm{min}$, il gagne $0{,}16\,\mathrm{mmol}$. Quand l'avancement augmente-t-il le plus vite ?

A. À la fin, quand il est proche de sa valeur maximale.
Faux.
À la fin, les gains sont minuscules : l'avancement n'augmente presque plus.

B. Au début, juste après le mélange.
Juste.

Juste : c'est là que la courbe monte le plus raide.

C. Au milieu, vers 25 min.

Faux.

Entre 20 et 30 min, les gains sont déjà bien plus faibles qu'au début.

D. Au même rythme pendant toute l'expérience.

Faux.

Les gains sur des durées comparables diminuent : le rythme change.

Correction

Sur des durées comparables, l'avancement gagne beaucoup au début et peu à la fin. La rapidité d'une transformation se lit donc sur la pente de la courbe $x = f(t)$: forte au début, faible à la fin.

En clair. Le quotient $\dfrac{\Delta x}{\Delta t}$ mesure le gain d'avancement par unité de temps. Sur des durées de plus en plus courtes, il tend vers le nombre dérivé $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$: la pente de la tangente à la courbe.

Pour comparer des mélanges de volumes différents, on divise par le volume du mélange.

Définition : Vitesse volumique de réaction

La **vitesse volumique de réaction** à l'instant t est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel :

$$v(t) = \frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}.$$

Le nombre dérivé $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t. Avec x en mol, V en L et t en s, v s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$.

Exemple : Vitesse volumique à l'instant du mélange

Pour le mélange iodure-peroxodisulfate, la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'origine a pour coefficient directeur $0{,}50\,\mathrm{mmol \cdot min^{-1}}$. La section suivante la trace ; on admet ici sa pente.

Avec $V = 0{,}200\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned} v(0) &= \frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{0{,}50 \times 10^{-3}}{0{,}200} \\ &= 2{,}5 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}} \end{aligned}$$

Unités et conversions

La vitesse volumique s'exprime en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$, ou en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ pour une transformation qui dure des minutes. Une minute vaut $60\,\mathrm{s}$: on divise par 60 pour passer des minutes aux secondes.

$$v(0) = \frac{2{,}5 \times 10^{-3}}{60} = 4{,}2 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$$

Attention : La vitesse volumique se calcule avec le volume du mélange

✗ « Le prélèvement fait $10{,}0\,\mathrm{mL}$, je divise par V_0. »

✓ Dans $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, V est le volume **total** du mélange réactionnel, ici $0{,}200\,\mathrm{L}$. Diviser par V_0 donnerait une vitesse vingt fois trop grande. La pente de $x = f(t)$ s'exprime en $\mathrm{mol \cdot min^{-1}}$; la vitesse volumique, en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

Vérifie : Des minutes aux secondes

Une vitesse volumique vaut $1{,}8 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$. Que vaut-elle en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$?

A. $1{,}1 \times 10^{-1}$

Faux.

Tu as multiplié par 60. En une seconde, il se forme 60 fois moins qu'en une minute.

B. $3{,}0 \times 10^{-5}$

Juste.

Juste : $\dfrac{1{,}8 \times 10^{-3}}{60} = 3{,}0 \times 10^{-5}$.

C. $3{,}0 \times 10^{-2}$

Faux.

La division par 60 est juste, mais la puissance de dix est fausse : refais le calcul avec l'écriture scientifique.

D. $1{,}8 \times 10^{-3}$

Faux.

Changer d'unité de temps change la valeur : il faut convertir.

Correction

En une seconde, il se forme soixante fois moins qu'en une minute :

$$v = \frac{1{,}8 \times 10^{-3}}{60} = 3{,}0 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$$

Vitesse et concentration d'une espèce

Pourquoi est-ce vrai ? À volume constant, la concentration d'un réactif diminue quand x augmente, alors que la vitesse est positive. Un signe et un nombre stœchiométrique doivent donc apparaître. L'énoncé suivant les donne ; sa preuve dérive la ligne « en cours » du tableau.

Propriété : Vitesse volumique et concentration d'une espèce

Pour une réaction d'équation $a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \longrightarrow c\,\mathrm{C} + d\,\mathrm{D}$ qui se déroule à volume constant :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t},$$
$$v = \frac{1}{c}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}.$$

Le signe $-$ vient de ce qu'un réactif disparaît : sa concentration diminue, alors que v est positive.

Démonstration

Étape 1. Le tableau d'avancement donne $n_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{A},0} - a\,x$. Le volume V est constant, donc $[\mathrm{A}] = \dfrac{n_{\mathrm{A},0}}{V} - \dfrac{a}{V}\,x$.

Étape 2. La quantité initiale $n_{\mathrm{A},0}$ est constante : en dérivant par rapport au temps, $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{a}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$.

Étape 3. D'après la définition de la vitesse volumique, $\dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = v$, donc $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -a\,v$, soit $v = -\dfrac{1}{a}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}$.

Étape 4. De même, $[\mathrm{C}] = \dfrac{n_{\mathrm{C},0}}{V} + \dfrac{c}{V}\,x$, d'où $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = c\,v$ et $v = \dfrac{1}{c}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}$.

À retenir : Le geste de la preuve de la relation avec une concentration

On divise la ligne du tableau par V : $[\mathrm{A}] = \dfrac{n_{\mathrm{A},0}}{V} - \dfrac{a}{V}\,x$. La quantité initiale est constante, sa dérivée est nulle : il reste $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -a\,v$.

Vérifie : La vitesse à partir des ions iodure

Dans la réaction des ions iodure et peroxodisulfate, deux ions iodure disparaissent quand un diiode se forme. Quelle expression donne la vitesse volumique ?

A. $v = \dfrac{1}{2}\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t}$

Faux.

La concentration des ions iodure diminue : sans le signe moins, la vitesse serait négative.

B. $v = -2\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I}^-]}{\mathrm{d}t}$

Faux.

Le nombre stœchiométrique divise la dérivée : deux ions iodure disparaissent par réaction.

