

Chapitre 2 : Suivi temporel et vitesse d'une transformation chimique

Objectifs :

- Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système ; exploiter les résultats expérimentaux ;
- Définir l'équivalence lors d'un titrage et en déduire la quantité de matière de réactif titré ;
- À partir des mesures expérimentales et du tableau descriptif de l'évolution du système, représenter, en fonction du temps, la variation des quantités de matières ou des concentrations d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de réaction ;
- Savoir que la vitesse de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs et la température ;
- Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide des courbes d'évolution tracées ;
- Connaitre la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$;
- Déterminer le temps de demi-réaction à l'aide des données expérimentales ou en exploitant des résultats expérimentaux ;
- Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance.

Le suivi temporel d'une transformation chimique ne peut se faire que dans le cas de transformations lentes.

I. Comment suivre la cinétique d'un système par des méthodes physiques ?

Contrairement aux méthodes chimiques, les méthodes physiques fournissent des mesures rapides et en continu.

I.1. La conductimétrie

Dans certains cas la mesure de la conductance G (ou de la conductivité σ) au cours du temps permet de suivre l'avancement d'une réaction.

C'est le cas des réactions où il y a formation ou disparition d'ions.

Exercice N° 5 p 47 : Hydrolyse du chlorure de tertio-butyle.

L'avancement $x(t)$ de la réaction est proportionnel à la conductivité $\sigma(t)$

I.2. La pressiométrie Voir 3) p 37 – 38

Lorsque la réaction met en jeu des espèces gazeuses dont les quantités de matières varient, l'étude de la pression du mélange gazeux, à une température et volume constants, nous permet de suivre l'évolution temporelle du mélange.

Il existe une relation entre l'avancement $x(t)$ de la réaction et la pression du mélange gazeux $P(t)$.

I.3. La spectrophotométrie

C'est l'une des méthodes physiques les plus courantes.

II. Comment les titrages permettent-ils le suivi cinétique des systèmes chimiques ?

II.1. Rappels de 1^{ère} S

- Pour accéder à une quantité de matière, on peut réaliser un *dosage par titrage*.
- Pour cela on fait réagir un volume connu (*prise d'essai*) de la solution contenant l'espèce à doser (*réactif titré*) avec une autre espèce chimique en solution (*réactif titrant*) introduite en quantité connue (concentration et volume connus). On réalise ainsi une *réaction de titrage*.

Pour qu'une *réaction puisse être utilisée comme réaction de titrage*, il faut qu'elle soit :

- *rapide* ;
- *totale* (l'un des deux réactifs en présence doit être totalement consommé) ;
- *spécifique de l'espèce à doser* (le réactif titrant doit réagir uniquement avec le réactif titré).

➤ À l'équivalence, les réactifs titrants et titrés ont réagi dans les proportions stœchiométriques et l'avancement de la réaction est noté x_{Eq} .

➤ On appelle *équivalence*, l'état du système chimique pour lequel il y a *changement de réactif limitant* :

- *Avant l'équivalence*, c'est le *réactif titrant* qui est le *réactif limitant*.
- *Après l'équivalence*, c'est le *réactif titré* qui est le *réactif limitant*.

L'équivalence d'un dosage se repère par un *changement de couleur*, une conductance minimale...

- La relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence est déterminée à l'aide d'un **tableau d'avancement de la réaction** ou de la **définition des proportions stoechiométriques** :

$$\frac{n_{\text{réactif titré initial}}}{\text{coef stoechio du titré}} = \frac{n_{\text{réactif titrant Equivalence}}}{\text{coef stoechio du titrant}}$$

II.2. Détermination de l'avancement $x(t)$ de la réaction

- Pour **déterminer**, par un **titrage**, la **concentration d'une espèce** dans un système en évolution, on réalise une **trempe** (↓ de la température et dilution ⇒ bloque cinétiquement la réaction). **Fig 2 p 34**

On détermine ainsi la **quantité de matière de cette espèce à l'instant t** de la trempe.

En réalisant différents prélèvements, à différents instants, puis en effectuant les titrages on a ainsi accès à la quantité de matière de l'espèce à titrer au cours du temps.

Le tableau d'avancement du système chimique étudié permettra de tracer le graphe de l'avancement $x(t)$ de la réaction.

