

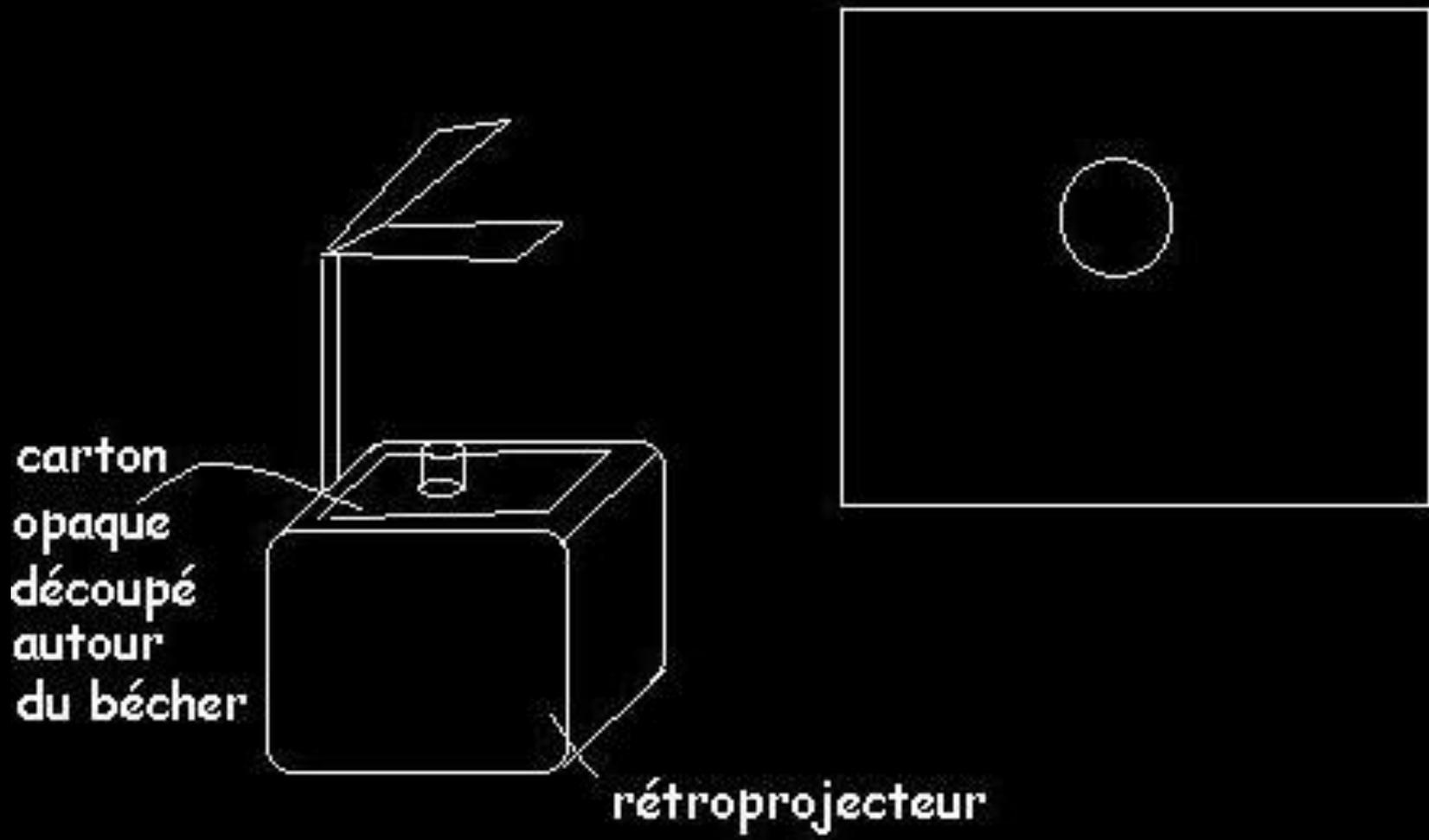
CINÉTIQUE CHIMIQUE

Comment suivre l'évolution d'une transformation au cours du temps ?

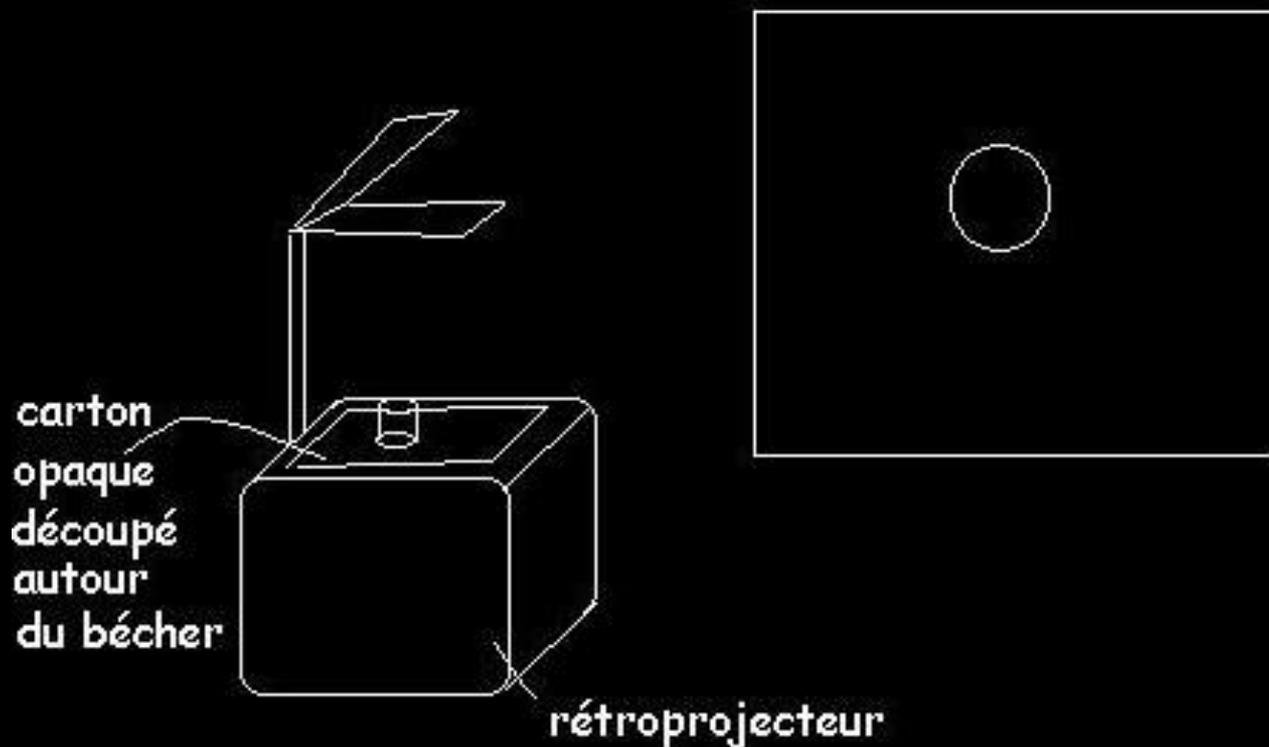
I) Introduction à la cinétique chimique

Une transformation chimique
est-elle toujours instantanée ?

1)



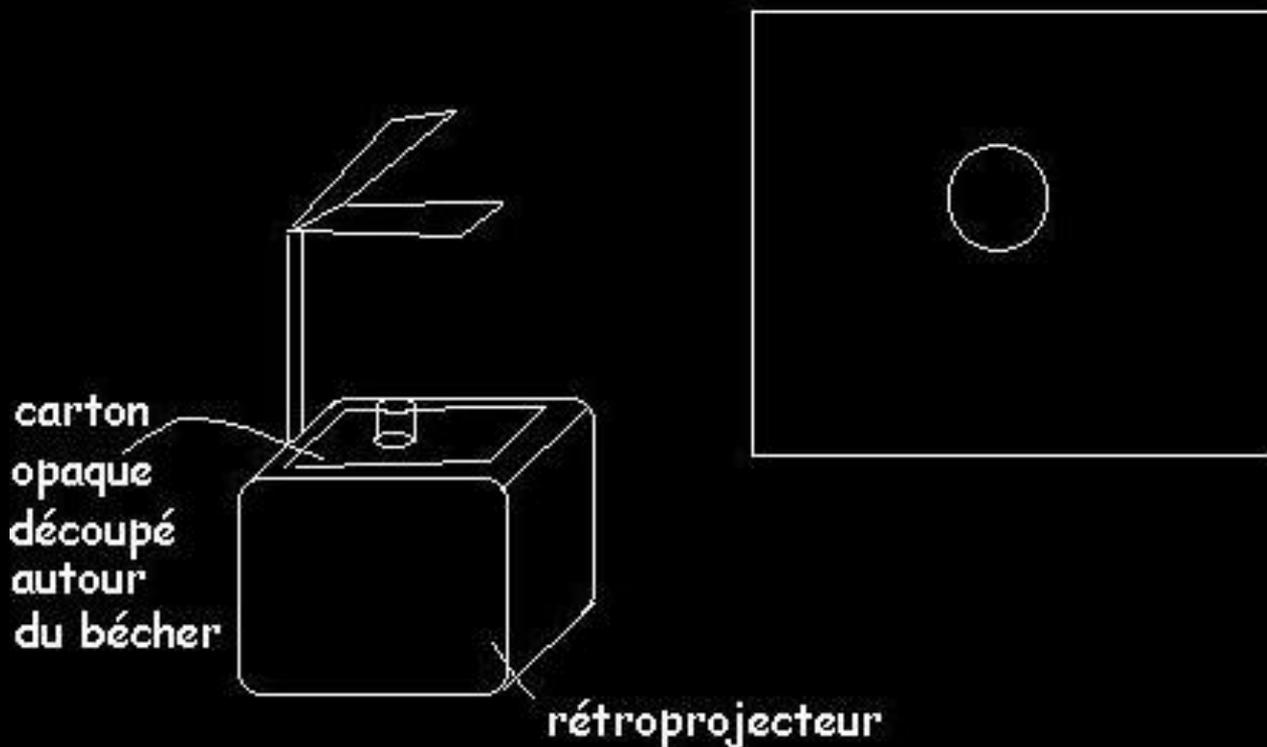
1)



Réactifs :

sol. aq. de thiosulfate de sodium $2.\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$
et sol. aq. d'acide chlorhydrique $\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

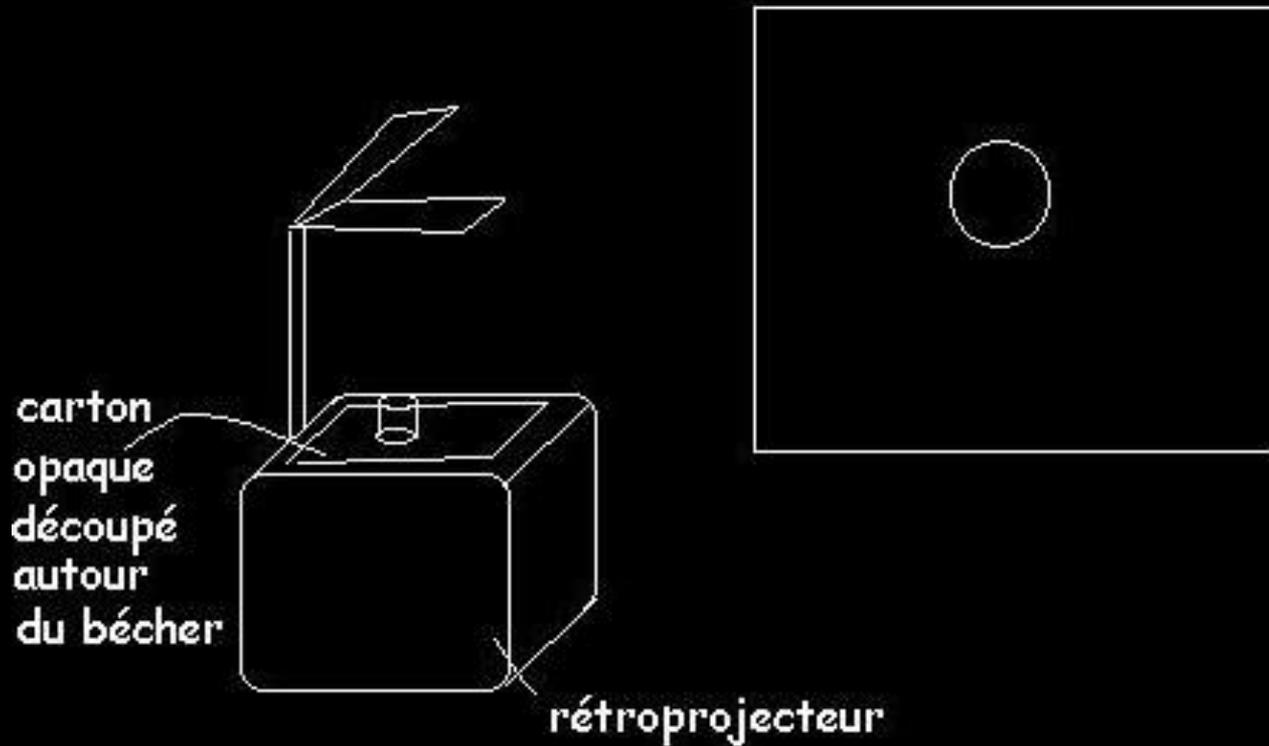
1) Le coucher de Soleil



Réactifs :

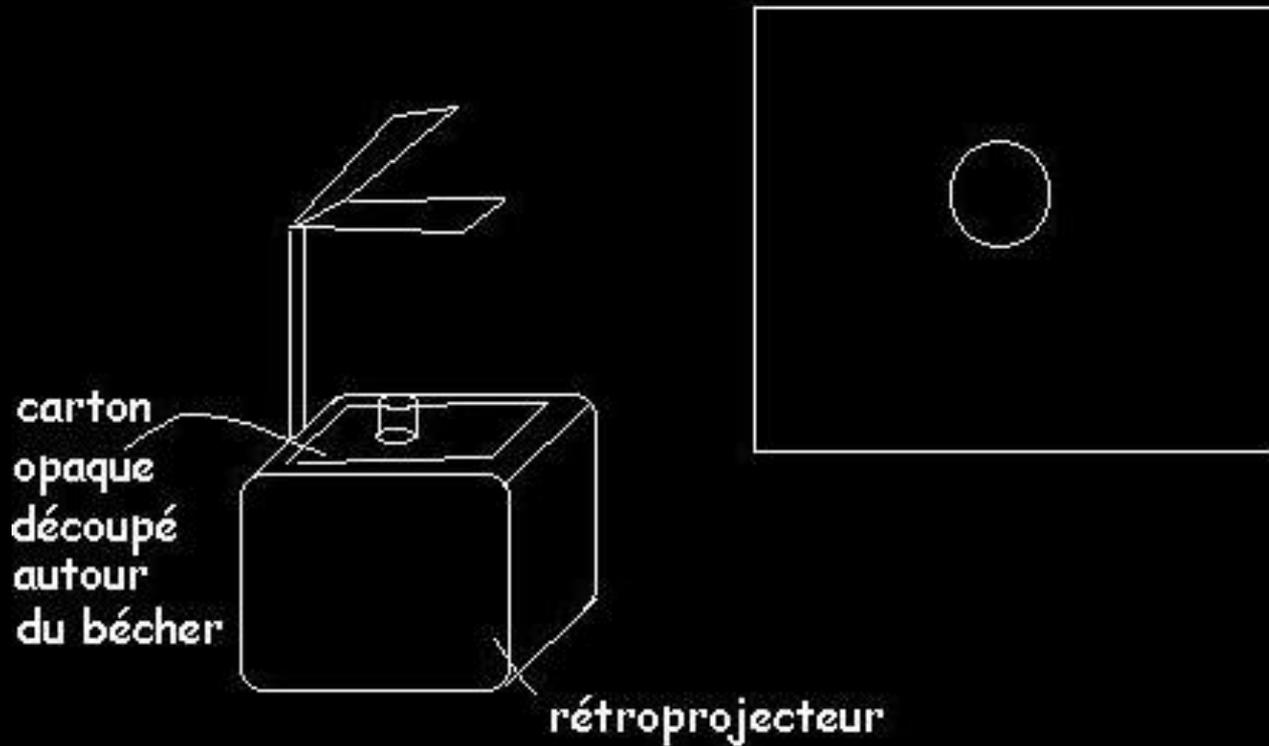
sol. aq. de thiosulfate de sodium $2.\text{Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$
et sol. aq. d'acide chlorhydrique $\text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