C. $v = -\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I^-}]}{\mathrm{d}t}$

Juste.

Juste : $a = 2$ pour les ions iodure, qui sont un réactif.

Correction

Les ions iodure sont un réactif de nombre stœchiométrique $a = 2$. D'après la relation entre la vitesse volumique et la concentration d'une espèce :

$$v = -\frac{1}{2}\,\frac{\mathrm{d}[\mathrm{I^-}]}{\mathrm{d}t}$$

Pour le diiode, produit de nombre 1, $v = \dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t}$.

Exemple : Les quatre concentrations à l'instant du mélange

À l'instant du mélange, $v(0) = 2{,}5\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$. Chaque concentration varie selon son nombre stœchiométrique :

- $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I_2}]}{\mathrm{d}t} = v = 2{,}5\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$;
- $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{SO_4^{2-}}]}{\mathrm{d}t} = 2\,v = 5{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$;
- $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{I^-}]}{\mathrm{d}t} = -2\,v = -5{,}0\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$;
- $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{S_2O_8^{2-}}]}{\mathrm{d}t} = -v = -2{,}5\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$.

Vitesse instantanée et vitesse moyenne

Entre deux instants t_1 et t_2, la **vitesse volumique moyenne** vaut $\dfrac{1}{V}\,\dfrac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$. Elle se calcule sans tangente, directement dans le tableau des mesures.

Entre 0 et $3\,\mathrm{min}$:

$$\begin{aligned} v_{\mathrm{moy}} &= \frac{1{,}30}{0{,}200 \times 3} \\ &= 2{,}17\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}} \end{aligned}$$

Attention : La vitesse volumique à un instant n'est pas une vitesse moyenne

✗ « À $15\,\mathrm{min}$, $x = 3{,}88\,\mathrm{mmol}$, donc $v = \dfrac{3{,}88}{0{,}200 \times 15}$. »

✓ Ce quotient vaut $1{,}29\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$: c'est la vitesse **moyenne** entre 0 et $15\,\mathrm{min}$. La vitesse à l'instant $15\,\mathrm{min}$ se lit sur la **tangente** en ce point ; elle vaut environ $0{,}56\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$. Comme la vitesse diminue, la vitesse moyenne sur $[0\,;t_1]$ dépasse la vitesse à l'instant t_1.

À toi : Vitesse moyenne entre 20 et 25 min

Avec le tableau des titrages, calcule la vitesse volumique moyenne entre 20 et $25\,\text{min}$, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ puis en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Lis $x(20)$ et $x(25)$ dans le tableau, puis forme $\dfrac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$.

Indice 2

Divise par $V = 0{,}200\,\text{L}$ et convertis les mmol en mol.

Indice 3

Point délicat : pour passer aux secondes, divise par 60, ne multiplie pas.

Réponse

$x(20) = 4{,}32\,\text{mmol}$ et $x(25) = 4{,}59\,\text{mmol}$, soit un gain de $0{,}27\,\text{mmol}$ en $5\,\text{min}$.

$$v_{\text{moy}} = \frac{0{,}27 \times 10^{-3}}{0{,}200 \times 5}$$

soit $v_{\text{moy}} = 2{,}7 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. En secondes : $\dfrac{2{,}7 \times 10^{-4}}{60} = 4{,}5 \times 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Déterminer graphiquement la vitesse volumique

Tracer la tangente à la courbe x(t)

Devine : La pente de la tangente au bout de dix minutes

On trace la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'origine, puis au point d'abscisse $t_1 = 10\,\text{min}$. Comment se compare la seconde à la première ?

A. Elle est moins raide que la tangente à l'origine.

Juste.

Juste : la courbe s'aplatit, la vitesse diminue.

B. Elle est plus raide que la tangente à l'origine.

Faux.

Les gains d'avancement diminuent au cours du temps : la pente aussi.

C. Elle lui est parallèle.

Faux.

Des tangentes parallèles signaleraient une vitesse constante ; or la transformation ralentit.

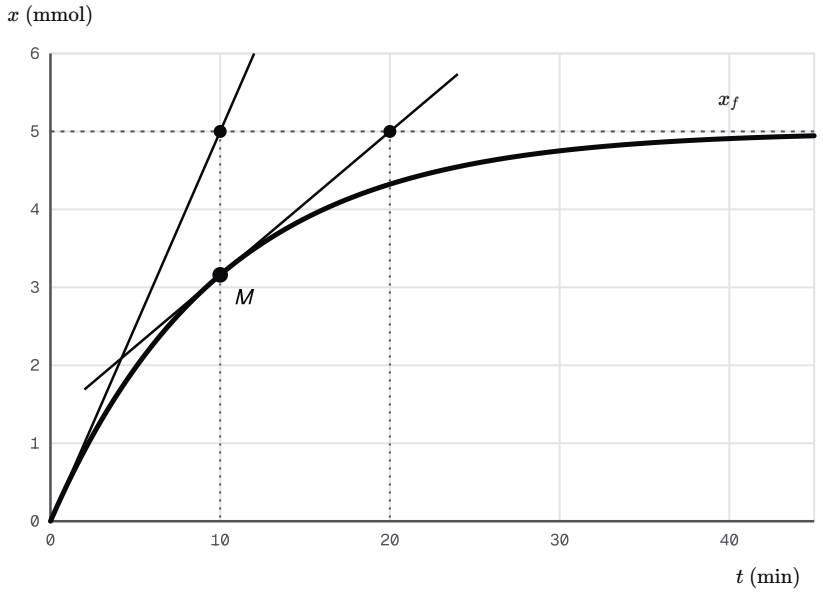
D. Elle est horizontale.

Faux.

À $10\,\text{min}$, l'avancement augmente encore : la pente n'est pas nulle.

Correction

> La courbe monte de moins en moins vite : ses tangentes sont de moins en moins raides. La tangente en 10 min est moins raide que la tangente à l'origine. La figure suivante le confirme.



Courbe modélisant les mesures d'avancement du mélange iodure-peroxodisulfate, et tangentes à l'origine et en 10 min.

Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 0,5 ; elle coupe la droite y = 5 en x ≈ 10.

Tangente calculée en x = 10 : coefficient directeur ≈ 0,18394 ; elle coupe la droite y = 5 en x ≈ 20.

Méthode : Déterminer graphiquement la vitesse volumique à un instant

1. **Tracer la tangente** à la courbe $x = f(t)$ au point d'abscisse t_1.
2. **Lire deux points éloignés** de cette tangente, par exemple là où elle coupe un axe ou le palier.
3. **Calculer son coefficient directeur** $\dfrac{\Delta x}{\Delta t}$, avec ses unités.
4. **Diviser par le volume** V du mélange : $v(t_1) = \dfrac{1}{V}\dfrac{\Delta x}{\Delta t}$.
5. **Pour une courbe de concentration** d'un réactif de nombre a, prendre $v = -\dfrac{1}{a}$ fois la pente.
6. **Écrire le résultat** comme une valeur approchée, avec son unité.

Vitesse initiale et vitesse à un instant

Exemple : Vitesse volumique à l'origine, lue sur la tangente

La tangente à l'origine passe par $(0;0)$ et coupe le palier $x_f = 5{,}00\,\text{mmol}$ en $t \approx 10\,\text{min}$. Son coefficient directeur vaut $\dfrac{5{,}00}{10} \approx 0{,}50\,\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$.

$$v(0) \approx \frac{0{,}50 \times 10^{-3}}{0{,}200}$$
$$\approx 2{,}5 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

C'est la valeur admise à la section précédente.

Exemple : Vitesse volumique à l'instant 10 min

La tangente en M passe par $M(10;3{,}16)$ et coupe le palier en $t \approx 20\,\text{min}$. Son coefficient directeur vaut :

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \approx \frac{5{,}00 - 3{,}16}{20 - 10}$$
$$\approx 0{,}184\,\text{mmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

Donc $v(10) \approx \dfrac{0{,}184}{0{,}200} \approx 0{,}92\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, soit $9{,}2 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Vérifie : Comparer les deux vitesses lues

À l'origine, $v \approx 2{,}5\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$; à $10\,\text{min}$, $v \approx 0{,}92\,\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Quelle phrase décrit le mieux la situation ?

A. La vitesse a été divisée par près de trois en dix minutes.

Juste.

Juste : $\dfrac{2{,}5}{0{,}92} \approx 2{,}7$.

B. La vitesse a diminué de moitié exactement.

Faux.

La moitié de $2{,}5$ vaut $1{,}25$; la vitesse lue est plus petite.

C. La vitesse est restée la même, aux erreurs de lecture près.

Faux.

Les deux pentes sont nettement différentes sur la figure.

D. La vitesse a augmenté, car l'avancement a augmenté.

Faux.

Un avancement plus grand ne veut pas dire une pente plus grande : c'est la pente qui compte.

Correction

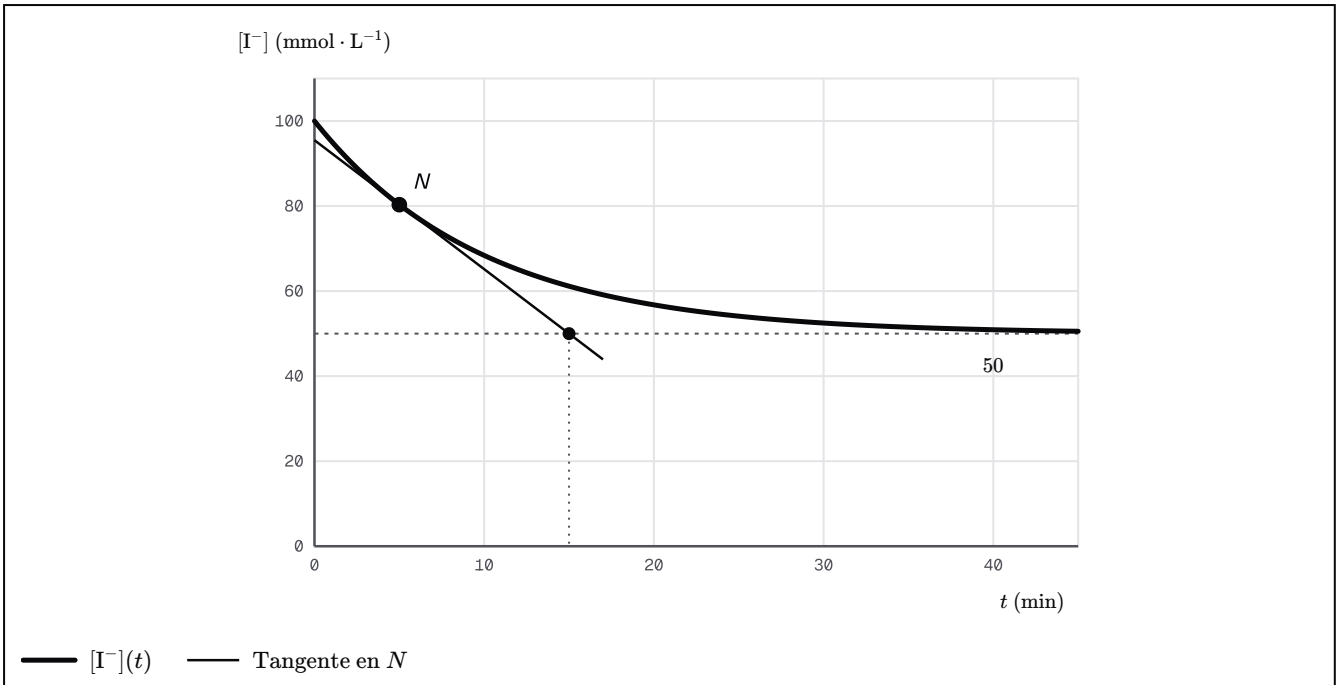
Le quotient vaut $\dfrac{2{,}5}{0{,}92} \approx 2{,}7$: en dix minutes, la vitesse volumique a été divisée par près de trois, alors que l'avancement n'a atteint que les deux tiers de sa valeur finale.