Ex : Réaction lente entre les ions iodure $I_{(aq)}^-$ en excès et l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$:

On a un mélange initial de volume total $V_{\text{tot}} = 100 \text{ mL}$.

		$H_2O_{2(aq)} + 2 I_{(aq)}^- + 2 H_{(aq)}^+ \rightarrow 2 H_2O_{(l)} + I_{2(aq)}$				
Etat du système	Avancement x (en mol)	Quantités de matière (en mol)				
E.I.	0	$n(H_2O_2)_0$				0
E.C.T.	$x(t)$	$n(H_2O_2)_0 - x(t)$	Excès	Excès	Excès	$x(t)$
E.F.	x_{max}	$n(H_2O_2)_0 - x_{\text{max}}$				x_{max}

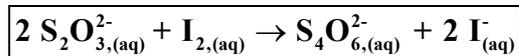
On en déduit la relation: $x(t) = n(I_2)_{\text{formé}}(t)$

On peut titrer le diiode formé par la transformation pour différents instants t :

- à un instant t , on prélève un volume $V(t) = 2,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel que l'on dilue à l'aide d'un glaçon (dilution + froid → bloque la réaction = trempe chimique et physique)
- on titre le diiode formé du prélèvement par une solution de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-}$, Na_3^{+}) de concentration molaire $C_{S_2O_3^{2-}}$ connu ; on note ainsi le volume équivalent en thiosulfate $V_{\text{Eq}}(t)$

On obtient alors une succession de volume équivalent en thiosulfate $V_{\text{Eq}}(t)$

La réaction de titrage est :



On en déduit une relation entre $n(I_2)_{\text{formé, 2 mL}}(t)$ et $n(S_2O_3^{2-})_{\text{Eq}}(t)$:

$$n(I_2)_{\text{formé, 2 mL}}(t) = \frac{n(S_2O_3^{2-})_{\text{Eq}}(t)}{2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Eq}}(t)}{2}$$

Pour le volume total $V_{\text{tot}} = 100 \text{ mL}$ il y a donc $n(I_2)_{\text{formé, 100 mL}}(t) = 50 \times \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Eq}}(t)}{2}$

On a ainsi : $x(t) = 50 \times \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{\text{Eq}}(t)}{2}$: l'avancement de la réaction est lié à chacun des volumes équivalents !

Attention : Ne pas confondre les deux réactions : la 1^{ère} correspond à la réaction dont on cherche à déterminer $x(t)$, la 2^{nde} correspond à la réaction de titrage effectué à chaque instant t .

III. Qu'est-ce que la spectrophotométrie ?

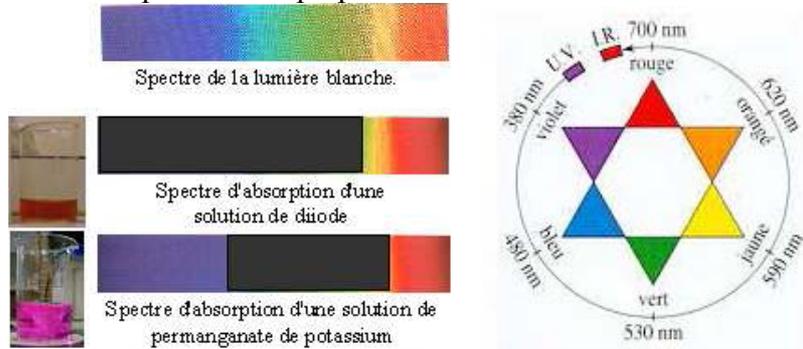
III.1. Rappels de 2^{nde}

Expérience : Réseau + solutions de permanganate de potassium, d'eau iodée... + rétroprojecteur

Lorsqu'on envoie une lumière blanche sur une cuve contenant une solution colorée, le spectre de la lumière transmise n'est plus celui de la lumière blanche.

Une partie des radiations du spectre de la lumière blanche a été absorbée par la solution.

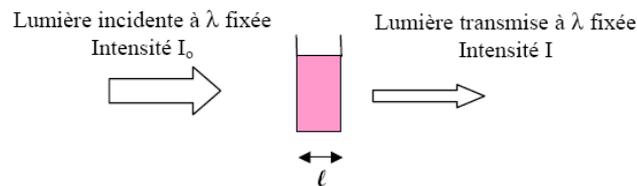
La couleur de la solution correspond à la superposition des radiations non absorbées.