1) Le coucher de Soleil



Observations :

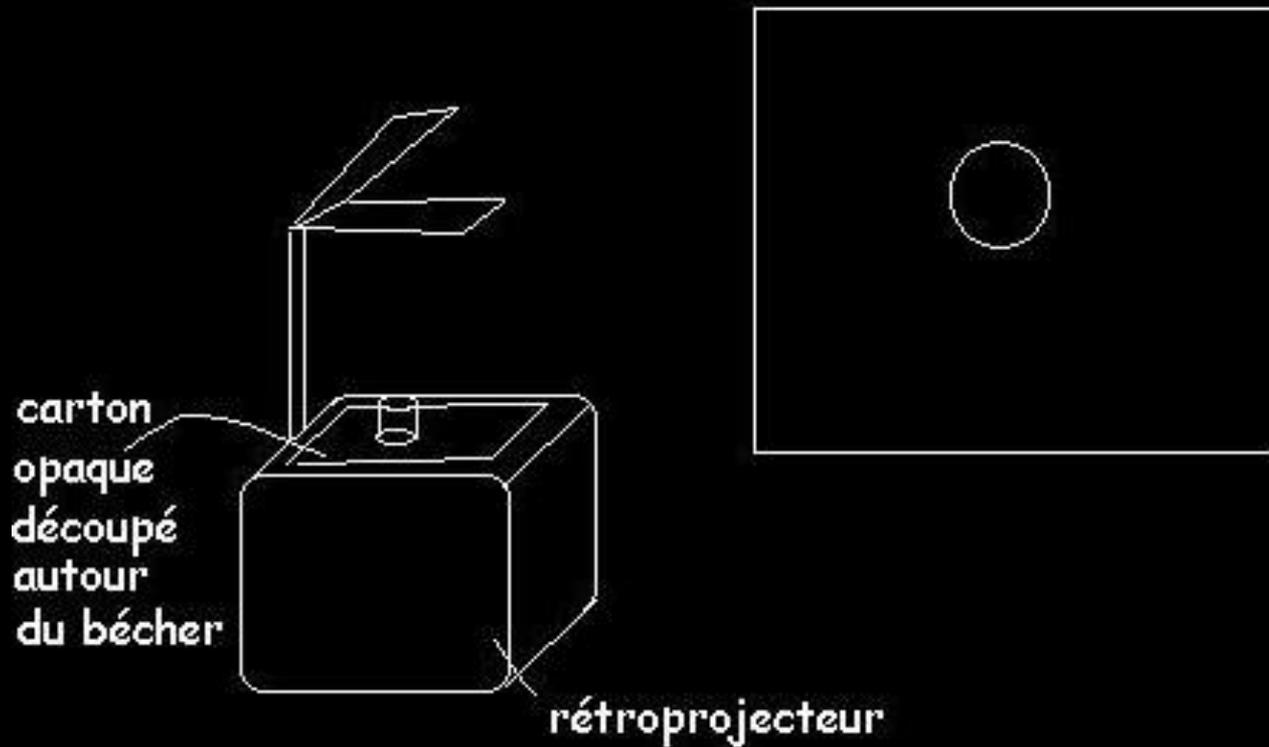
1) Le coucher de Soleil



 quation chimique :

Les couples : $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} / S_{(s)}$ et $SO_4^{2-}{}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$

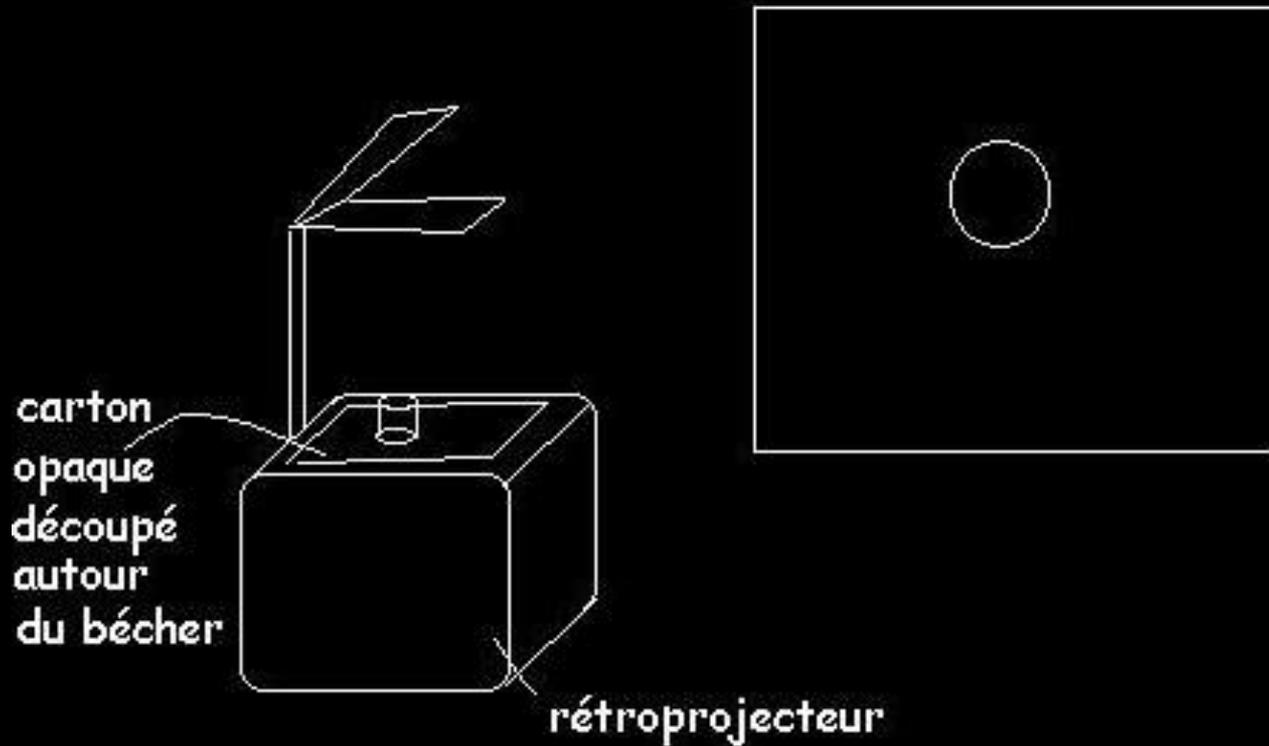
1) Le coucher de Soleil



 quation chimique :



1) Le coucher de Soleil



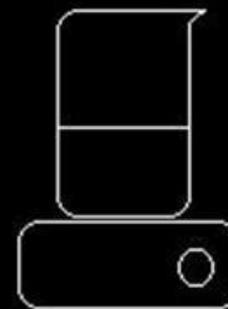
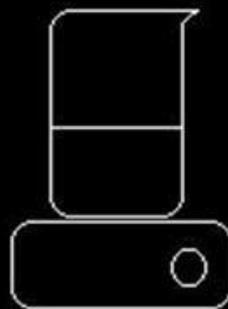
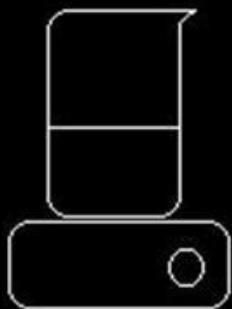
Conclusion : la transformation est progressive,
on peut se rendre compte de son évolution.

2) D'autres exemples

2) D'autres exemples

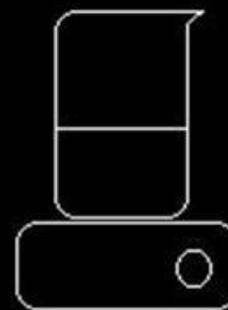
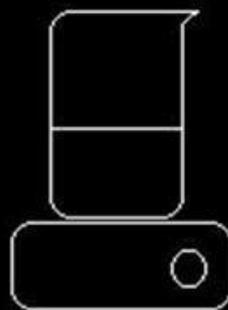
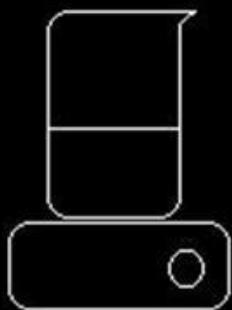
- La rouille
- Le feu d'artifice
- La panification
- L'airbag
- L'oxydation des fruits

3) Peut-on influencer la vitesse d'une transformation chimique ?



50 mL de $(K^+_{(aq)}+I^-_{(aq)})$, 3 g.L^{-1} 10 mL de $(2H^+_{(aq)}+SO_4^{2-}_{(aq)})$, 6 mol.L^{-1} 3 mL de $(2Na^+_{(aq)}+S_2O_3^{2-}_{(aq)})$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Idem	Idem
10 mL de H_2O_2 à 10 volumes	10 mL de H_2O_2 à 2 v.	10 mL de H_2O_2 à 10 v.
Température ambiante	Température ambiante	Autour de 60°C .

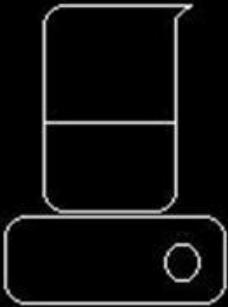
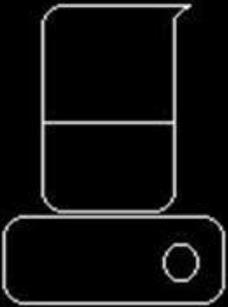
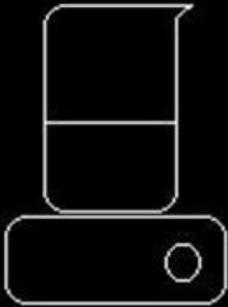
3) Peut-on influencer la vitesse d'une transformation chimique ?



50 mL de $(K^+_{(aq)}+I^-_{(aq)})$, 3 g.L^{-1} 10 mL de $(2H^+_{(aq)}+SO_4^{2-}_{(aq)})$, 6 mol.L^{-1} 3 mL de $(2Na^+_{(aq)}+S_2O_3^{2-}_{(aq)})$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Idem	Idem
10 mL de H_2O_2 à 10 volumes	10 mL de H_2O_2 à 2 v.	10 mL de H_2O_2 à 10 v.
Température ambiante	Température ambiante	Autour de 60°C .

- Observations :

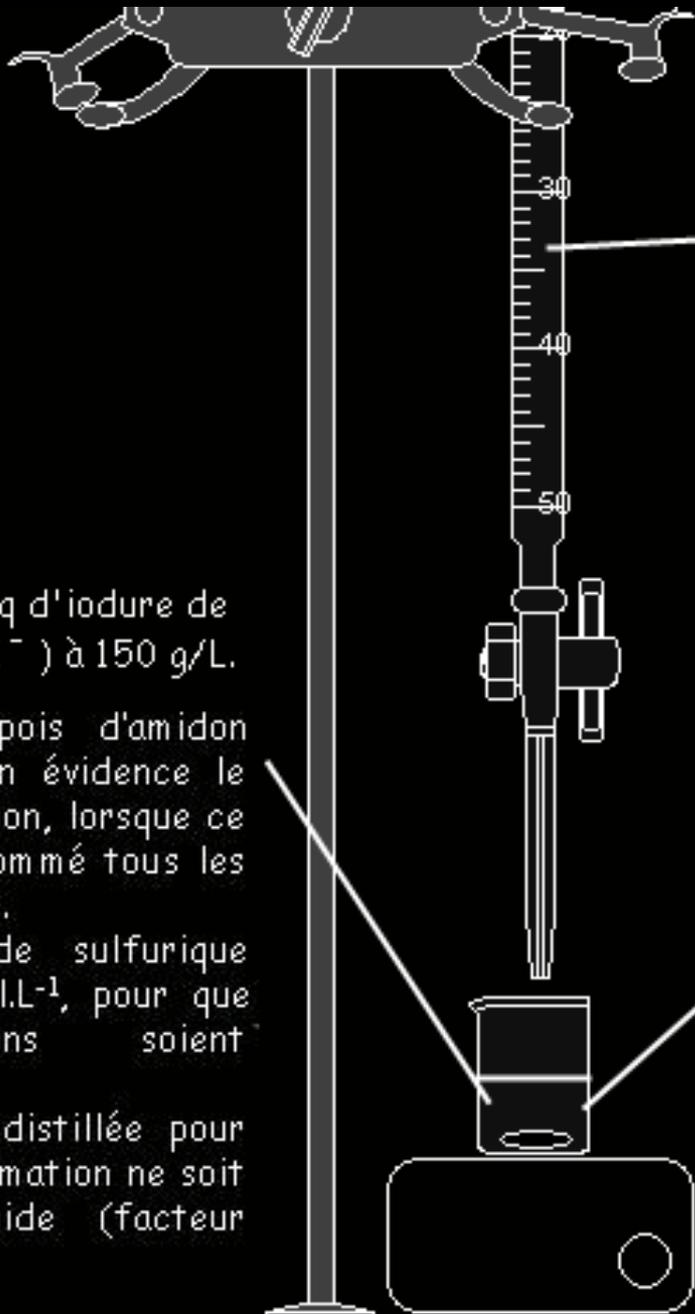
3) Peut-on influencer la vitesse d'une transformation chimique ?

		
50 mL de $(K^+_{(aq)}+I^-_{(aq)})$, 3 g.L^{-1} 10 mL de $(2H^+_{(aq)}+SO_4^{2-}_{(aq)})$, 6 mol.L^{-1} 3 mL de $(2Na^+_{(aq)}+S_2O_3^{2-}_{(aq)})$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Idem	Idem
10 mL de H_2O_2 à 10 volumes	10 mL de H_2O_2 à 2 v.	10 mL de H_2O_2 à 10 v.
Température ambiante	Température ambiante	Autour de 60°C .

- Conclusion : Température et concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques. Généralement, plus ils sont élevés et plus la vitesse de la réaction est grande.

II) Comment suivre
l'évolution d'une
transformation par des
méthodes chimiques ?

Cinétique de la réaction entre
les ions iodure et le peroxyde
d'hydrogène



$[S_2O_3^{2-}] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On versera 1,0 mL d'ions thiosulfate à l'instant où le diiode sera en excès dans le bécher.
Donc $n^{\text{versé}}_{\text{thio}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, en excès, sera consommé par le diiode formé.

- 20 mL de sol aq d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$) à 150 g/L.
- qq mL d'empois d'amidon pour mettre en évidence le diiode en solution, lorsque ce dernier a consommé tous les ions thiosulfate.
- 10 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, pour que les réactions soient possibles.
- 20 mL d'eau distillée pour que la transformation ne soit pas trop rapide (facteur cinétique)

20 mL d' H_2O_2 à 0,55 v oxyde les ions iodure (20 mL à 150 g/L) en diiode, réaction lente.
Le I_2 formé oxyde les ions thiosulfate versés en ions tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.
Dès que les thiosulfate sont totalement consommés, le diiode réagit avec l'empois d'amidon : on note la date et on verse alors à nouveau $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions thiosulfate. Le cycle recommence.

1) Équations chimiques

- H_2O_2 oxydant, I^- réducteur.

Quels sont les couples ?