Lecture sur une courbe de concentration

On peut suivre un réactif plutôt que l'avancement. D'après le tableau, $[\mathrm{I}^-] = \dfrac{20{,}0 - 2x}{0{,}200}$, en $\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

Cette concentration part de $100\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ et décroît vers $50\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$.

Sa courbe descend : la pente de ses tangentes est négative. La vitesse reste positive grâce au signe moins de la relation avec la concentration.



Concentration des ions iodure, courbe modélisant les mesures, et tangente en 5 min : sa pente est négative.

Tangente calculée en x = 5 : coefficient directeur ≈ −3,03265 ; elle coupe la droite y = 50 en x ≈ 15.

Exemple : Vitesse lue sur la concentration des ions iodure

La tangente en N passe par $N(5;80)$ et rejoint $50\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1}}$ en $t \approx 15\,\mathrm{min}$. Sa pente vaut :

$$\frac{\Delta[\mathrm{I}^-]}{\Delta t} \approx \frac{50 - 80}{15 - 5}$$
$$\approx -3{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$$

Avec $a = 2$:

$$v(5) \approx -\frac{1}{2} \times (-3{,}0)$$
$$\approx 1{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$$

Trouve l'erreur : Une vitesse calculée sur la concentration

Un élève lit la même pente, $-3{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$, et conclut : « $v(5) \approx -3{,}0\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$ ». Où est l'erreur ?

A. L'unité : il fallait des moles par minute.

Faux.
Une concentration par minute donne bien des $\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$: l'unité est juste.

B. La lecture : la pente est positive.
Faux.
La courbe descend : sa pente est bien négative.

C. Il a oublié le facteur $-\dfrac{1}{2}$ de la relation.
Juste.
Juste : $v = -\dfrac{1}{2}\,\dfrac{\mathrm{d[I^-]}}{\mathrm{d}t}$, donc $v(5) \approx 1{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

D. Il a oublié de diviser par le volume.
Faux.
Une concentration est déjà rapportée au volume : pas de nouvelle division.

Correction
Une vitesse volumique est positive. Pour un réactif de nombre stœchiométrique 2, on multiplie la pente par $-\dfrac{1}{2}$: $v(5) \approx 1{,}5\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

Évolution de la vitesse au cours du temps

Les trois lectures donnent $v(0) \approx 2{,}5$, $v(5) \approx 1{,}5$ et $v(10) \approx 0{,}92\,\mathrm{mmol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$. Les tangentes deviennent de moins en moins raides : la vitesse volumique **diminue** au cours du temps.

Elle tend vers zéro quand la courbe rejoint son palier, à l'état final. La section 9 relie cette baisse à la consommation des réactifs.

À toi : Vitesse volumique à l'instant 20 min

Sur la courbe $x = f(t)$, la tangente au point d'abscisse $20\,\mathrm{min}$ passe par $(20\,;\,4{,}32)$ et coupe le palier $x_f = 5{,}00\,\mathrm{mmol}$ en $t \approx 30\,\mathrm{min}$. Calcule $v(20)$ en $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La pente se calcule avec les deux points : $\dfrac{\Delta x}{\Delta t}$.
Indice 2
Divise ensuite par $V = 0{,}200\,\mathrm{L}$.
Indice 3
Point délicat : convertis les mmol en mol avant de conclure.

Réponse

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} \approx \frac{5{,}00 - 4{,}32}{30 - 20}$$
$$\approx 0{,}068\,\mathrm{mmol \cdot min^{-1}}$$

$$v(20) \approx \frac{6{,}8 \times 10^{-5}}{0{,}200}$$

soit $v(20) \approx 3{,}4 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$. La vitesse a encore diminué : elle est environ sept fois plus petite qu'à l'origine.

La tangente donne la vitesse à un instant. Une autre grandeur résume la rapidité d'une transformation en une seule durée : le temps de demi-réaction, lu lui aussi sur la courbe.

Temps de demi-réaction

La durée de la moitié de l'avancement

Devine : La moitié du diiode final

L'avancement final vaut $5{,}00\,\mathrm{mmol}$. D'après le tableau des titrages, à quel moment la moitié de ce diiode est-elle formée ?

A. Vers 25 min, la moitié de la durée de l'expérience.
Faux.
À $25\,\mathrm{min}$, $x = 4{,}59\,\mathrm{mmol}$: bien plus de la moitié est déjà formée.

B. Avant 3 min.
Faux.
À $3\,\mathrm{min}$, $x = 1{,}30\,\mathrm{mmol}$ seulement : la moitié n'est pas encore atteinte.

C. Entre 15 et 20 min.
Faux.
À $15\,\mathrm{min}$, $x = 3{,}88\,\mathrm{mmol}$: la moitié est dépassée depuis longtemps.

D. Entre 6 et 9 min.
Juste.
Juste : $x = 2{,}26\,\mathrm{mmol}$ à $6\,\mathrm{min}$ et $2{,}97\,\mathrm{mmol}$ à $9\,\mathrm{min}$.

Correction
La moitié de l'avancement final vaut $2{,}50\,\mathrm{mmol}$. Le tableau donne $x = 2{,}26\,\mathrm{mmol}$ à $6\,\mathrm{min}$ et $x = 2{,}97\,\mathrm{mmol}$ à $9\,\mathrm{min}$: la moitié est atteinte entre ces deux instants, bien avant le milieu de l'expérience.

