

Chapitre 3 : Suivi temporel d'une transformation

Prérequis :

- ✓ Tableau d'avancement vu en 2^{nde} et 1^{ère} S
- ✓ Dosage vu en 1^{ère} S
- ✓ Oxydoréduction vu en 1^{ère} S et rappelé au chapitre 1

Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système ; exploiter les résultats expérimentaux.
- (2) Définir l'équivalence lors d'un titrage et en déduire la quantité de matière de réactif titré.
- (3) À partir de mesures expérimentales et du tableau descriptif de l'évolution du système, représenter, en fonction du temps, la variation des quantités de matière ou des concentrations d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de réaction. **(voir TP χ n°1, 2 et 3)**
- (4) Savoir que la vitesse de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs et avec la température. **(voir TP χ n°2)**
- (5) Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées. **(voir TP χ n°1, 3)**
- (6) Connaître la définition du temps de demi réaction $t_{1/2}$.
- (7) Déterminer le temps de demi réaction à l'aide de données expérimentales ou en exploitant des résultats expérimentaux. **(voir TP χ n°1, 2 et 3)**
- (8) Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance. **(voir TP χ n°1)**

I Exemple du suivi d'une transformation :

1) Les différentes méthodes :

Soit une transformation qui se déroule à **volume constant**, pour effectuer son suivi, on **mesure à différents instants successifs la concentration d'un réactif ou d'un produit** dans le milieu réactionnel.

On peut pour cela utiliser plusieurs méthodes :

- Une méthode chimique : le **titrage**.
- Des méthodes physiques : **pH-métrie, conductimétrie ou spectrophotométrie**.

2) Ce que l'on cherche à obtenir :

Notre but est d'obtenir des courbes d'évolution temporelle : on peut chercher à obtenir **[R] = f(t)**, concentration d'un réactif au cours du temps ; ou bien **[P] = g(t)**, concentration d'un produit au cours du temps ; ou encore **x = h(t)**, évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps.

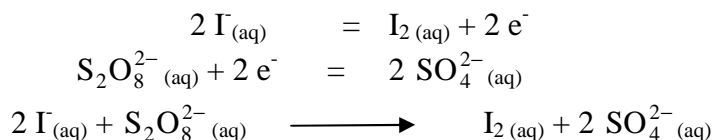
3) Exemple de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxodisulfate suivi par titrage ^{(1) et (2)} : *Fiche élève*

a. Equation de la réaction :

Cette réaction est une réaction d'oxydoréduction entre les deux couples rédox suivant :

- I_2 / I^-
- $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ { L'oxydant $S_2O_8^{2-}$ (aq) peut réagir avec le réducteur I^- (aq)

A compléter sur
fiche élève





b. Titration du diiode :

La transformation étudiée **fait apparaître du diiode de couleur brune** dans la solution qui est initialement incolore. Nous allons doser ce diiode à différents instants.

➤ Rappels :

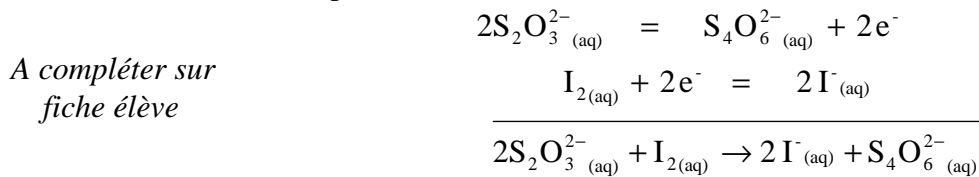
On rappelle que lors d'un titrage on fait réagir un réactif titré (qui est dans le bécher) avec un réactif titrant (qui est dans la burette). Leur réaction appelée réaction de titrage doit être univoque, totale et rapide.

A l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant sont entièrement consommés et l'avancement de la réaction atteint son maximum noté x_E .

On peut repérer cette équivalence par plusieurs méthodes notamment un **changement de couleur** soit du milieu réactionnel, soit d'un indicateur coloré.