III.2. Absorbance

- L'absorbance notée **A** est la **capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation monochromatique** de longueur d'onde λ .

Elle caractérise le « pouvoir d'absorption » de l'espèce colorée.



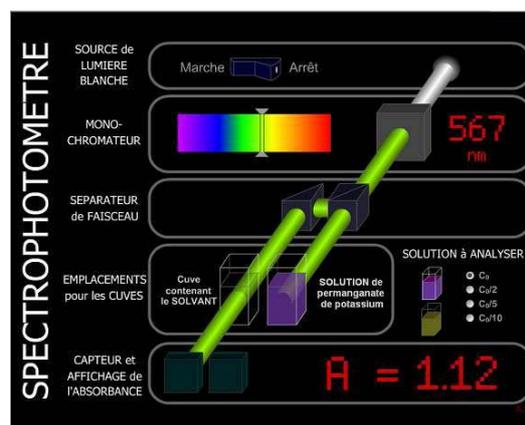
- C'est une grandeur **sans unité** qui est définie par la relation suivante :
$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Plus l'absorbance d'une solution est grande, plus la solution absorbe et donc plus l'intensité de la lumière transmise **I** est faible.

- Une solution dont l'absorbance **A** est nulle signifie que la solution n'absorbe pas la radiation λ .

III.3. Le spectrophotomètre Figure 9 p 38

- Un **spectrophotomètre** est un appareil qui **mesure l'absorbance A** d'une solution colorée **pour une longueur d'onde donnée λ** .



III.4. La loi de Beer – Lambert

➤ L'absorbance **A** d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres :

- la **nature du solvant** ; celui-ci peut absorber partiellement une partie de la radiation λ incidente.
- la **longueur d'onde** de la radiation monochromatique émise par le monochromateur ;

Un composé absorbe certaines radiations plus que d'autres.

On doit déterminer la longueur d'onde λ_{\max} du maximum d'absorption de l'espèce colorée en réalisant un spectre d'absorption.

Enfin on se place à cette longueur d'onde pour effectuer des mesures d'absorbance.

- l'**épaisseur ℓ de la solution** traversée par la radiation incidente
- la **concentration effective C** de l'espèce colorée en solution ;

➤ **Loi de Beer – Lambert :**

L'absorbance **A** d'une espèce colorée, en **solution diluée**, est **proportionnelle** à la **concentration effective C** de cette espèce et à l'**épaisseur ℓ** de la solution traversée par le faisceau lumineux.

La loi de Beer – Lambert s'exprime donc par la relation :

$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$ <p style="text-align: center;">ou</p> $A = k \cdot C$	<p>A : sans dimension, absorbance de la solution colorée</p> <p>ε : en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, coefficient d'extinction molaire (dépend de la nature de l'espèce, du solvant, de la température, de λ)</p> <p>ℓ : en cm, épaisseur de la solution traversée par la radiation incidente</p> <p>C : en $mol \cdot L^{-1}$, concentration effective de l'espèce chimique colorée</p> <p>k : en $L \cdot mol^{-1}$, constante de proportionnalité</p>
--	--

➤ Cette loi n'est **valable que si** :

- la **solution** est **suffisamment diluée** ; l'absorbance ne doit pas être supérieure à 2 !
- la **lumière incidente** est **monochromatique** ;
- la **solution** est **homogène** ;
- l'**espèce chimique colorée ne réagit pas avec la lumière incidente**.

IV. Qu'est-ce que la vitesse volumique d'une réaction ?

IV.1. Définition de la vitesse volumique d'une réaction

➤ La **vitesse volumique**, notée **v(t)**, d'une réaction se déroulant dans un volume **V** est définie par la relation :