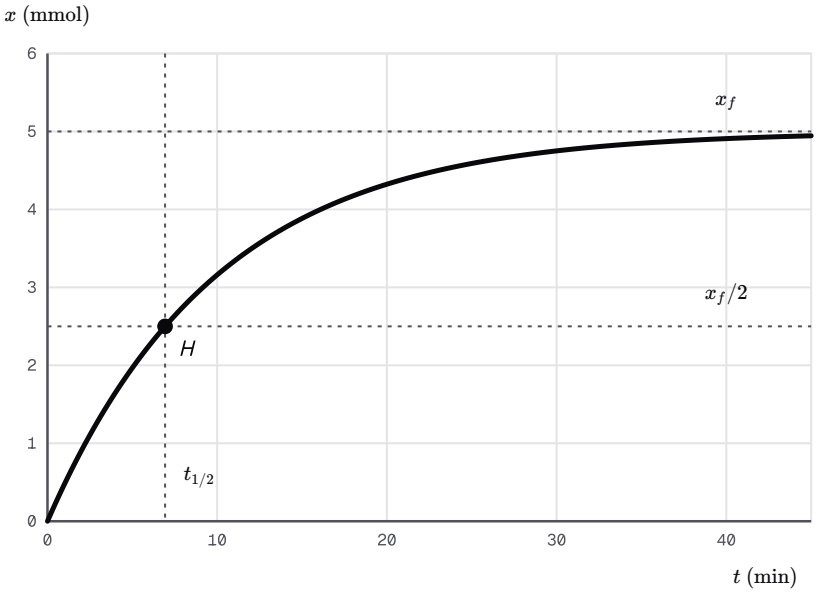
En clair. Une transformation lente n'a pas de fin nette : la courbe s'approche de son palier sans qu'on sache dire quand elle l'atteint. On caractérise donc sa rapidité par la durée nécessaire pour atteindre **la moitié** de l'avancement final. Cette durée se repère sans ambiguïté.

Définition : Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale :

$$x(t_{1/2}) = \frac{x_f}{2}.$$

Pour une transformation totale, $x_f = x_{\max}$. Le temps de demi-réaction donne un ordre de grandeur de la durée de la transformation : on la considère achevée au bout de plusieurs $t_{1/2}$. Il guide le choix d'une méthode de suivi : la durée d'une mesure doit être petite devant $t_{1/2}$.



Courbe modélisant les mesures d'avancement, palier final et moitié de l'avancement final : lecture du temps de demi-réaction.

Exemple : Lecture du temps de demi-réaction sur la courbe

La transformation est totale : $x_f = x_{\max} = 5{,}00\,\text{mmol}$, d'où $\dfrac{x_f}{2} = 2{,}50\,\text{mmol}$.

La droite horizontale d'ordonnée $2{,}50\,\text{mmol}$ coupe la courbe au point H. On lit son abscisse :

$$t_{1/2} \approx 6{,}9\,\text{min}$$

C'est une lecture graphique, donc une valeur approchée.

Encadrer t1/2 dans un tableau de mesures

Méthode : Déterminer le temps de demi-réaction

1. **Déterminer** x_f : palier de la courbe, ou $x_{\max}$ du tableau d'avancement pour une transformation totale.
2. **Calculer** $\dfrac{x_f}{2}$.
3. **Sur une courbe**, placer le point d'ordonnée $\dfrac{x_f}{2}$ et lire son abscisse : c'est $t_{1/2}$.

4. **Dans un tableau de mesures**, repérer les deux instants qui encadrent $\frac{x_f}{2}$ et donner un encadrement de $t_{1/2}$.
5. **Pour une grandeur mesurée** (σ, p, $[\mathrm{A}]$), chercher la valeur située à mi-chemin entre la valeur initiale et la valeur finale.

Exemple : Encadrement du temps de demi-réaction par les titrages

Le tableau donne $x(6) = 2{,}26\,\mathrm{mmol}$, inférieur à $2{,}50\,\mathrm{mmol}$, et $x(9) = 2{,}97\,\mathrm{mmol}$, supérieur. L'avancement croît, donc :

$$6\,\mathrm{min} < t_{1/2} < 9\,\mathrm{min}$$

La lecture sur la courbe, $t_{1/2} \approx 6{,}9\,\mathrm{min}$, est bien dans cet encadrement. Des prélèvements plus rapprochés le resserreraient.

Vérifie : La demi-réaction du magnésium

Reprends les mesures de surpression du magnésium : le palier vaut $120\,\mathrm{hPa}$, et l'on a $59\,\mathrm{hPa}$ à $2\,\mathrm{min}$, $76\,\mathrm{hPa}$ à $3\,\mathrm{min}$. Quel encadrement du temps de demi-réaction en tires-tu ?

A. Entre 1 et $2\,\mathrm{min}$.
Faux.
À $2\,\mathrm{min}$, la surpression vaut $59\,\mathrm{hPa}$, encore sous la moitié du palier.

B. Entre 2 et $3\,\mathrm{min}$.
Juste.
Juste : la moitié du palier, $60\,\mathrm{hPa}$, est atteinte entre ces deux instants.

C. Vers $10\,\mathrm{min}$, la moitié de la durée des mesures.
Faux.
Le temps de demi-réaction porte sur la moitié de l'avancement, pas sur la moitié de la durée.

Correction
La surpression est proportionnelle à l'avancement : la moitié de l'avancement final correspond à la moitié du palier, $60\,\mathrm{hPa}$. On a $59\,\mathrm{hPa} < 60\,\mathrm{hPa} < 76\,\mathrm{hPa}$, donc $2\,\mathrm{min} < t_{1/2} < 3\,\mathrm{min}$.

Ce que t1/2 permet de décider

Attention : Le temps de demi-réaction n'est pas la moitié de la durée de la transformation

✗ « $t_{1/2} \approx 6{,}9\,\mathrm{min}$, donc tout est fini à $13{,}9\,\mathrm{min}$. »

✓ À $t_{1/2}$, c'est l'**avancement** qui vaut la moitié de sa valeur finale. La vitesse diminue au cours du temps : la seconde moitié de l'avancement demande bien plus que $t_{1/2}$. Sur la courbe, à $2\,t_{1/2}$, on lit $x \approx 3{,}75\,\text{mmol}$: la transformation est loin d'être achevée.

Le temps de demi-réaction donne l'**ordre de grandeur** de la durée de la transformation : on la considère achevée au bout de plusieurs $t_{1/2}$. Ici, à $40\,\text{min}$, soit environ six $t_{1/2}$, le titrage donne $x = 4{,}91\,\text{mmol}$, soit $98\,\%$ de x_f.