1) Équations chimiques

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$
- I_2 / I^-

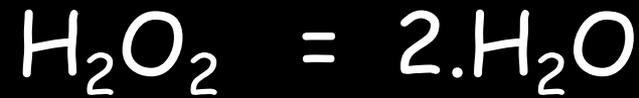
1) Équations chimiques

- Pour équilibrer une demi-équation :



1) Équations chimiques

- Pour équilibrer une demi-équation :



1) Équations chimiques

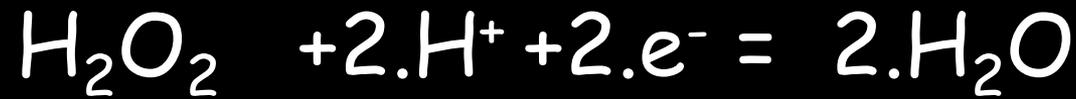
- Pour équilibrer une demi-équation :



Car le milieu est acide

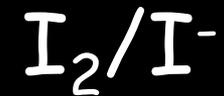
1) Équations chimiques

- Pour équilibrer une demi-équation :



1) Équations chimiques

- Et la deuxième :



1) Équations chimiques

- Et la deuxième :



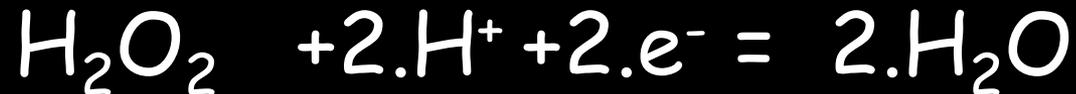
1) Équations chimiques

- On les ajoute en prenant soin d'éliminer les électrons :



1) Équations chimiques

- On les ajoute en prenant soin d'éliminer les électrons :



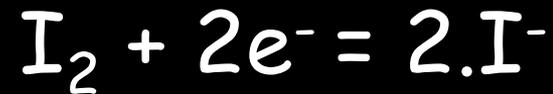
1) Équations chimiques

- On procède de la même manière, pour la deuxième équation, entre les couples :



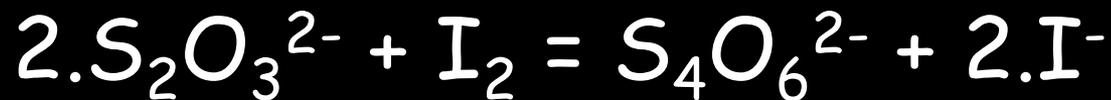
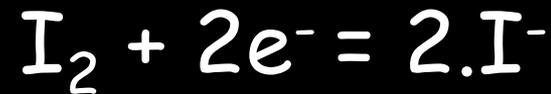
1) Équations chimiques

- On obtient :



1) Équations chimiques

- On obtient :



2) Tableaux d'avancement

État	Avt	$\text{H}_2\text{O}_2 +$	$2.\text{H}^+ +$	$2\text{I}^- =$	$2.\text{H}_2\text{O} +$	I_2
I(mol)	0					
C(mol)	x					
F(mol)	x_{max}					

2) Tableaux d'avancement

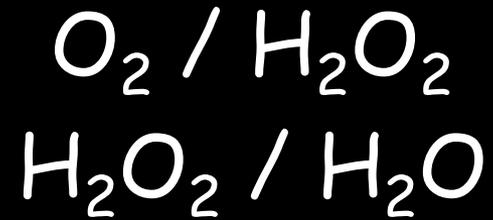
Rem : solution d' H_2O_2 à 1 volume d' H_2O_2 ?

Lorsque H_2O_2 se dismute, il se dégage du dioxygène O_2 . Si le volume total de O_2 vaut 1 L, c'est que la solution est à 1 volume.

Pourquoi le peroxyde d'hydrogène se dismute-t-il ?

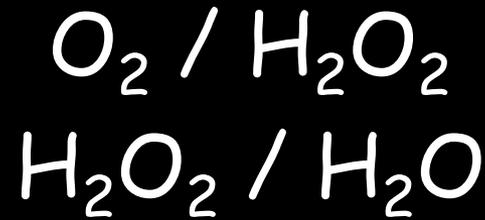
2) Tableaux d'avancement

Deux couples :



2) Tableaux d'avancement

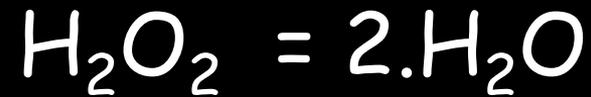
Deux couples :



Et H_2O_2 est à la fois oxydant et réducteur.

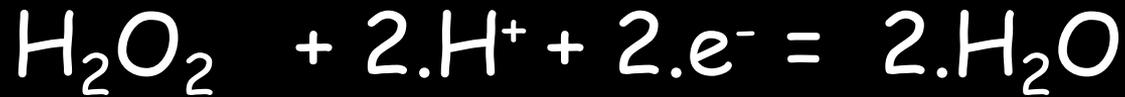
2) Tableaux d'avancement

Deux couples :



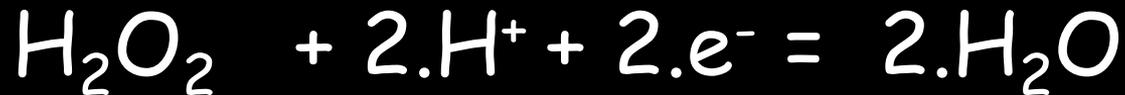
2) Tableaux d'avancement

Équation de dismutation :



2) Tableaux d'avancement

Équation de dismutation :



2) Tableaux d'avancement

Équation de dismutation :



Donc si 1,0 mol de O_2 se dégage, c'est que 2,0 mol d' H_2O_2 ont réagi.

2) Tableaux d'avancement

Équation de dismutation :



Donc si 1,0 mol de O_2 se dégage, c'est que 2,0 mol d' H_2O_2 ont réagi.

Or, 1,0 mol d'un gaz dans les CNTP occupe 22,4 L. Donc 1,0 L d' O_2 est le volume de $1,0/22,4$ mol, soit $4,5.10^{-2}$ mol.

2) Tableaux d'avancement

Équation de dismutation :



Donc si 1,0 mol de O_2 se dégage, c'est que 2,0 mol d' H_2O_2 ont réagi.

Or, 1,0 mol d'un gaz dans les CNTP occupe 22,4 L. Donc 1,0 L d' O_2 est le volume de $1,0/22,4$ mol, soit $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol.

Et 1,0 L d' O_2 se dégage lorsque $9,0 \cdot 10^{-2}$ mol d' H_2O_2 ont réagi.

2) Tableaux d'avancement

Une solution aqueuse d'eau oxygénée à 1,0 v possède donc une concentration de $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Tableaux d'avancement

Une solution aqueuse d'eau oxygénée à 1,0 v possède donc une concentration de $9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc la concentration en peroxyde d'hydrogène d'une solution à 0,55 v est de $0,55 \cdot 9,0 \cdot 10^{-2} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2) Tableaux d'avancement

Comme on en utilise 20 mL, la quantité de matière en peroxyde d'hydrogène vaut $20 \cdot 10^{-3} \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.

2) Tableaux d'avancement

État	Avt	$\text{H}_2\text{O}_2 +$	$2.\text{H}^+ +$	$2\text{I}^- =$	$2.\text{H}_2\text{O} +$	I_2
I(mol)	0	$1,0.10^{-3}$				
C(mol)	x					
F(mol)	x_{max}					

2) Tableaux d'avancement

La solution d'iodure de potassium est à 150 g/L.

Comme la masse molaire de l'iodure de potassium est

$$M(\text{KI}) = M(\text{K}) + M(\text{I}) = 39,1 + 127 = 166 \text{ g/mol,}$$

2) Tableaux d'avancement

La solution d'iodure de potassium est à 150 g/L.

Comme la masse molaire de l'iodure de potassium est

$$M(\text{KI}) = M(\text{K}) + M(\text{I}) = 39,1 + 127 = 166 \text{ g/mol},$$

la concentration vaut

$$150/166 = 0,90 \text{ mol/L}.$$

2) Tableaux d'avancement

La solution d'iodure de potassium est à 150 g/L.

Comme la masse molaire de l'iodure de potassium est

$$M(\text{KI}) = M(\text{K}) + M(\text{I}) = 39,1 + 127 = 166 \text{ g/mol,}$$

la concentration vaut

$$150/166 = 0,90 \text{ mol/L.}$$

Et, comme on en utilise 20 mL, la quantité de matière vaut :

$$20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,90 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

2) Tableaux d'avancement

État	Avt	$\text{H}_2\text{O}_2 +$	$2.\text{H}^+ +$	$2\text{I}^- =$	$2.\text{H}_2\text{O} +$	I_2
I(mol)	0	$1,0.10^{-3}$		$1,8.10^{-2}$		0
C(mol)	x	$1,0.10^{-3} -$ x		$1,8.10^{-2} -$ $2.x$		x
F(mol)	x_{max}	0		$1,6.10^{-2}$		$1,0.10^{-3}$

2) Tableaux d'avancement

État	Avt	$2.S_2O_3^{2-} +$	$I_2 =$	$S_4O_6^{2-} +$	$2.I^-$
I(mol)	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	n		
C(mol)	y	$2,0 \cdot 10^{-4} - 2.y$	n-y		
F(mol)	y_{\max}	0	0		

3) Avancement

L'état final de ce deuxième tableau nous permet d'écrire que, à l'instant où le milieu se colore, $\gamma = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol et $n = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

3) Avancement

L'état final de ce deuxième tableau nous permet d'écrire que, à l'instant où le milieu se colore, $\gamma = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol et $n = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

La quantité de matière en diiode formée a donc augmenté de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

3) Avancement

L'état final de ce deuxième tableau nous permet d'écrire que, à l'instant où le milieu se colore, $\gamma = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol et $n = \gamma_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

La quantité de matière en diiode formée a donc augmenté de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

Or, selon le premier tableau, $n_{\text{I}_2} = x$.

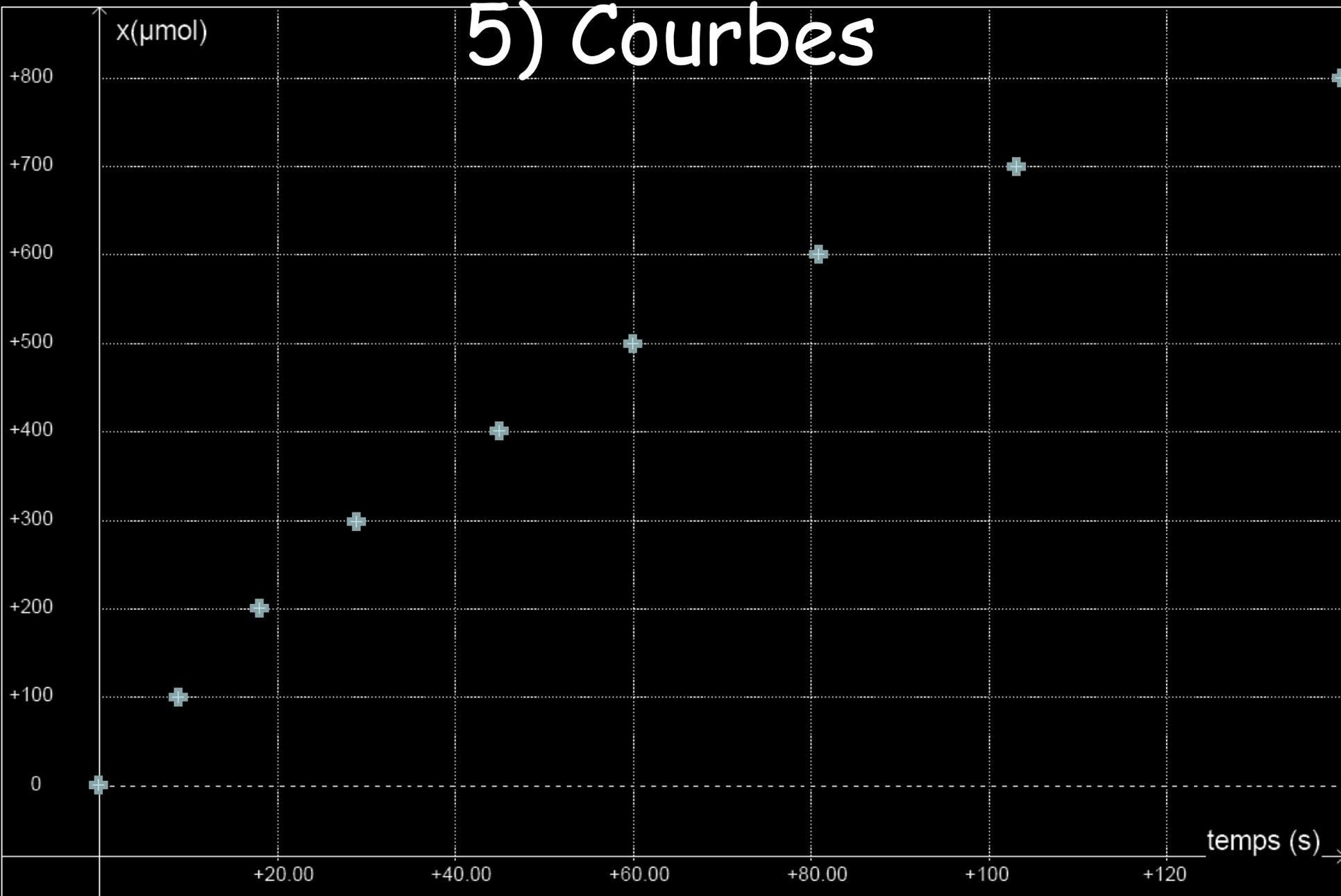
3) Avancement

On peut donc dire qu'à chaque fois que la solution se colore, l'avancement x augmente d'une valeur égale à $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol .

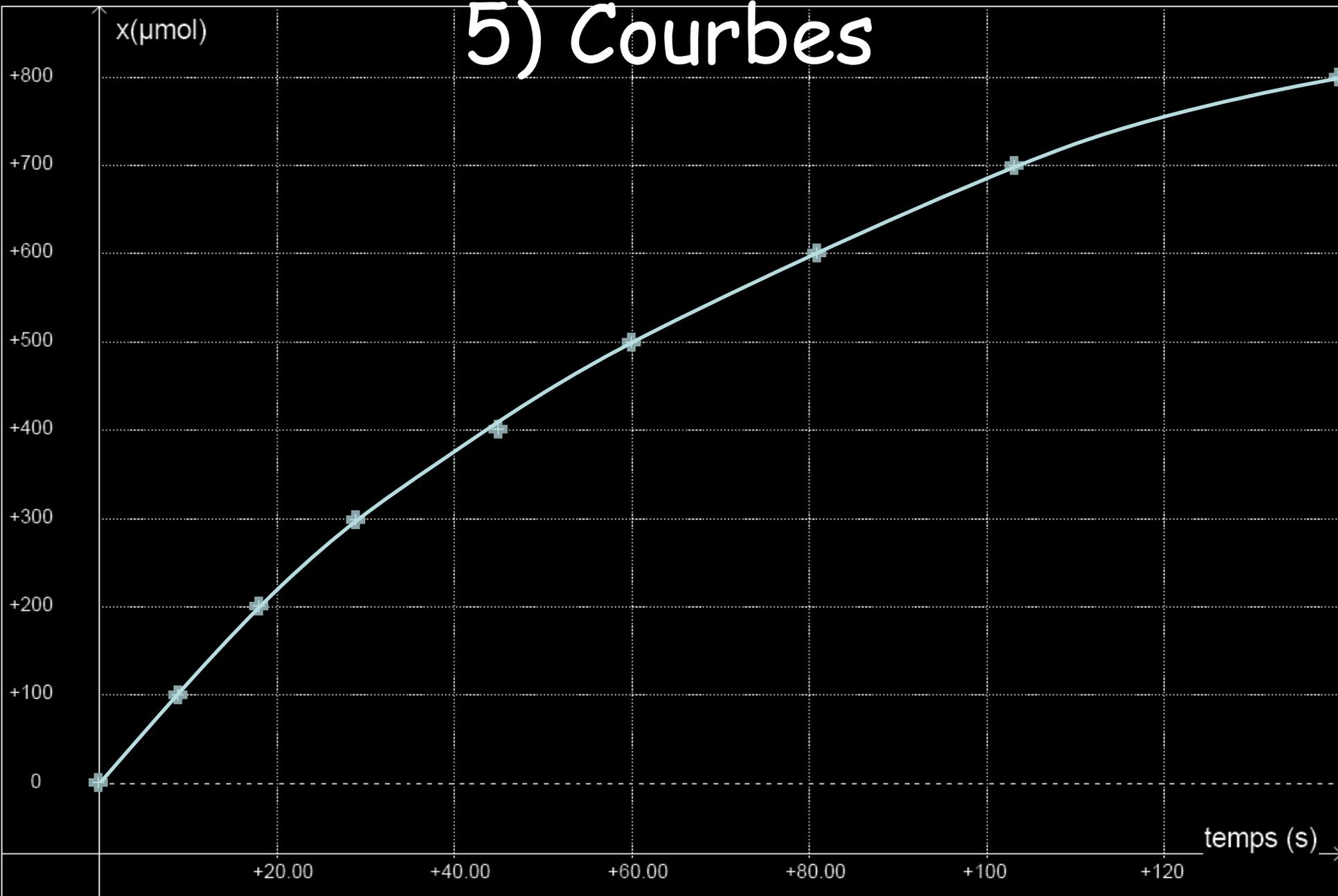
4) Avancement et temps

V(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Dates (s)									
x (.10 ⁻⁴ mol)	0	1	2	3	4	5	6	7	8