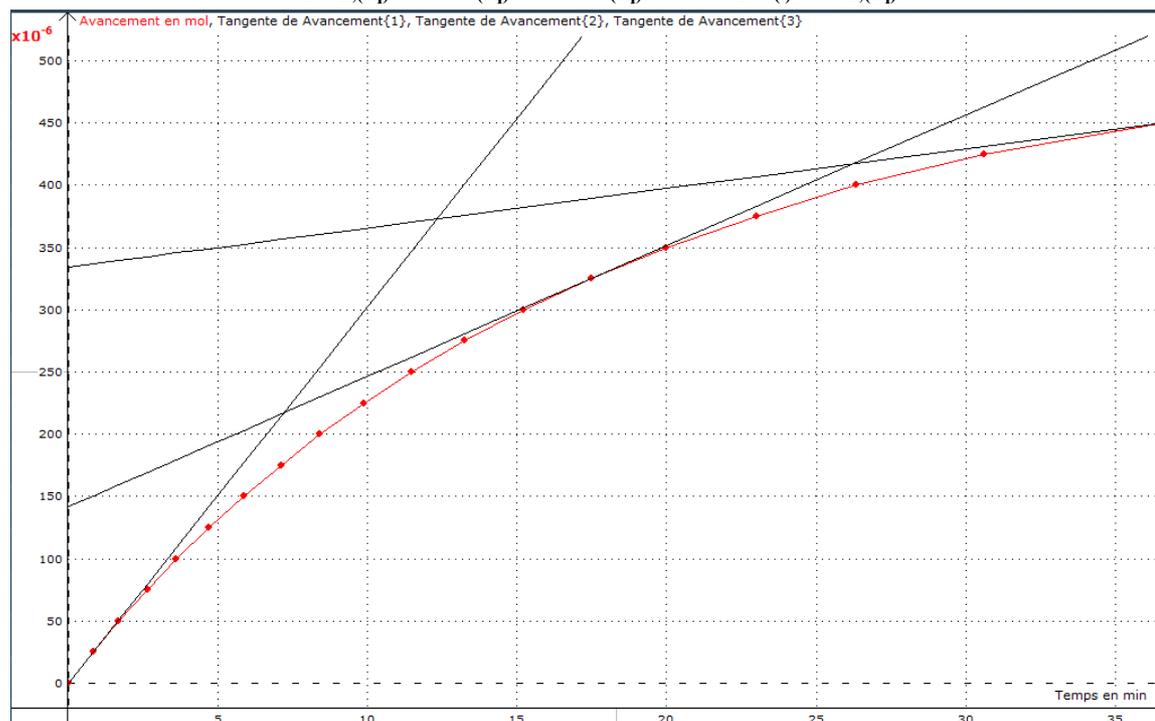
$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt}$	<p>v(t) : en $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$, vitesse volumique de la réaction</p> <p>V : en m^3, volume total de la solution</p> <p>dx : en mol, variation de l'avancement de la réaction</p> <p>dt : en s, durée de la variation</p> <p>$\frac{dx}{dt}$: $mol \cdot s^{-1}$, variation de l'avancement en fonction du temps (dérivée)</p>
--	--

Remarque : très souvent le volume est exprimé en **L** donc la vitesse sera exprimée en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. On trouvera également le temps exprimé en **min** ou en **h** ainsi **v(t)** sera donc en $mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$ ou $mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$.

IV.2. Détermination

- La vitesse volumique à un instant t est **proportionnelle** à $\frac{dx}{dt}$ ce qui correspond **au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'instant t considéré.**
- Pour **décrire qualitativement la vitesse volumique** d'une réaction à différents instants t il faut donc **tracer les tangentes à la courbe $x = f(t)$ aux instants t choisis puis comparer l'évolution des différents coefficients directeurs.**

- **Ex :** Réaction entre les ions iodure $I_{(aq)}^-$ et eau oxygénée H_2O_2 (**voir TP N°2 de Chimie**)



- D'après cette courbe on en déduit que :
 - la **vitesse volumique** de la réaction est **maximale au début de la réaction** ;
 - la **vitesse volumique diminue au cours du temps** (valable dans la plupart des cas)
 - la **vitesse volumique tend vers 0** au bout d'un certain temps (**asymptote horizontale**) : fin de l'évolution temporelle du système ($x_f = x_{max}$)

IV.3. Suivi cinétique des transformations lentes par absorbance Voir TP N°3 et 4 de Chimie

Après avoir **réalisé le spectre d'absorption** de l'espèce colorée à doser dans le même solvant que celui de la transformation chimique étudiée, on détermine la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption notée λ_{max} .

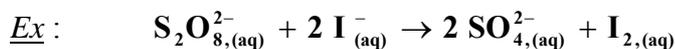
On réalise une **gamme étalon** (échelle de teinte) à partir d'une solution mère de l'espèce à doser de concentration connue. Les solutions filles ont des concentrations C connues.