➤ Réaction de titrage :

On utilise l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ pour doser le diiode, la réaction est alors la suivante :



*A compléter sur
fiche élève*

Le diiode disparaît lors de cette réaction, la solution va donc devenir **incolore**.

➤ Tableau d'avancement lors du dosage d'un prélèvement :

On va donc effectuer un prélèvement dans le milieu réactionnel. Il faut alors que la réaction soit stoppée exactement au moment du prélèvement.

Pour cela on réalise une **trempe**, il s'agit de la **mise en contact du prélèvement avec un volume d'eau distillée glacée**.

Equation de la réaction		$I_{2(aq)}$	+	$2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$	\rightarrow	$2I^-{}_{(aq)}$	+	$S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
Etat	Avancement (mol)	$n(I_2)$		$n(S_2O_3^{2-})$		$n(I^-)$		$n(S_4O_6^{2-})$
Initial	0	$[I_2] \times V_{I_2}$		$c \times V$		0		0
En cours	x	$[I_2] \times V_{I_2} - x_E$		$c \times V - x$		2x		x
A l'équiv	x_E	$[I_2] \times V_{I_2} - x_E$		$c \times V_E - 2x_E$		2 x_E		x_E

A l'équivalence du dosage, la quantité de matière des deux réactifs est nulle :

$$\begin{cases} [I_2] \times V_{I_2} - x_E = 0 \\ c \times V_E - 2x_E = 0 \end{cases} \quad \text{D'où } x_E = [I_2] \times V_{I_2} = \frac{c \times V_E}{2} \quad \text{et} \quad [I_2] = \frac{c \times V_E}{2 \times V_{I_2}}$$

On peut donc obtenir un tableau de mesure où figure **$[I_2]$ en fonction du temps** et tracer la courbe correspondante.



c. Evolution de l'avancement en fonction du temps :

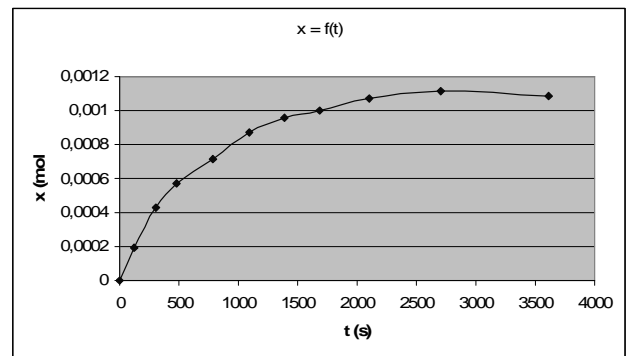
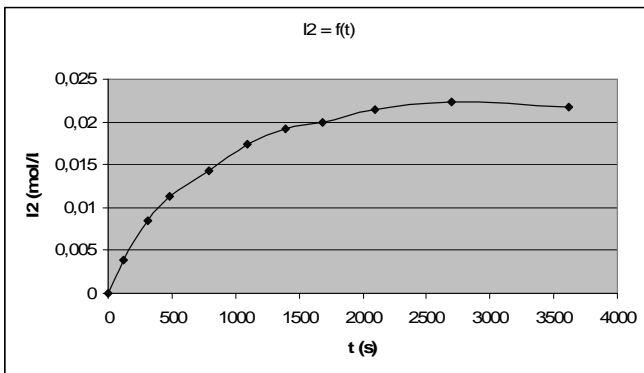
Il faut maintenant que l'on relie $[I_2]$ à x , l'avancement de la réaction étudiée. Pour cela on établit le tableau d'avancement de cette réaction :

Equation de la réaction		$2 \Gamma_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 2 SO_4^{2-}{}_{(aq)} + I_{2(aq)}$			
Etat	Avancement (mol)	$n(\Gamma)$	$n(S_2O_8^{2-})$	$n(S_4O_6^{2-})$	$n(I_2)$
Initial	0	n_0	n_1	0	0
En cours	x	$n_0 - 2.x$	$n_1 - x$	$2.x$	x
final	x_{max}	$n_0 - 2.x_{max}$	$n_1 - x_{max}$	$2.x_{max}$	x_{max}