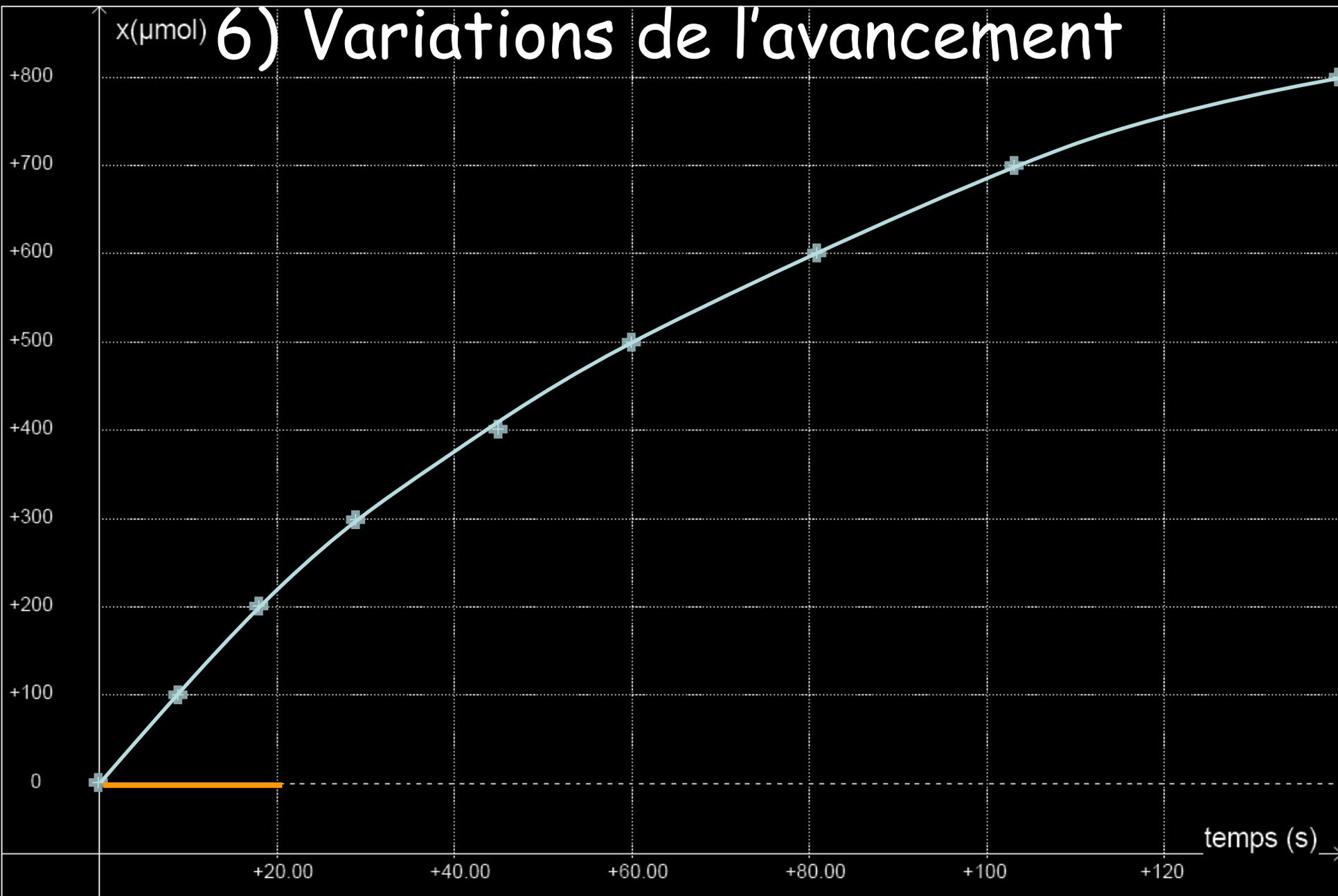
5) Courbes



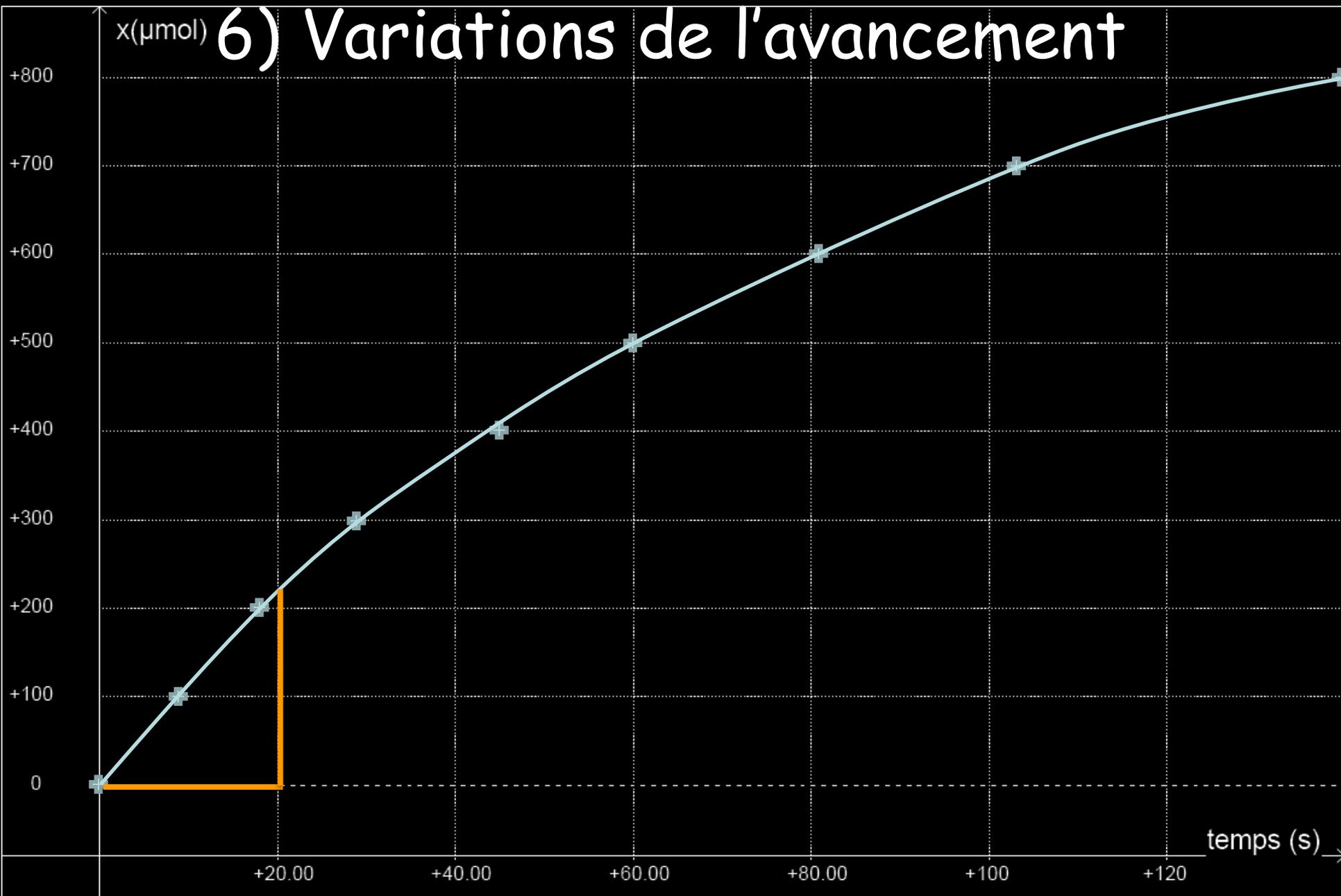
5) Courbes



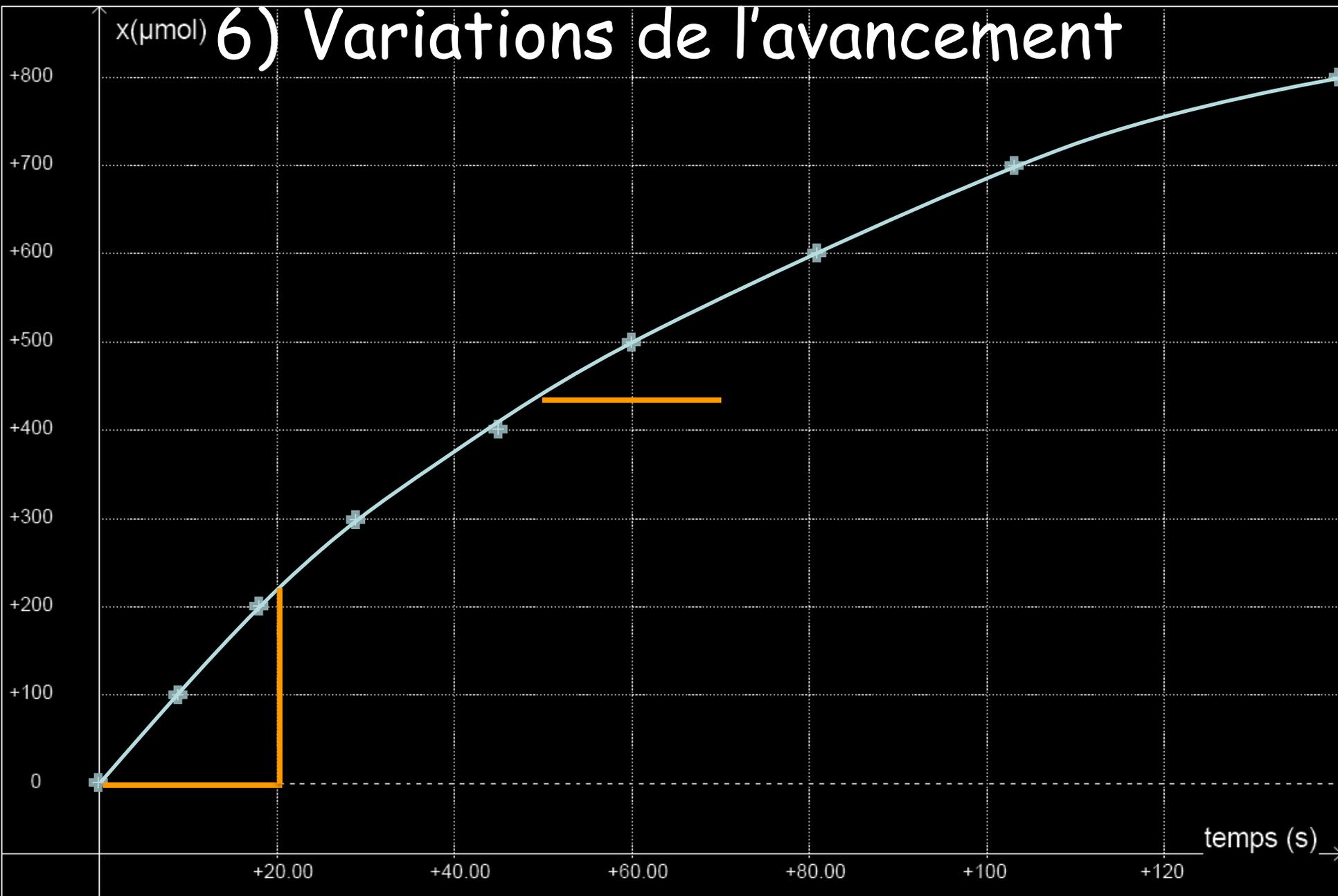
6) Variations de l'avancement



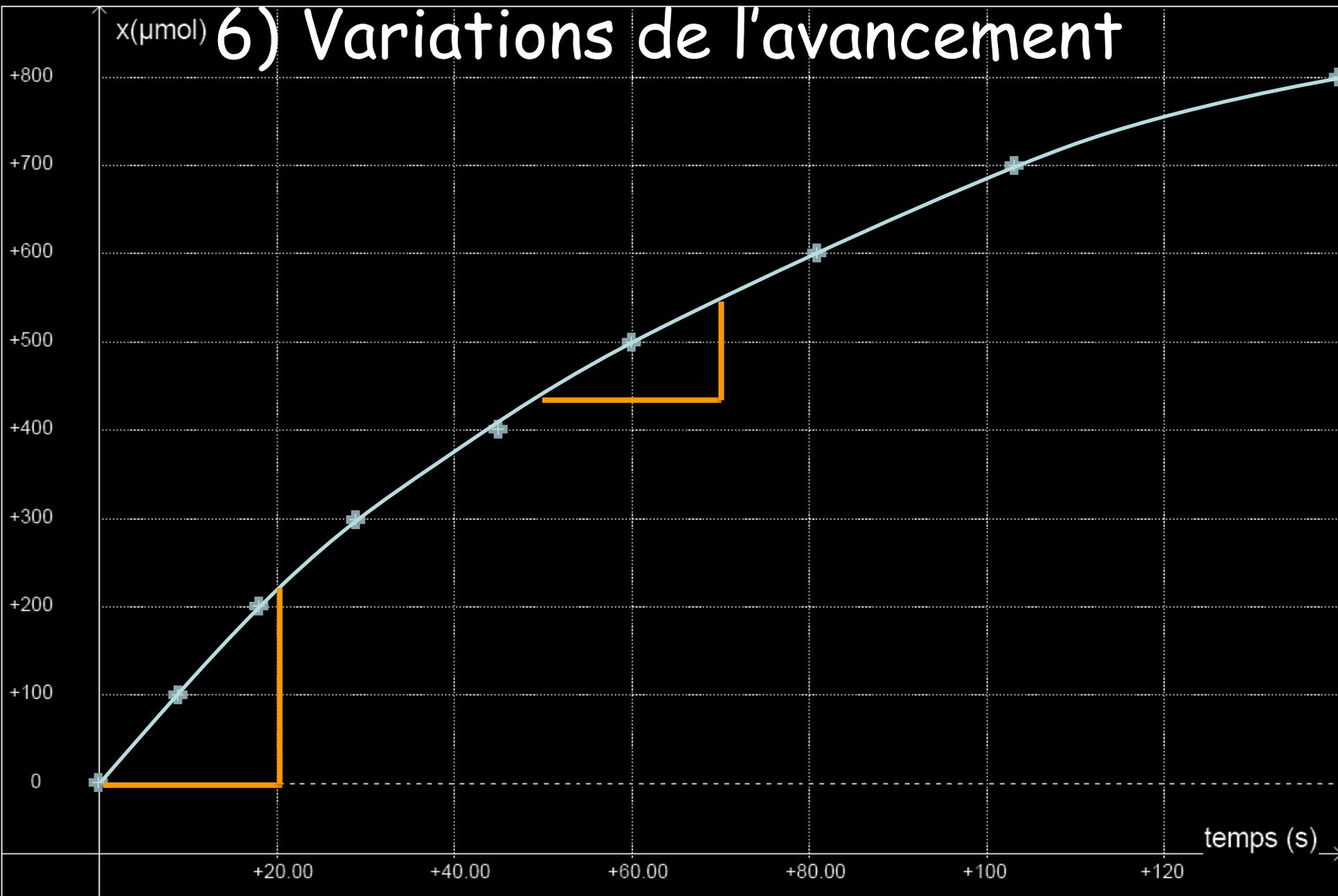
6) Variations de l'avancement



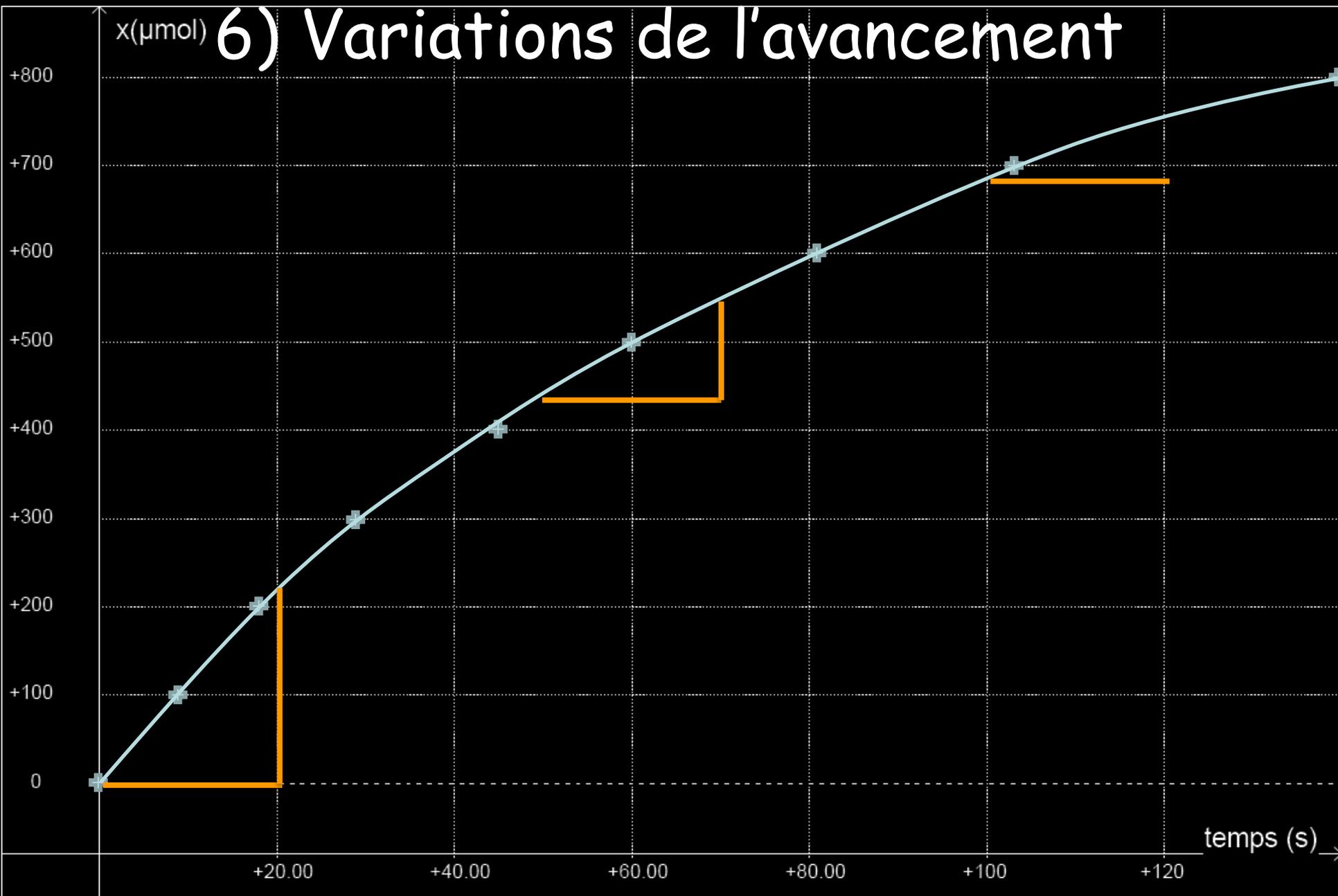
6) Variations de l'avancement



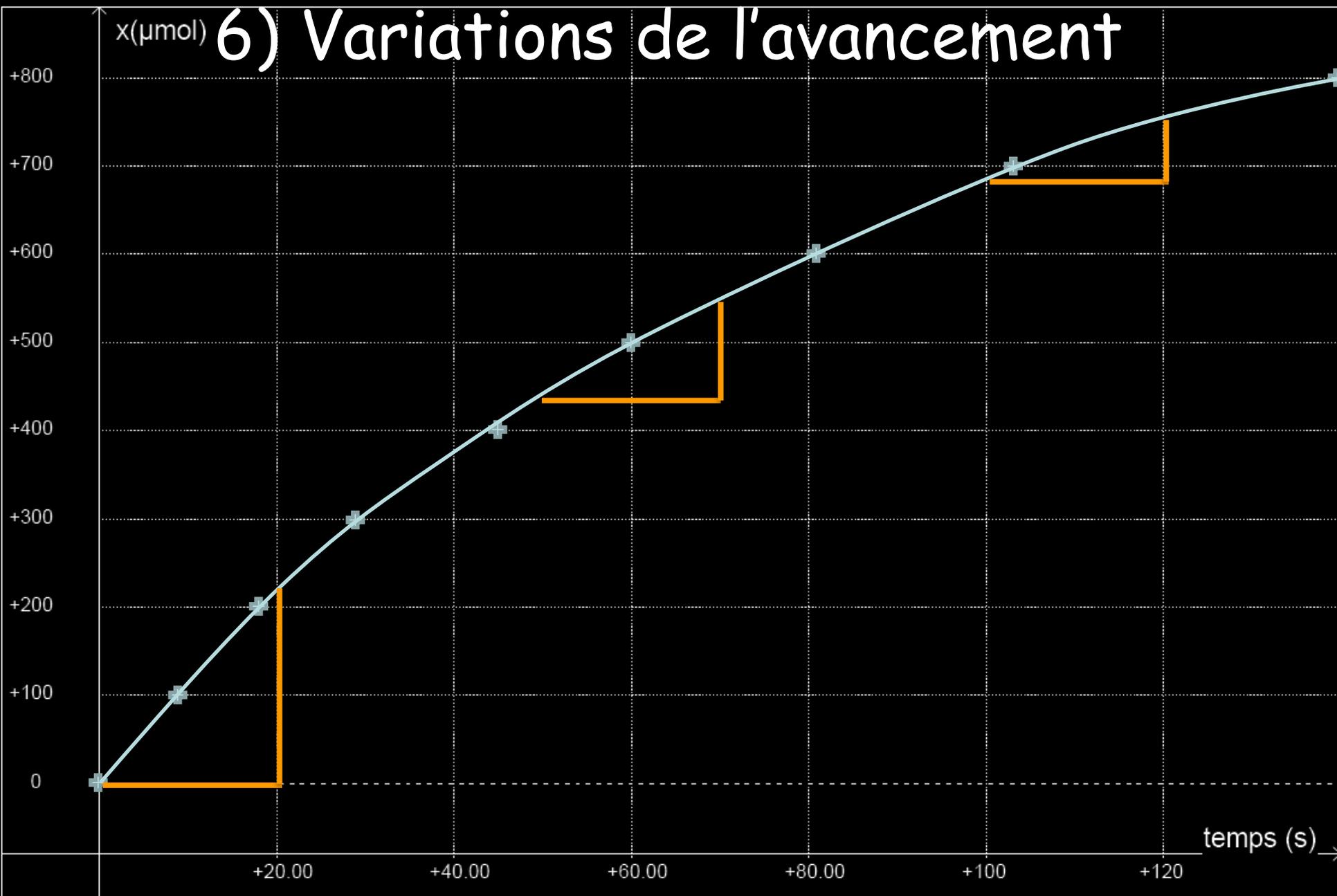
6) Variations de l'avancement



6) Variations de l'avancement



6) Variations de l'avancement



7) Variations de la vitesse

Pour une durée fixée, plus le temps passe et plus l'augmentation de l'avancement est faible

7) Variations de la vitesse

Pour une durée fixée, plus le temps passe et plus l'augmentation de l'avancement est faible

Donc le rythme de la transformation chimique diminue, la vitesse de la transformation diminue.

7) Variations de la vitesse

La vitesse est un taux de variation d'une grandeur par rapport au temps.

7) Variations de la vitesse

La vitesse est un taux de variation d'une grandeur par rapport au temps.