On mesure ensuite l'absorbance A de chaque solution fille à la longueur d'onde λ_{max} et on trace la **courbe d'étalonnage $A = f(C)$** : c'est une fonction linéaire d'après la loi de Beer – Lambert.

On mesure ensuite l'absorbance de la solution contenant l'espèce à doser ; on en **déduit la concentration de cette espèce d'après la courbe d'étalonnage.**

En réalisant le tableau d'avancement de la transformation étudiée, on peut aisément relier l'absorbance A de l'espèce dosée à l'avancement $x(t)$ de la réaction. **Voir c) p 41 – 42**

C'est une méthode beaucoup plus précise que la méthode par échelle de teinte !



Il se forme du $\text{I}_{2(\text{aq})}$ qui est colorée donc on peut suivre la transformation par spectrophotométrie :

$$[\text{I}_{2(\text{aq})}](t) = \frac{A(t)}{k} = \frac{x(t)}{V_{\text{tot}}} \quad \text{donc} \quad x(t) = \frac{A(t) \times V_{\text{tot}}}{k} \quad k : \text{constante liée à l'espèce et à la largeur de la cuve.}$$

IV.4. Facteurs influant sur la vitesse volumique

- À concentration initiale en réactifs constante, une **augmentation de la température** a pour effet **d'augmenter la vitesse volumique initiale de la réaction** sans changer la valeur de l'avancement final x_f . **Fig 6 p 60**
- À température constante, la **vitesse volumique initiale augmente quand la concentration initiale des réactifs augmente**. **Fig 7 p 60**
- Un **catalyseur** est une espèce **qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommé par celle-ci : sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction**.

V. Qu'est-ce que le temps de demi-réaction ?

V.1. Définition

- Le **temps de demi-réaction**, noté $t_{1/2}$, est la **durée** au bout de laquelle l'avancement $x(t)$ est égal à la **moitié de l'avancement final** x_f .

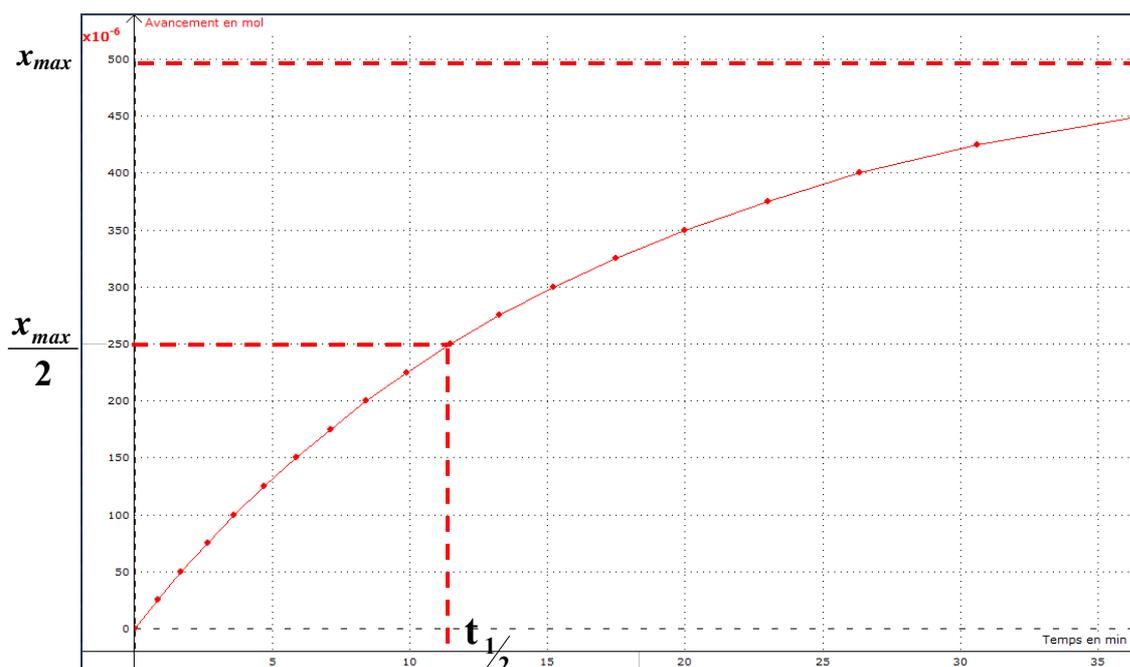
- Si la transformation totale (tout le réactif limitant est consommé), on a $x_f = x_{\text{max}}$ soit :

$$\text{Pour } t = t_{1/2} \text{ on a } x(t_{1/2}) = \frac{x_{\text{max}}}{2}$$

V.2. Détermination graphique

- À partir du tableau des valeurs de $x = f(t)$, on repère la valeur de x_{max} puis on calcule $\frac{x_{\text{max}}}{2}$