On voit donc que $n_{I_2} = x = [I_2] \times V_{I_2}$, on peut alors facilement trouver les valeurs de x en fonction du temps et donc tracer la courbe correspondante.

d. Allure de courbe :

Voici les courbes que l'on peut obtenir expérimentalement (voir TP χ n° 3) :



II Vitesse volumique de réaction :

1) Définition :

La vitesse volumique de réaction est notée v et est définie par :

$$v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} : \text{dérivée par rapport au temps de la fonction } x(t) \\ x : \text{avancement de la réaction en moles (mol)} \\ t : \text{temps en seconde (s)} \\ V : \text{volume de la solution en litres (L)} \\ v : \text{vitesse volumique de réaction en (mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \end{array} \right.$$

2) Détermination de la vitesse de réaction :

a. Principe :

Nous allons **procéder graphiquement**. Cela arrive à propos car dans les études de réaction, on nous demande généralement de tracer la courbe $x = f(t)$.

En effet, dans l'expression de la vitesse, le membre dx/dt représente la dérivée par rapport au temps de l'avancement. Donc sur la courbe, **la valeur de dx/dt est obtenue en évaluant le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t .**



b. Méthode :

Donc pratiquement, on commencera par **tracer la tangente à $x = f(t)$ à la date t** , puis on **calcul le coefficient directeur** de cette tangente ($k = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$) **puis on divise par le volume V** de la solution.

Rq : Il aussi possible d'utiliser un tableur qui, en lui donnant la formule de la vitesse volumique de réaction, nous calculera celle-ci à toutes les dates.

3) Evolution de la vitesse au cours du temps ⁽⁵⁾ :

En observant la courbe $x = f(t)$ donnée à la fin du I, on voit aisément que les coefficients directeurs des tangentes à la courbe diminuent au fur et à mesure du temps, donc :

Au cours d'une transformation, la vitesse volumique de réaction diminue et tend vers 0 quand t tend vers l'infini.

En effet au fur et à mesure de la transformation, les réactifs sont consommés et leur concentration dans le milieu diminue ; on a vu dans le chapitre 1 que cela avait pour effet de ralentir la transformation.

4) Facteurs influençant la vitesse ⁽⁴⁾ :

Nous avons abordé ce sujet dans le **TP χ n°2** :

a. La température : Vidéo Hatier

Le protocole de la manipulation permettant de tester ce paramètre est relativement simple, et il permet d'arriver à cette conclusion :

La vitesse volumique de réaction augmente quand la température augmente.

b. La concentration initiale des réactifs :

De même ici pour le protocole et la conclusion est la suivante :

La vitesse volumique de réaction augmente quand la concentration initiale des réactifs augmente.

III Temps de demi-réaction :

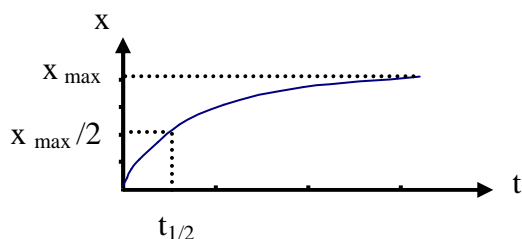
1) Définition :

Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale.

Si la transformation est totale, $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant. Alors, lorsque **$t = t_{1/2}$, $x = x_{\max}/2$**

2) Méthode de détermination :

Encore une fois cette détermination est **graphique** :



3) Intérêt :

Ce temps de demi-réaction nous donne une **indication sur la vitesse moyenne** d'une transformation. Il va aussi nous permettre de **choisir la méthode à utiliser pour le suivi** d'une certaine transformation :

- **Si $t_{1/2}$ est trop faible** (vitesse grande) il est **impossible d'utiliser une technique de titrage** car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée.
- **D'autres part, les appareils de mesure** (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre) **possèdent un certain temps de réponse**, le résultat de la mesure n'est pas instantané. Il ne faut donc pas que les transformations soient trop rapides.

On dit qu'une méthode de mesure est adaptée pour suivre une transformation si la durée de la mesure est au moins dix fois inférieure au temps de demi-réaction de la transformation.

Exercices n°8 et 13 p 62 et 64