Le taux de variation de l'avancement diminue au cours du temps, donc la vitesse diminue.

8) Justification

8) Justification

Plus le temps passe, plus les réactifs sont consommés.

8) Justification

Plus le temps passe, plus les réactifs sont consommés.

Or, la concentration en réactifs est un facteur cinétique.

8) Justification

Plus le temps passe, plus les réactifs sont consommés.

Or, la concentration en réactifs est un facteur cinétique.

Donc si cette concentration diminue, la vitesse de la transformation diminue.

9) Définition de la vitesse

- La vitesse volumique de réaction est définie par :

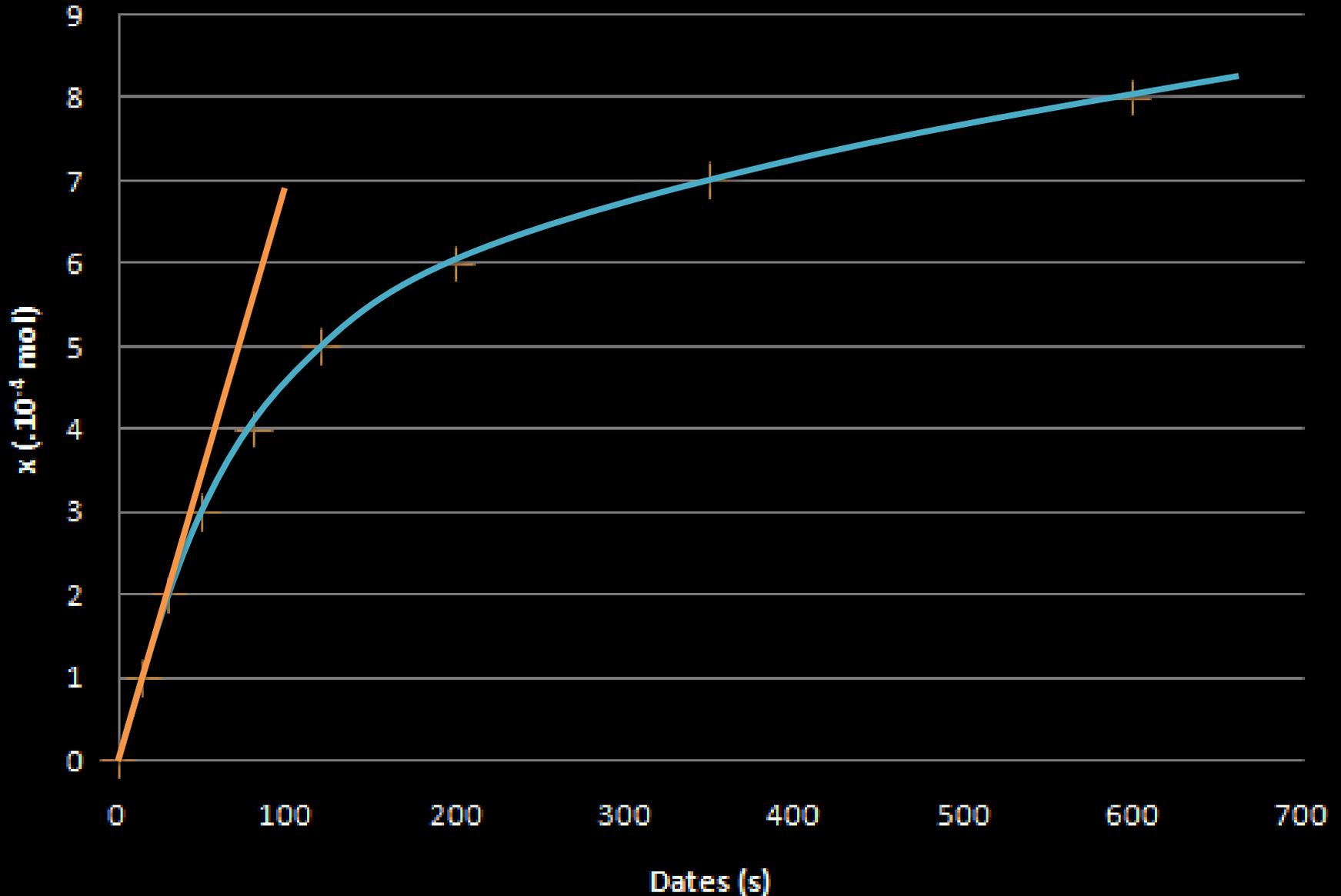
$$v = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \cdot \frac{dx}{dt}$$

9) Définition de la vitesse

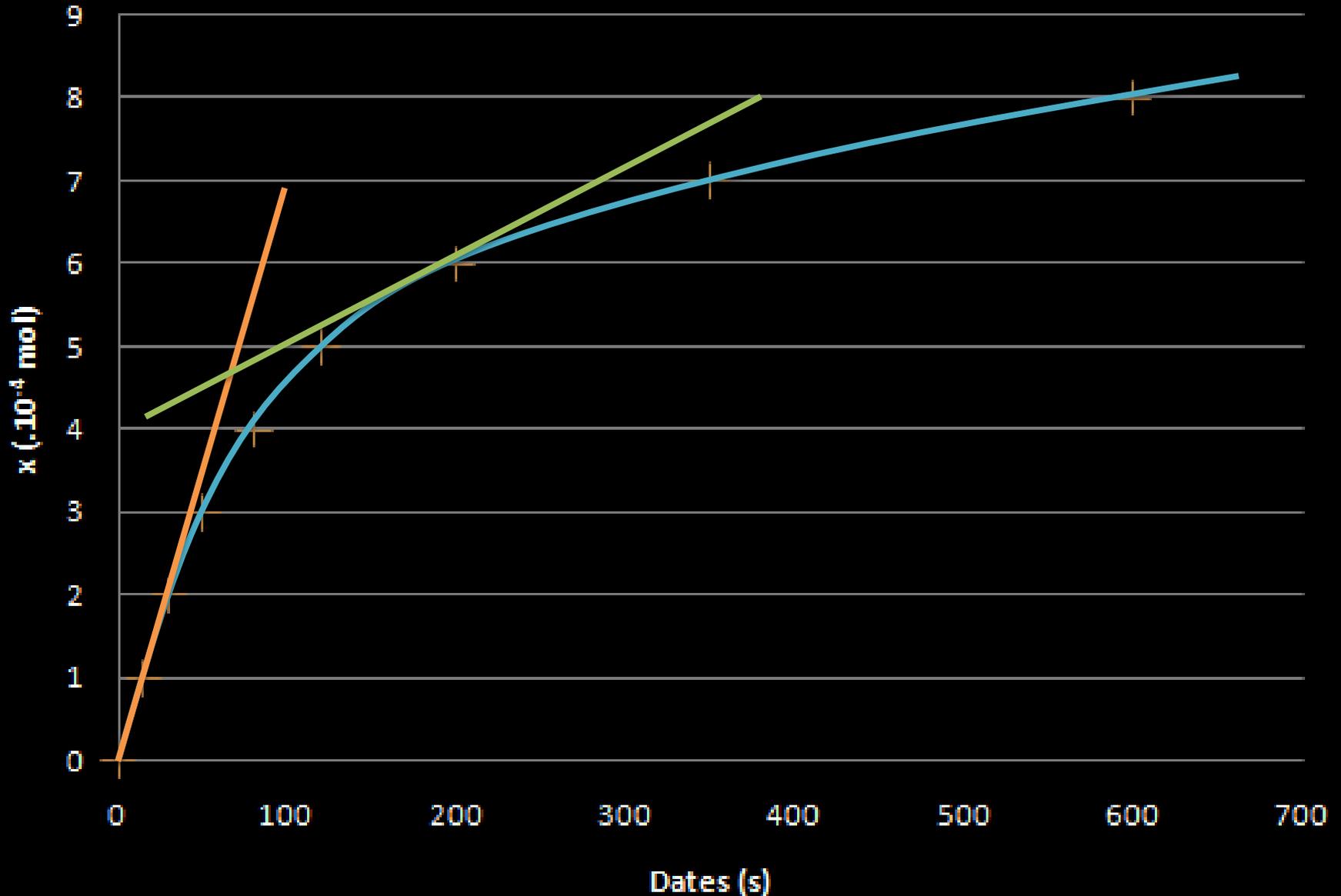
Remarque importante

Pour évaluer une vitesse, on utilise le coefficient directeur de la tangente au point étudié : plus il est élevé, plus la vitesse est grande. On peut ainsi comparer des vitesses sans effectuer de calcul.