Il guide aussi le choix d'une méthode de suivi : la durée d'une mesure doit rester petite devant $t_{1/2}$.

À toi : Temps de demi-réaction de l'hydrolyse

Pour l'hydrolyse suivie par conductimétrie, $\sigma_0 = 5{,}0$ et $\sigma_f = 385\,\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$. On relève $\sigma = 155$ à $3\,\text{min}$, 190 à $4\,\text{min}$ et $220\,\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ à $5\,\text{min}$. Encadre $t_{1/2}$. Une mesure conductimétrique d'une seconde convient-elle ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La conductivité est une fonction affine de l'avancement.
Indice 2
Calcule la valeur de σ à mi-chemin entre σ_0 et σ_f.
Indice 3
Point délicat : la moitié de l'avancement ne correspond pas à $\dfrac{\sigma_f}{2}$, car σ_0 n'est pas nul.

Réponse
La relation entre la conductivité et l'avancement est affine : $x = \dfrac{x_f}{2}$ quand $\sigma = \dfrac{\sigma_0 + \sigma_f}{2} = \dfrac{5{,}0 + 385}{2} = 195\,\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

Or $190 < 195 < 220$: donc $4\,\text{min} < t_{1/2} < 5\,\text{min}$. Une mesure d'une seconde est très brève devant quatre minutes : la conductimétrie convient.

Influence de la concentration et de la température sur la vitesse

Le même mélange à deux températures

Rappel : la température et la concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques. Cette section les mesure avec les outils du chapitre : pente à l'origine et temps de demi-réaction.

On prépare deux fois le mélange iodure-peroxodisulfate, avec les mêmes quantités. L'expérience A se déroule dans un bain à $20\,^\circ\text{C}$, l'expérience B dans un bain à $35\,^\circ\text{C}$. Chaque mélange est suivi par titrage.

Devine : La courbe à 35 degrés

Comparée à la courbe de l'expérience A, à quoi ressemble la courbe x(t) de l'expérience B ?

A. Elle monte plus vite et atteint un palier plus haut.

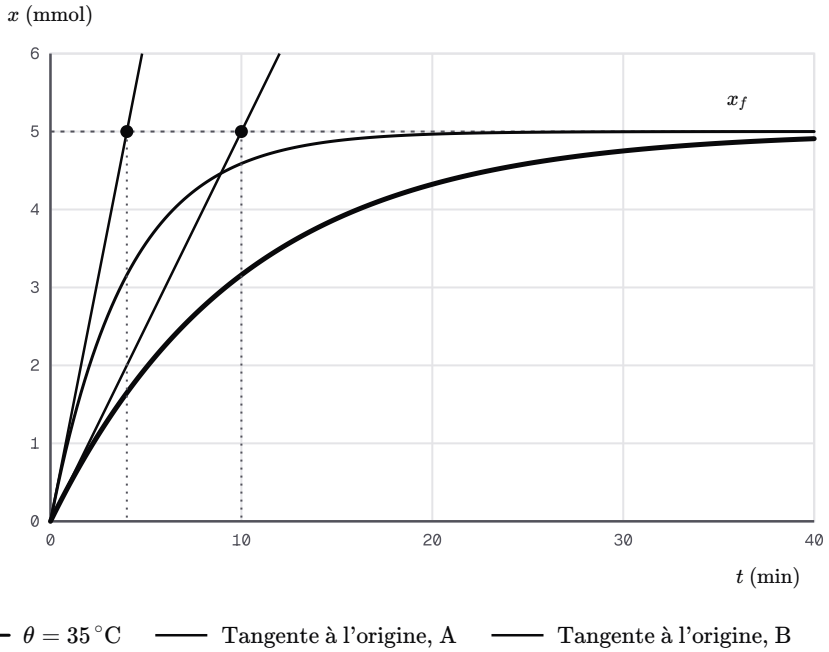
Faux.
Le palier vaut l'avancement maximal, fixé par les quantités : elles sont les mêmes.

B. Elle monte plus vite et atteint le même palier.
Juste.
Juste : la température change la rapidité, pas l'état final d'une transformation totale.

C. Elle se confond avec la courbe de l'expérience A.
Faux.
La température est un facteur cinétique : elle modifie la rapidité de la transformation.

D. Elle monte plus lentement et atteint le même palier.
Faux.
Une température plus élevée accélère la transformation, elle ne la ralentit pas.

Correction
Les quantités sont les mêmes : $x_{\max} = 5{,}00\,\text{mmol}$ dans les deux cas, et les transformations sont totales. La courbe de l'expérience B atteint donc le même palier. Elle y arrive plus vite : la température est plus élevée.



Avancement du même mélange à deux températures : courbes modélisant les mesures et tangentes à l'origine.
Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 0,5 ; elle coupe la droite y = 5 en x ≈ 10.
Demi-tangente calculée en x = 0 : coefficient directeur ≈ 1,25 ; elle coupe la droite y = 5 en x ≈ 4.

Exemple : Pentes à l'origine et temps de demi-réaction comparés

- **Expérience A, à $20\,^\circ\text{C}$.** La tangente à l'origine rejoint le palier vers $10\,\text{min}$: pente $\approx 0{,}50\,\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}$, $v(0) \approx 2{,}5\,\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. On lit $t_{1/2} \approx 6{,}9\,\text{min}$.

- **Expérience B, à $35\,^\circ\mathrm{C}$.** La tangente rejoint le palier vers $4\,\mathrm{min}$: pente $\approx 1{,}25\,\mathrm{mmol\cdot min^{-1}}$, $v(0) \approx 6{,}3\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$. On lit $t_{1/2} \approx 2{,}8\,\mathrm{min}$.

Plus chaud, le mélange réagit plus vite : vitesse initiale plus grande, temps de demi-réaction plus court, même état final.

Deux concentrations initiales d'iodure

Expérience C : à $20\,^\circ\mathrm{C}$, on remplace l'iodure de potassium à $0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ par une solution à $0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Volumes et peroxodisulfate ne changent pas.