On repère ensuite la valeur de $t_{1/2}$ associée à la valeur de $\frac{x_{\text{max}}}{2}$.



- On peut également utiliser les courbes **[produit final] = f(t)**, **A = f(t)**... car ces grandeurs sont proportionnelles à $x(t)$. **Fig 5 p 60**

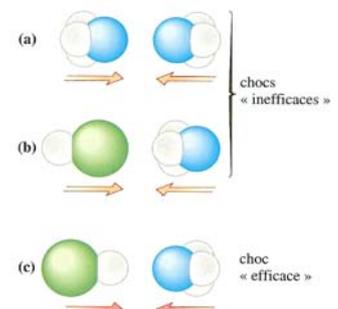
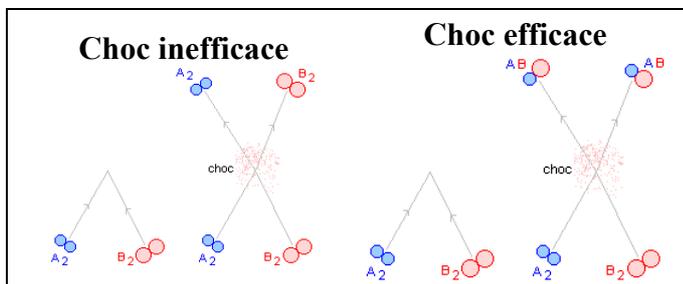
V.3. Influence de la température et de la concentration initiale en réactifs

- À concentration en réactifs constante, le **temps de demi-réaction diminue lorsque la température augmente** (la vitesse volumique augmente).
- À température constante, le **temps de demi-réaction diminue lorsque la concentration initiale des réactifs augmente** (la vitesse volumique augmente).

VI. Comment interpréter les facteurs cinétiques au niveau microscopique ?

VI.1. Notion de chocs efficaces

- Les **molécules** présentes dans un solvant sont en **mouvement rapide, désordonné et aléatoire** (possèdent une certaine **énergie cinétique microscopique**) ; elles sont amenées à se heurter : ce sont les **chocs moléculaires**.
- Les chocs moléculaires qui conduisent aux produits de la réaction sont appelés **chocs efficaces**.
- Pour qu'un choc soit efficace, il faut que les molécules de **réactifs** soient **orientées de manière convenable** et qu'elles aient **suffisamment d'énergie cinétique microscopique** (il faut rompre certaines liaisons chimiques et en former de nouvelles).



Doc. 15 Efficacité d'un choc pour le processus d'équation : $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
 (a) $\text{H}_3\text{N} + \text{NH}_3$: inefficace ;
 (b) $\text{HCl} + \text{NH}_3$: inefficace ;
 (c) $\text{ClH} + \text{NH}_3$: efficace.

- La **fréquence des chocs efficaces** traduit de la **rapidité de la transformation chimique**.

VI.2. La température

- **Plus la température augmente, plus la fréquence des chocs efficaces augmente, donc plus la vitesse volumique de la réaction sera grande.**

- Certaines réactions nécessitent l'apport d'énergie thermique pour être amorcées. *Ex* : **Fig 9 p 61**

VI.3. La concentration en réactifs

- **Plus la concentration en réactifs est grande, plus le nombre d'entités réactives par unité de volume augmentent.** Dans ce cas la fréquence des chocs efficaces va augmenter et donc la **vitesse volumique de la réaction va augmenter**.

- Au cours du temps, la concentration en réactifs diminue donc la **fréquence des chocs diminue : la vitesse volumique diminue au cours de l'évolution du système.**

La **réaction inverse peut également se produire** : les chocs efficaces peuvent se faire entre les produits pour reformer les réactifs initiaux.