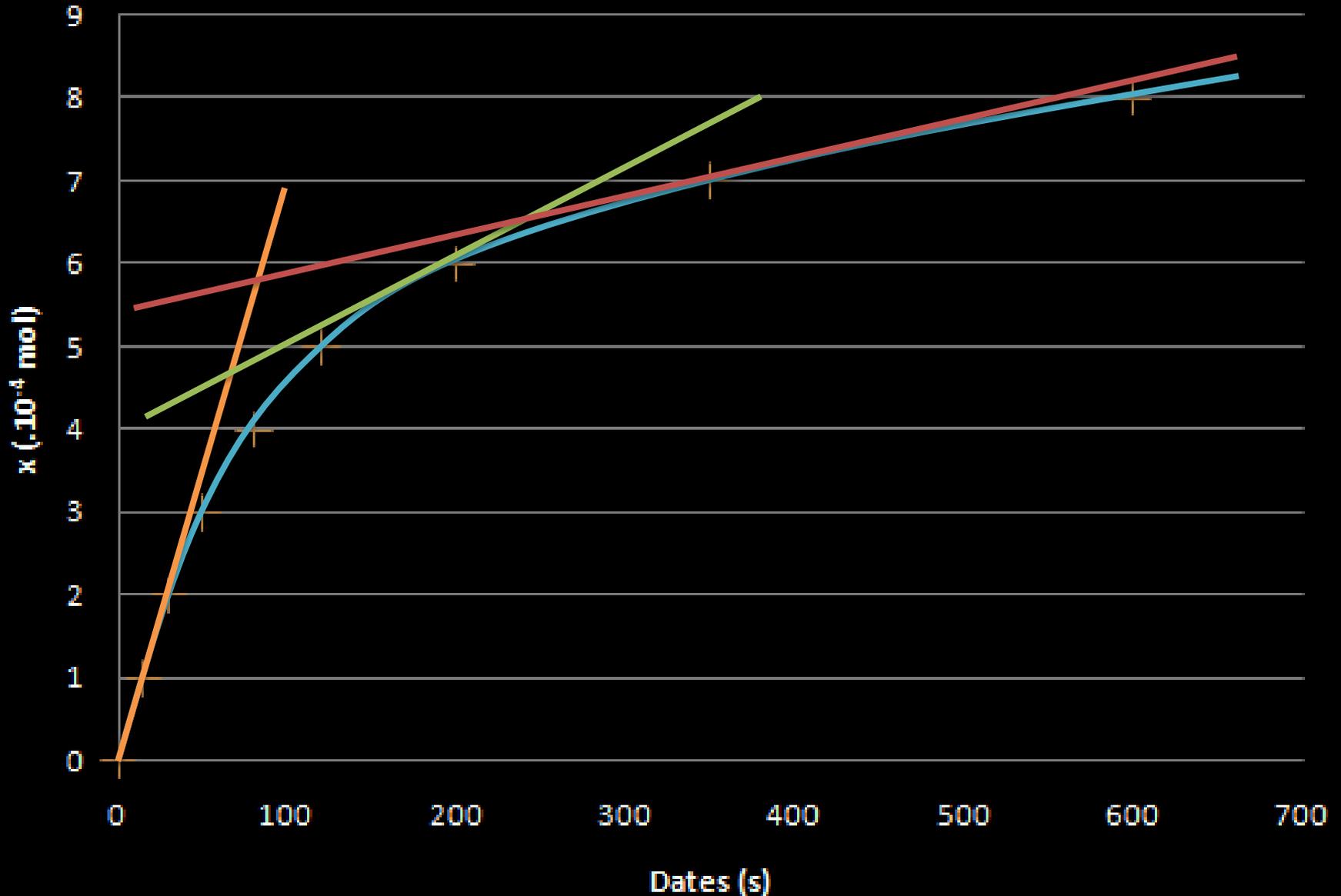
9) Définition de la vitesse



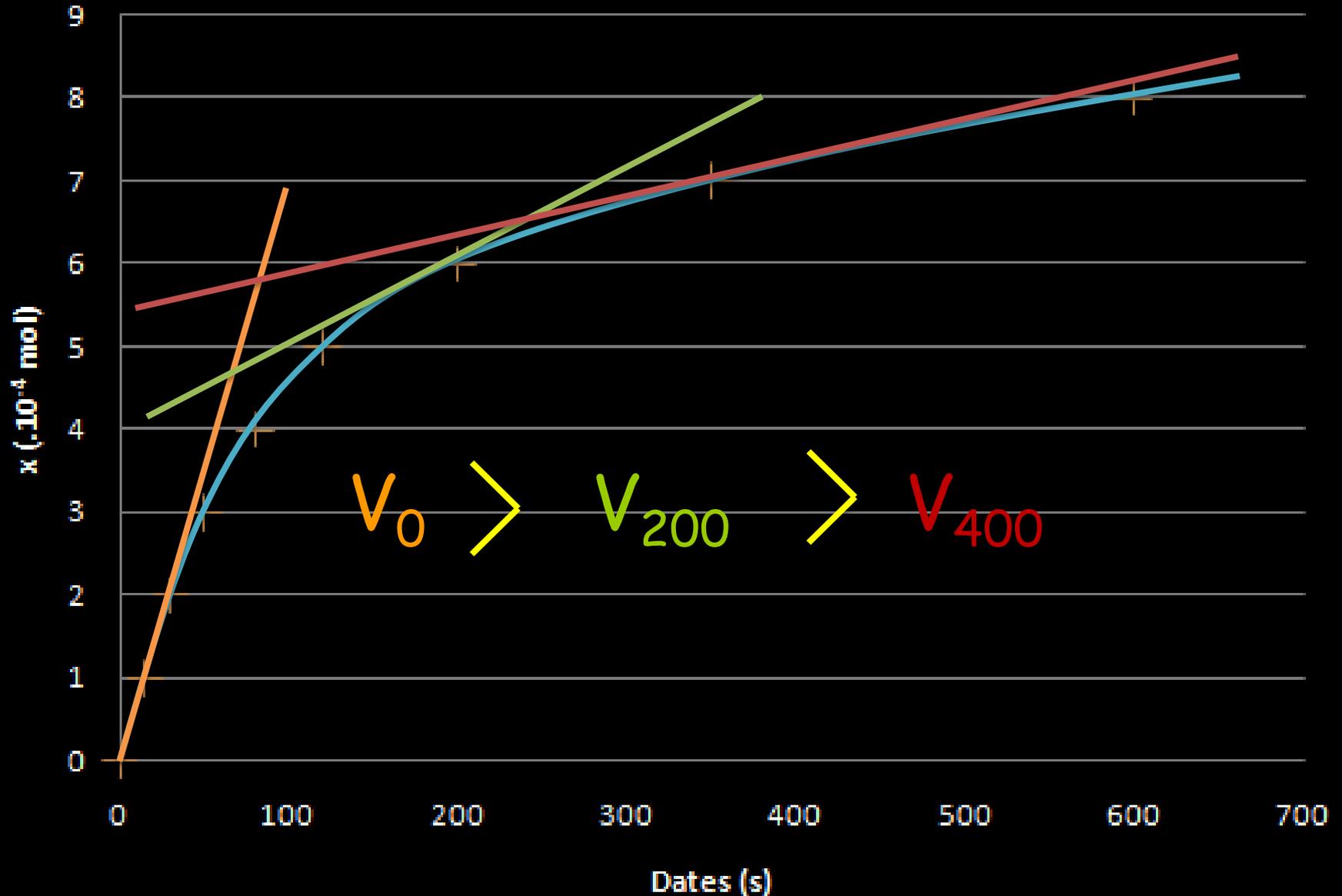
9) Définition de la vitesse



9) Définition de la vitesse



9) Définition de la vitesse



10) Temps de demi-réaction

Comme l'avancement maximal vaut $x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol,
le temps de demi-réaction est atteint lorsque
l'avancement atteint la valeur $\frac{1}{2} x_{\max} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol.

10) Temps de demi-réaction

$x(\mu\text{mol})$

+800

+700

+600

+500

+400

+300

+200

+100

0

Lecture graphique :

temps (s)

+20.00

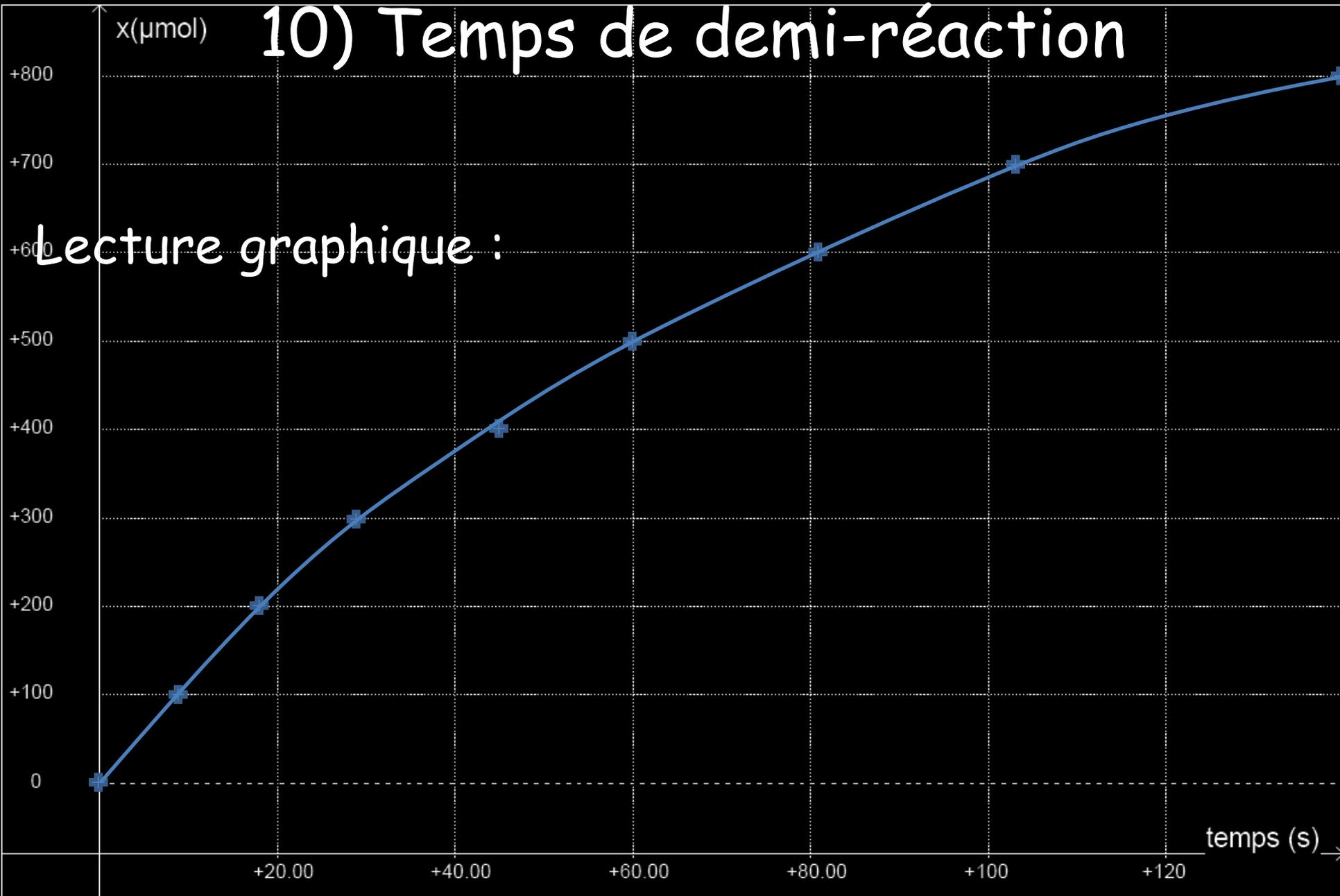
+40.00

+60.00

+80.00

+100

+120



10) Temps de demi-réaction

$x(\mu\text{mol})$

+800

+700

+600

+500

+400

+300

+200

+100

0

Lecture graphique :

temps (s)

+20.00

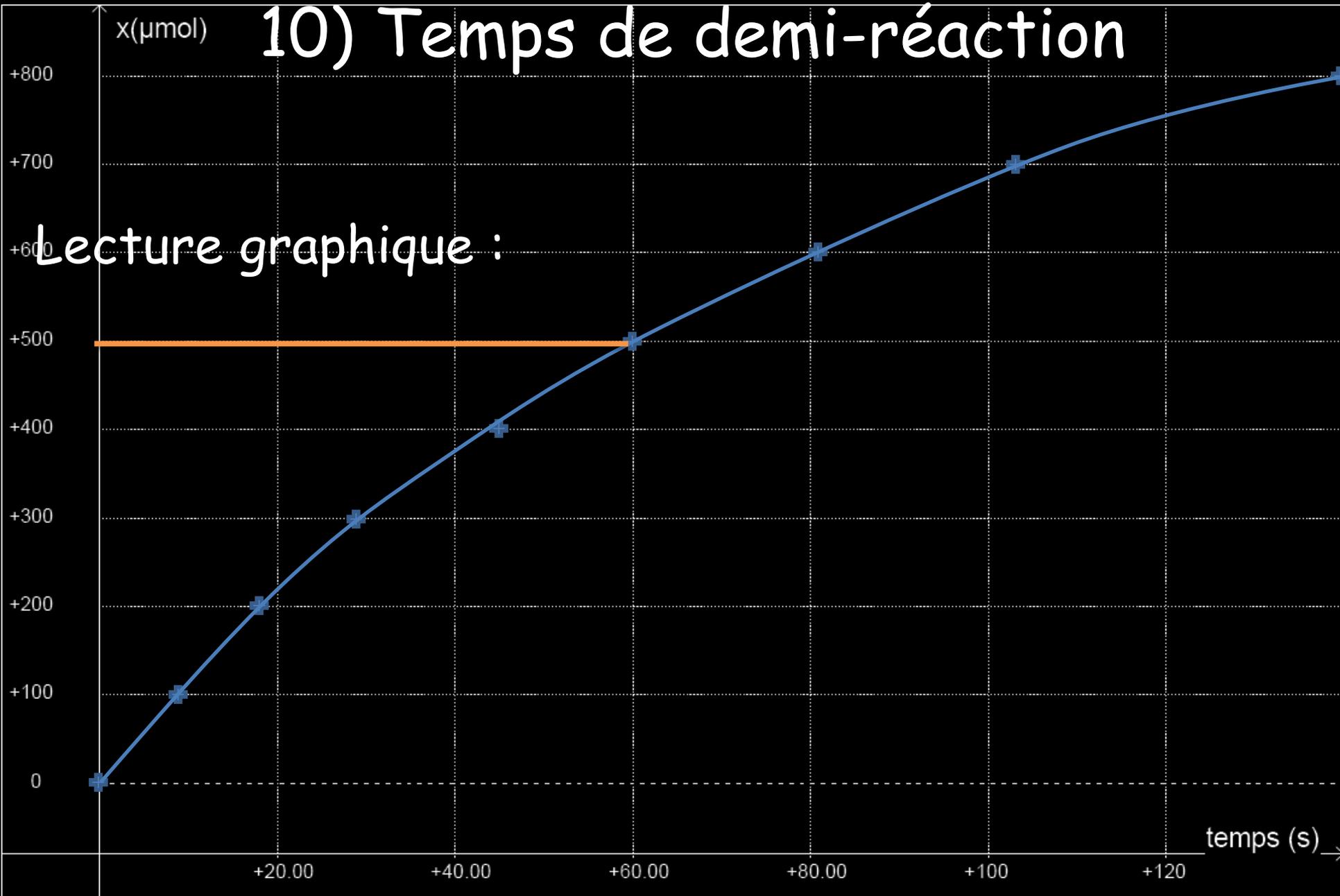
+40.00

+60.00

+80.00

+100

+120



10) Temps de demi-réaction

$x(\mu\text{mol})$

+800

+700

+600

+500

+400

+300

+200

+100

0

Lecture graphique :

temps (s)