Le suivi par titrage donne une pente à l'origine d'environ $1{,}0\,\mathrm{mmol\cdot min^{-1}}$, contre $0{,}50$ pour l'expérience A. Le temps de demi-réaction mesuré vaut environ $3{,}5\,\mathrm{min}$, contre $6{,}9\,\mathrm{min}$.

Vérifie : L'avancement final de l'expérience C

Dans l'expérience C, le mélange contient $40{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'ions iodure et toujours $5{,}00\,\mathrm{mmol}$ d'ions peroxodisulfate. Que vaut l'avancement final ?

A. $10{,}0\,\mathrm{mmol}$, le double de l'expérience A.
Faux.
Doubler l'iodure ne change rien au réactif limitant : le peroxodisulfate.

B. $20{,}0\,\mathrm{mmol}$, la moitié de l'iodure.
Faux.
Ce serait vrai si l'iodure était limitant ; or $5{,}00 < 20{,}0$.

C. $5{,}00\,\mathrm{mmol}$, comme dans l'expérience A.
Juste.
Juste : les ions peroxodisulfate restent limitants.

D. $2{,}50\,\mathrm{mmol}$.
Faux.
$2{,}50\,\mathrm{mmol}$ est la moitié de l'avancement final ; elle sert au temps de demi-réaction.

Correction
Les ions iodure permettent $\dfrac{40{,}0}{2} = 20{,}0\,\mathrm{mmol}$ d'avancement, les ions peroxodisulfate $5{,}00\,\mathrm{mmol}$. Donc $x_f = x_{\max} = 5{,}00\,\mathrm{mmol}$: la concentration plus grande accélère la transformation sans changer son état final.

Propriété : Évolution de la vitesse volumique et facteurs cinétiques

- À température constante, la vitesse volumique d'une réaction est en général maximale à l'instant initial ; elle diminue au cours du temps, à mesure que les réactifs sont consommés, et s'annule à l'état final.

- À température donnée, la vitesse volumique est d'autant plus grande que les concentrations des réactifs sont grandes.
- Pour une même composition, la vitesse volumique est d'autant plus grande que la température est élevée.

Exemple : Les trois expériences rangées par rapidité

Les trois expériences ont le même avancement final, $5{,}00\,\text{mmol}$. Leurs temps de demi-réaction se rangent ainsi :

$$t_{1/2}(\text{B}) < t_{1/2}(\text{C}) < t_{1/2}(\text{A})$$

soit environ $2{,}8$, $3{,}5$ et $6{,}9\,\text{min}$. L'expérience B, la plus chaude, est la plus rapide. L'expérience C, plus concentrée en iodure, est plus rapide que A, à la même température.

Ces résultats d'expérience sont admis : on les constate, on ne les établit pas par le calcul.

Deux expériences, un seul facteur qui change

Méthode : Comparer deux suivis pour interpréter un facteur cinétique

1. **Vérifier** que les deux expériences ne diffèrent que par un seul facteur : température, ou concentration initiale d'un réactif.
2. **Vérifier l'état final** : même avancement maximal, ou non.
3. **Comparer** les pentes des tangentes à l'origine et les temps de demi-réaction.
4. **Conclure** : la transformation la plus rapide a la pente initiale la plus grande et le $t_{1/2}$ le plus petit.
5. **Interpréter** par les chocs efficaces, comme le fait la section suivante.

Méthode : Montage, protocole et exploitation de l'étude de la température

Montage. Deux bains thermostatés, à $20\,^\circ\text{C}$ et à $35\,^\circ\text{C}$. Dans chacun, deux béchers contiennent séparément les deux solutions de réactifs. Le matériel de titrage est celui de la section 3.

Protocole. Laisser chaque solution prendre la température de son bain, puis mélanger et déclencher le chronomètre. Prélever et tremper aux mêmes instants dans les deux expériences.

Exploitation. Tracer les deux courbes $x = f(t)$ sur le même repère, puis comparer pentes à l'origine et temps de demi-réaction.

La trempe et la conservation des solutions

La trempe applique deux facteurs cinétiques à la fois. L'eau glacée **refroidit** le prélèvement et le **dilue** : les concentrations des réactifs chutent. Les deux effets ralentissent la réaction au point de la rendre négligeable pendant le titrage.

Pour la même raison, on conserve au froid les solutions qui se dégradent lentement : la baisse de température ralentit leur transformation.

> **À toi : Une comparaison mal choisie**
>
> Un élève compare l'expérience B ($35\,^\circ\mathrm{C}$, iodure à $0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$) et l'expérience C ($20\,^\circ\mathrm{C}$, iodure à $0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$). Il conclut sur l'effet de la température. Peut-il le faire ? Quelle expérience aurait-il dû comparer à B ? Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.
>
> **Indice 1**
> Compte les facteurs qui diffèrent entre B et C.
> **Indice 2**
> Cherche l'expérience qui ne diffère de B que par la température.
> **Indice 3**
> Point délicat : une différence de vitesse ne dit pas, à elle seule, quel facteur l'a causée.
>
> **Réponse**
> Non. Entre B et C, deux facteurs changent : la température et la concentration de l'iodure. On ne peut pas attribuer la différence de vitesse à l'un plutôt qu'à l'autre.
>
> Il faut comparer B à l'expérience A : même composition, seule la température change. B est alors plus rapide que A, ce qui montre l'effet de la température.

Interprétation par les chocs efficaces

Des chocs entre entités

Les expériences ont établi trois faits : la vitesse diminue au cours du temps ; elle augmente avec la concentration des réactifs ; elle augmente avec la température. Un modèle à l'échelle des entités les explique tous les trois.

Dans la solution, les ions iodure et peroxodisulfate se déplacent sans cesse, au hasard, et se heurtent.

> **Devine : Deux fois plus d'ions iodure**
>
> Dans un même volume, on place deux fois plus d'ions iodure, sans changer le reste. Que deviennent les rencontres entre un ion iodure et un ion peroxodisulfate, par seconde ?
>
> **A.** Elles restent aussi nombreuses.
> **Faux.**
> Chaque ion peroxodisulfate croise plus d'ions iodure par seconde quand ceux-ci sont plus nombreux.