+20.00

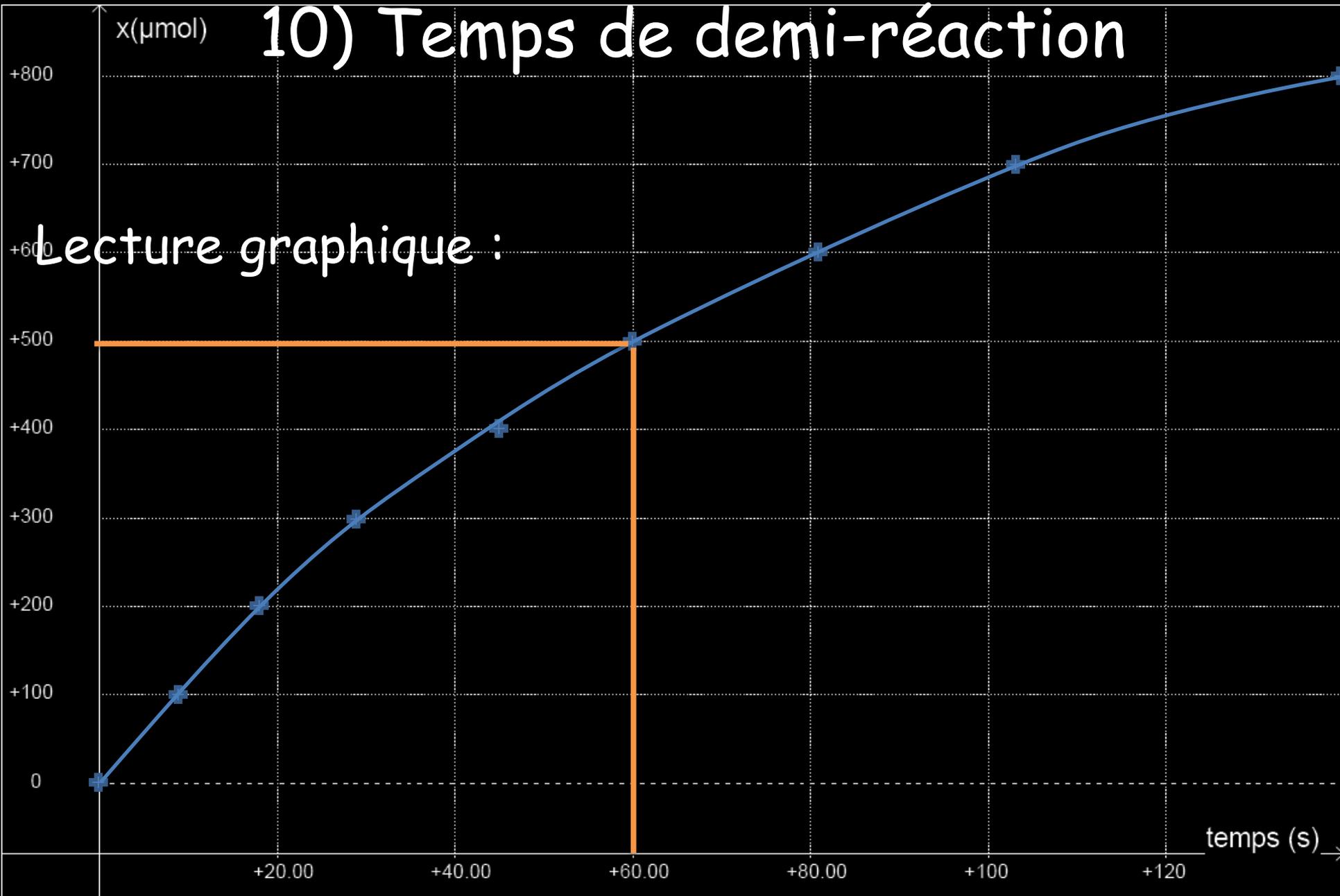
+40.00

+60.00

+80.00

+100

+120



10) Temps de demi-réaction

x(μmol)

+800

+700

+600

+500

+400

+300

+200

+100

0

Lecture graphique :



$t_{1/2} \approx 60 \text{ s}$

temps (s)

11) Facteurs cinétiques

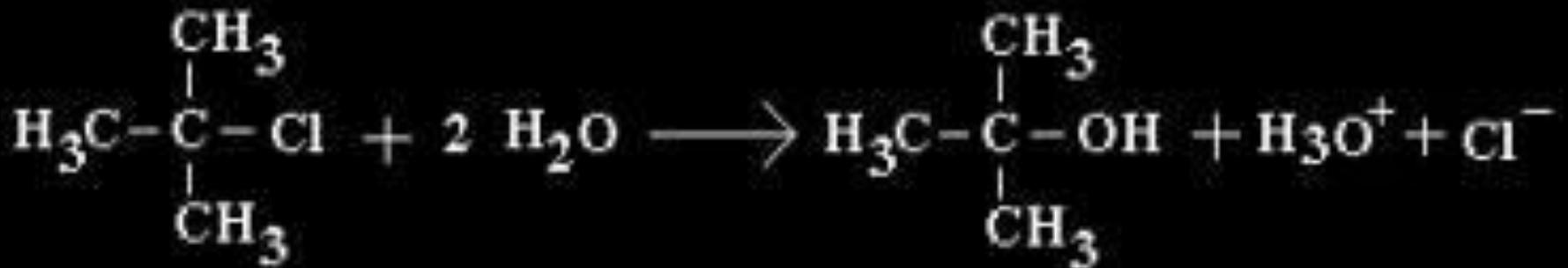
Pour diminuer le temps de demi-réaction, il faut accélérer la réaction : on peut augmenter les concentrations des réactifs ou augmenter la température.

III) Comment suivre
l'évolution d'une
transformation par des
mesures physiques ?

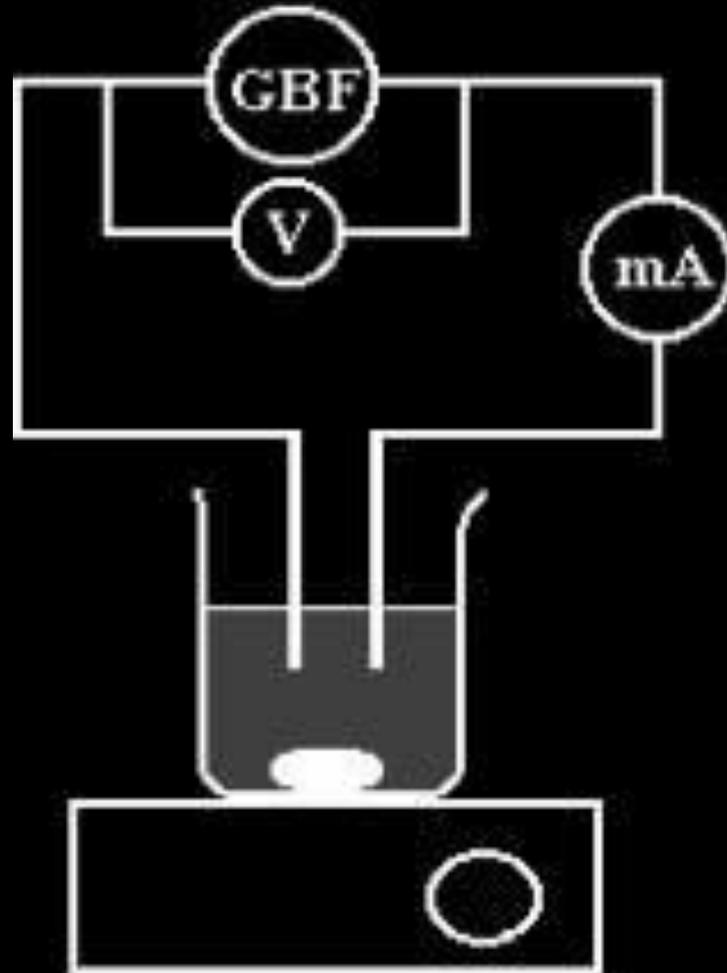
1) Par conductimétrie

1) Par conductimétrie

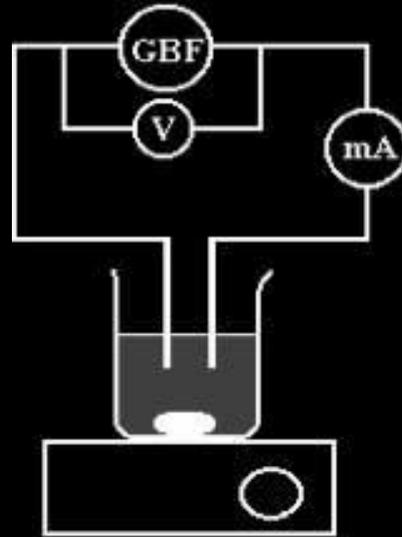
On étudie l'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane. La réaction donne du 2-méthylpropan-2-ol et de l'acide chlorhydrique



1) Par conductimétrie



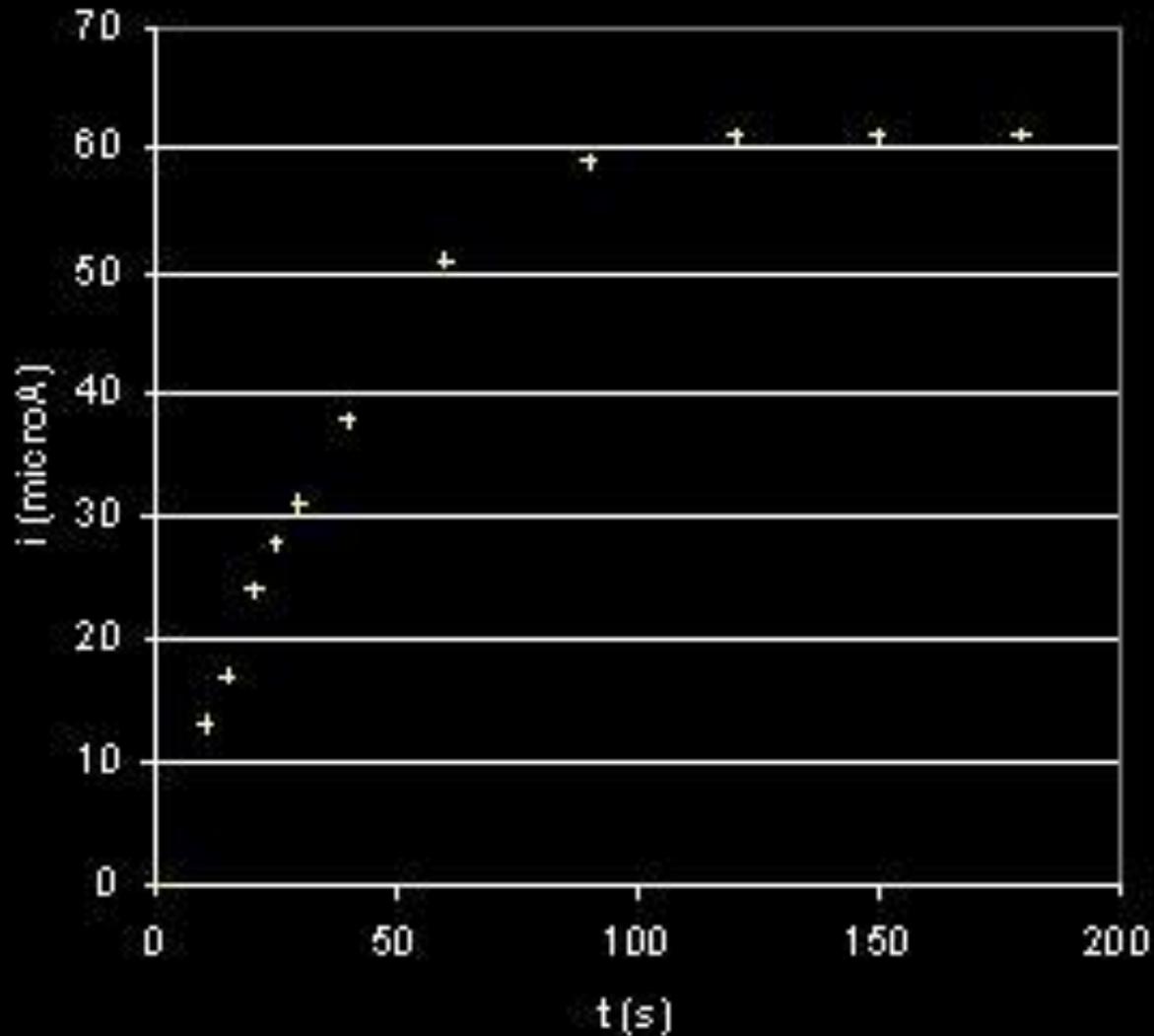
1) Par conductimétrie



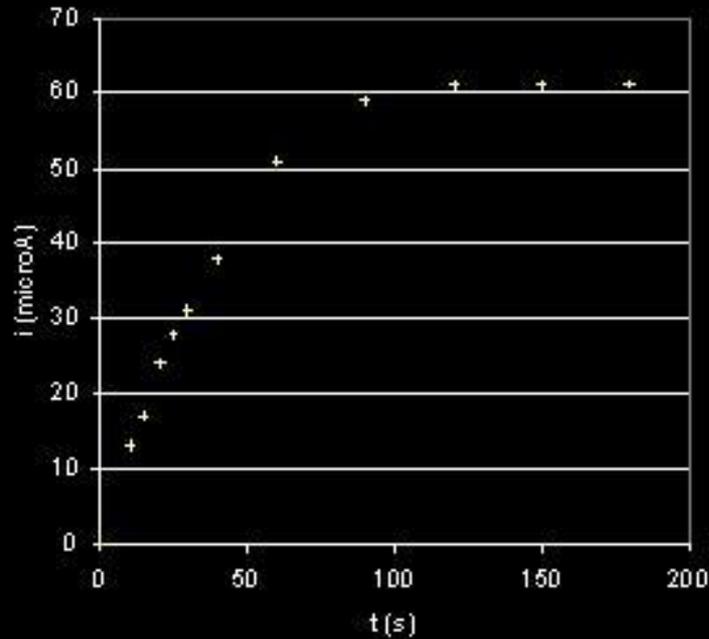
Utiliser un GBF (fréquence de l'ordre de 1 kHz) fournissant une tension sinusoïdale d'amplitude voisine de 1 V, un voltmètre pour contrôler la stabilité de cette dernière, un milliampèremètre pour la mesure de (l'amplitude de) l'intensité.

La conductance est alors égale à l'intensité du courant.