B. Elles deviennent moins nombreuses, car les ions se gênent.

Faux.

En solution diluée, les ions ne se gênent pas : plus ils sont nombreux, plus ils se rencontrent.

C. Elles deviennent plus nombreuses.

Juste.

Juste : plus d'entités par unité de volume, donc plus de rencontres par seconde.

Correction

Un ion peroxodisulfate rencontre d'autant plus d'ions iodure par seconde que ceux-ci sont nombreux dans un volume donné. Les rencontres par seconde deviennent plus nombreuses : c'est le point de départ du modèle.

Propriété : Interprétation microscopique par les chocs efficaces

À l'échelle microscopique, une réaction se produit lors de **chocs** entre entités réactives. Seuls certains chocs sont **efficaces** : ceux dont l'énergie est suffisante pour rompre des liaisons et en former de nouvelles. La vitesse volumique est d'autant plus grande que le nombre de chocs efficaces par unité de temps et de volume est grand.

- Quand la concentration des réactifs augmente, les entités sont plus nombreuses par unité de volume : les chocs, donc les chocs efficaces, sont plus fréquents.
- Quand la température augmente, l'agitation thermique augmente : les chocs sont plus fréquents et une plus grande part d'entre eux est efficace.

Exemple : Le modèle appliqué au mélange iodure-peroxodisulfate

Pour que la réaction se produise, un ion iodure et un ion peroxodisulfate doivent se heurter. La plupart des chocs sont trop faibles : les ions rebondissent sans réagir. Seuls les chocs assez énergiques sont **efficaces**.

La vitesse volumique de la réaction suit le nombre de chocs efficaces, par unité de temps et de volume. C'est ce nombre que la concentration et la température modifient.

Les expériences A, à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$, et B, à $35\,^{\circ}\mathrm{C}$, ont la même composition. Leurs vitesses initiales valent environ $2{,}5$ et $6{,}3\,\mathrm{mmol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}}$:

$$\frac{v_{\mathrm{B}}(0)}{v_{\mathrm{A}}(0)} \approx \frac{6{,}3}{2{,}5} \approx 2{,}5$$

À l'instant initial, les chocs efficaces par unité de temps sont donc environ $2{,}5$ fois plus nombreux à $35\,^{\circ}\mathrm{C}$. Les temps de demi-réaction, $6{,}9$ et $2{,}8\,\mathrm{min}$, sont dans un rapport voisin.

C'est un modèle admis : il interprète les observations, il ne les prouve pas.

Interpréter les observations du chapitre

Pourquoi la vitesse diminue au cours du temps. Les réactifs sont consommés : leurs concentrations diminuent. Les rencontres deviennent plus rares, donc aussi les chocs efficaces. La vitesse baisse, et s'annule quand le réactif limitant est épuisé.

Pourquoi l'expérience C est plus rapide que A. À $0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, les ions iodure sont plus nombreux par unité de volume : les chocs efficaces sont plus fréquents.

Vérifie : L'effet de la température sur les chocs

À 35 °C, l'expérience B est plus rapide que l'expérience A à 20 °C, avec la même composition. Quelle interprétation est juste ?

A. Les ions sont plus nombreux par unité de volume.
Faux.
La composition est la même : le nombre d'ions par unité de volume ne change pas.

B. L'avancement final est plus grand, donc la vitesse aussi.
Faux.
L'avancement final est le même ; la vitesse ne se déduit pas de lui.

C. Les chocs sont moins nombreux, mais plus énergiques.
Faux.
L'agitation thermique rend les chocs plus fréquents, pas plus rares.

D. Les chocs sont plus fréquents et une plus grande part d'entre eux est efficace.
Juste.
Juste : l'agitation thermique augmente la fréquence et l'énergie des chocs.

Correction
Une température plus élevée augmente l'agitation thermique. Les ions se déplacent plus vite : ils se heurtent plus fréquemment, et plus de chocs dépassent l'énergie nécessaire. Les chocs efficaces par unité de temps sont plus nombreux, la vitesse est plus grande.

À toi : La trempe vue par les chocs efficaces

Explique, avec le modèle des chocs efficaces, pourquoi la trempe d'un prélèvement dans l'eau glacée bloque presque son évolution. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La trempe agit de deux façons : elle refroidit et elle dilue.
Indice 2
Pour chaque effet, dis ce que deviennent les chocs efficaces par unité de temps et de volume.
Indice 3
Point délicat : la réaction n'est pas arrêtée tout à fait ; elle devient très lente.

> **Réponse**
> La dilution diminue le nombre d'ions par unité de volume : les chocs deviennent rares. Le refroidissement réduit l'agitation thermique : les chocs sont moins fréquents, et une plus faible part d'entre eux est efficace.
>
> Les chocs efficaces par unité de temps et de volume deviennent très peu nombreux. La réaction devient très lente : la composition du prélèvement reste pratiquement celle de l'instant du prélèvement.

Les gestes du suivi temporel à maîtriser

Ce qu'il faut savoir faire.

- dresser un tableau d'avancement et en tirer $x_{\max}$, le réactif limitant et la composition à un instant ;
- obtenir $x(t)$ par titrage, par conductimétrie, par la pression ou par le volume d'un gaz ;
- lire une vitesse volumique sur une tangente, avec son unité ;
- lire ou encadrer un temps de demi-réaction ;
- comparer deux suivis et les interpréter par les chocs efficaces.

Le mot du prof. Une courbe d'évolution se lit toujours avec la même question : que vaut la pente, et où est le palier ?

Et ensuite ? Toutes les transformations de ce chapitre étaient totales : $x_f = x_{\max}$. Le chapitre suivant étudie des transformations qui s'arrêtent avant l'épuisement d'un réactif.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Suivi temporel d'une transformation : vitesse de réaction » (2bac · pc · physique-chimie)