1) Par conductimétrie

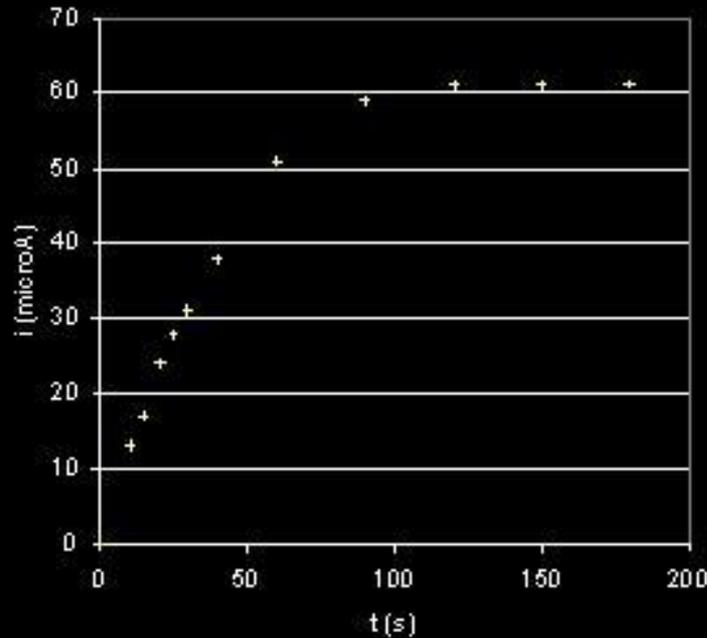


1) Par conductimétrie



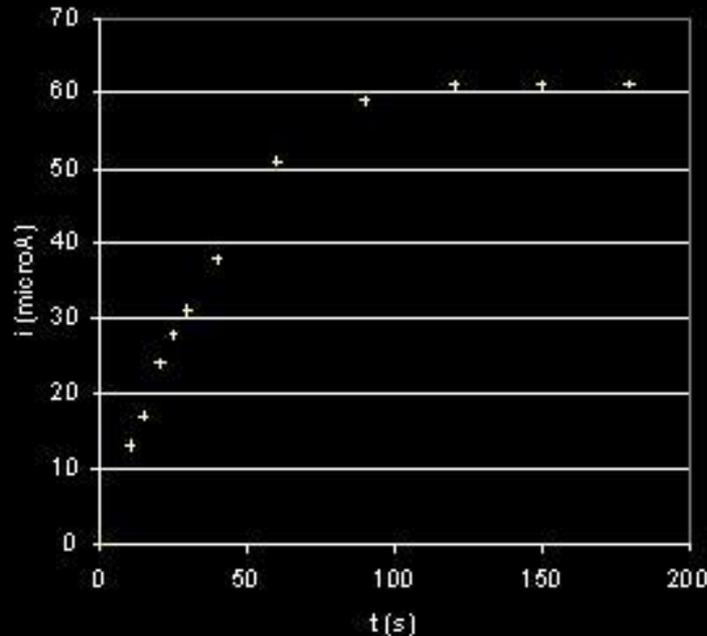
Observations :

1) Par conductimétrie



L'intensité augmente jusqu'à un maximum constant. Les ions sont produits jusqu'à ce que les réactifs aient réagi en totalité.

1) Par conductimétrie



Question :

Pouvez-vous relier facilement l'intensité du courant à l'avancement de la réaction ?
Quelle serait l'allure de la courbe représentant $x(t)$?

1) Par conductimétrie

Le tableau d'avancement pour l'hydrolyse est :

Bilan en mol	$t\text{BuCl}$	$+ 2 \text{H}_2\text{O}$	$= t\text{BuOH}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+$	$+ \text{Cl}^-$
État initial (mol)	n	excès	0	≈ 0	0
État à l'instant t (mol)	$n - x$	excès	x	x	x
État final à $t = \infty$ $x = x_{\text{max}}$ (mol)	$n - x_{\text{max}}$ ≈ 0	excès	$x_{\text{max}} = n$	$x_{\text{max}} = n$	$x_{\text{max}} = n$

1) Par conductimétrie

Le tableau d'avancement pour l'hydrolyse est :

Bilan en mol	$t\text{BuCl} + 2 \text{H}_2\text{O} = t\text{BuOH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$				
État initial (mol)	n	excès	0	≈ 0	0
État à l'instant t (mol)	$n - x$	excès	x	x	x
État final à $t = \infty$ $x = x_{\text{max}}$ (mol)	$n - x_{\text{max}}$ ≈ 0	excès	$x_{\text{max}} = n$	$x_{\text{max}} = n$	$x_{\text{max}} = n$

1) Par conductimétrie

Le tableau d'avancement pour l'hydrolyse est :

Bilan en mol	tBuCl	+ 2 H ₂ O	= tBuOH	+ H ₃ O ⁺	+ Cl ⁻
État initial (mol)	n	excès	0	≈ 0	0
État à l'instant t (mol)	n - x	excès	x	x	x

Donc connaître la quantité de matière en ions oxonium ou en ions chlorure, c'est connaître l'avancement.

1) Par conductimétrie

Le tableau d'avancement pour l'hydrolyse est :

Bilan en mol	tBuCl	+ 2 H ₂ O	= tBuOH	+ H ₃ O ⁺	+ Cl ⁻
État initial (mol)	n	excès	0	≈ 0	0
État à l'instant t (mol)	n - x	excès	x	x	x

Or, la conductivité est donnée par :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+].\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + [\text{Cl}^-].\lambda_{\text{Cl}^-} = (x/V).\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + (x/V).\lambda_{\text{Cl}^-}$$

$$\sigma = (x/V).(\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}).$$

1) Par conductimétrie

Le tableau d'avancement pour l'hydrolyse est :

Bilan en mol	tBuCl	+ 2 H ₂ O	= tBuOH	+ H ₃ O ⁺	+ Cl ⁻
État initial (mol)	n	excès	0	≈ 0	0
État à l'instant t (mol)	n - x	excès	x	x	x

Donc l'avancement est donné par : $x = (V \cdot \sigma) / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})$.

1) Par conductimétrie

Dernier point : on a mesuré i et non σ , comment calculer σ à partir de i ?

1) Par conductimétrie

Dernier point : on a mesuré i et non σ , comment calculer σ à partir de i ?

Sachant que l'on connaît la distance entre les plaques l (qui vaut 1 cm) et la surface S (1 cm^2), $\sigma = G.l/S = (i/U).l/S$.

1) Par conductimétrie

Dernier point : on a mesuré i et non σ , comment calculer σ à partir de i ?

Sachant que l'on connaît la distance entre les plaques l (qui vaut 1 cm) et la surface S (1 cm^2), $\sigma = G.l/S = (i/U).l/S$.

En introduisant cette expression dans celle de l'avancement,

$$x = (V.\sigma) / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \text{ soit}$$

1) Par conductimétrie

Dernier point : on a mesuré i et non σ , comment calculer σ à partir de i ?

Sachant que l'on connaît la distance entre les plaques l (qui vaut 1 cm) et la surface S (1 cm²), $\sigma = G.l/S = (i/U).l/S$.

En introduisant cette expression dans celle de l'avancement,

$x = (V.\sigma)/(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})$ soit

$$x = \sigma \cdot \frac{V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}} = \frac{i}{U} \cdot \frac{l}{S} \cdot \frac{V}{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}} = i \cdot \frac{l.V}{U.S.(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-})}$$

1) Par conductimétrie

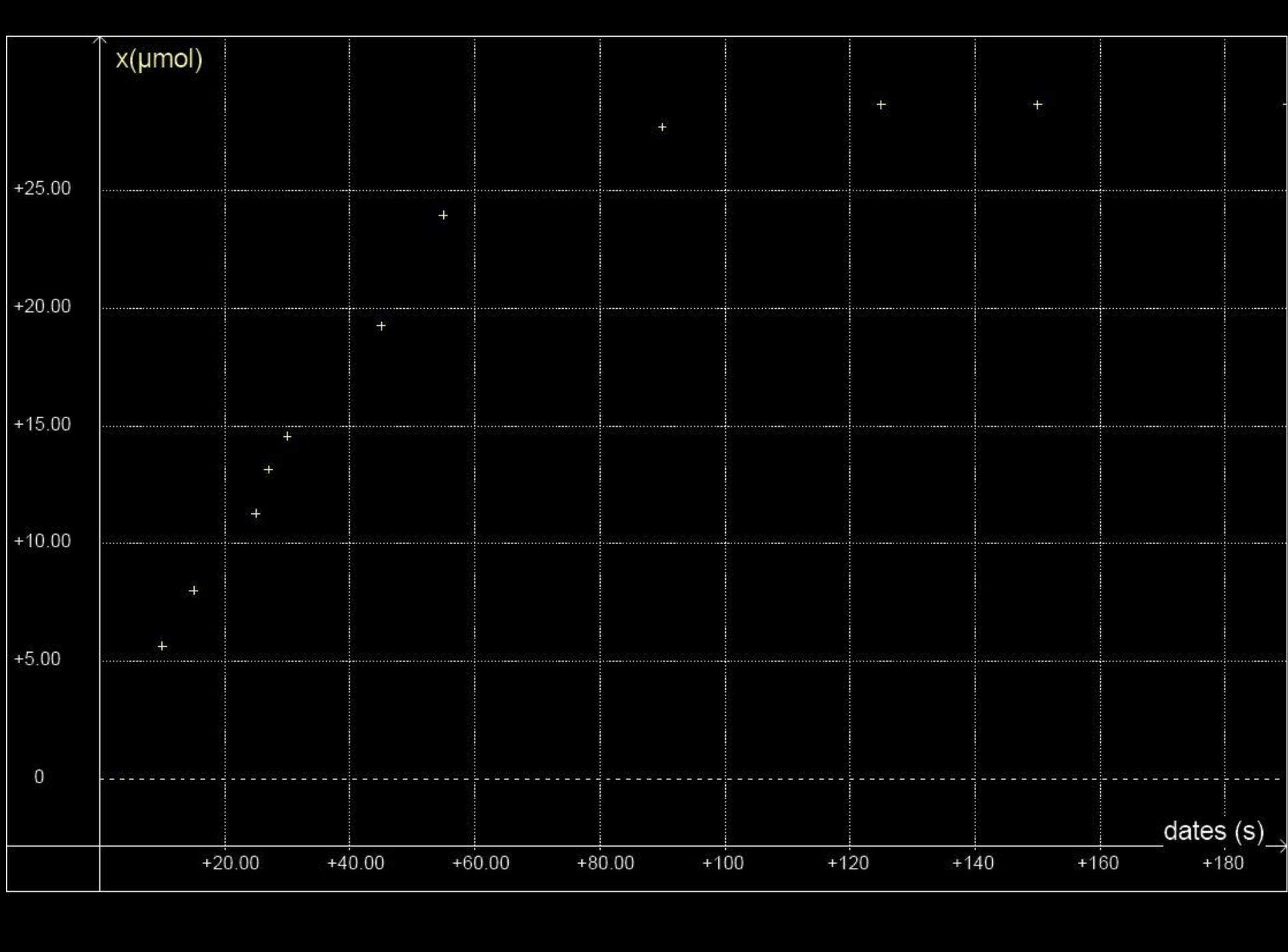
En remplaçant les constantes par leurs valeurs,

1) Par conductimétrie

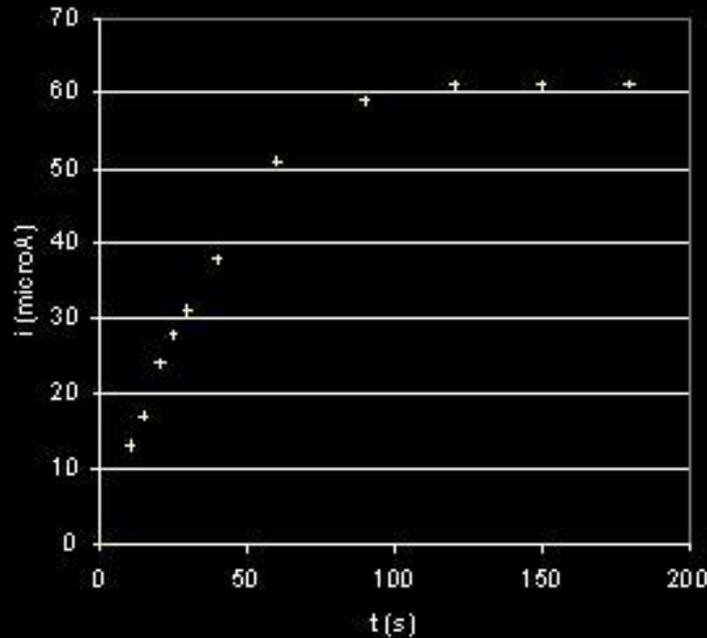
En remplaçant les constantes par leurs valeurs,

$$x = i \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 200 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot (35 \cdot 10^{-3} + 7,6 \cdot 10^{-3})}$$

$$\text{Soit } x = 0,47 \cdot i$$



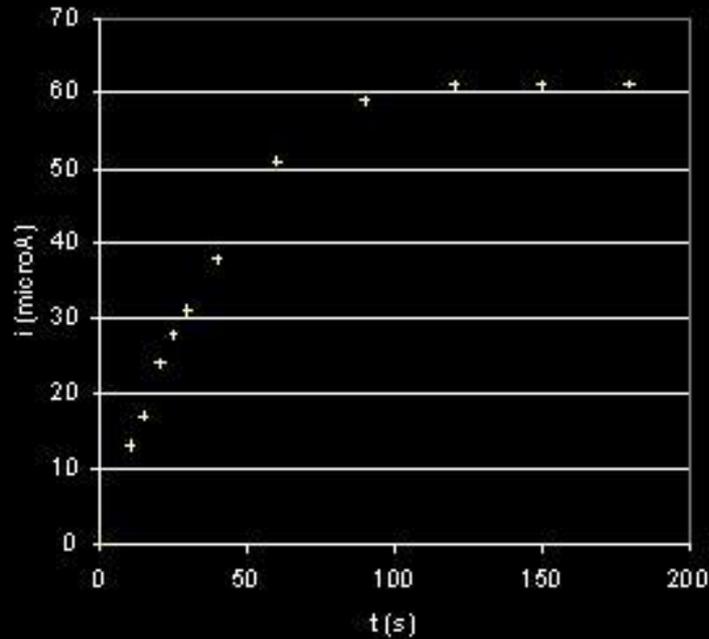
1) Par conductimétrie



Conclusion 1 : La vitesse volumique de réaction est définie par :

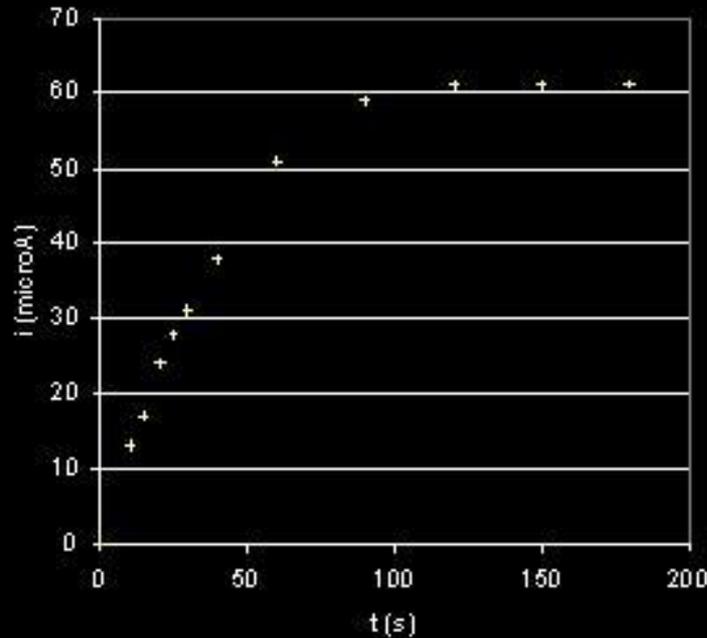
$$v = \frac{1}{V_{\text{solution}}} \cdot \frac{dx}{dt}$$

1) Par conductimétrie



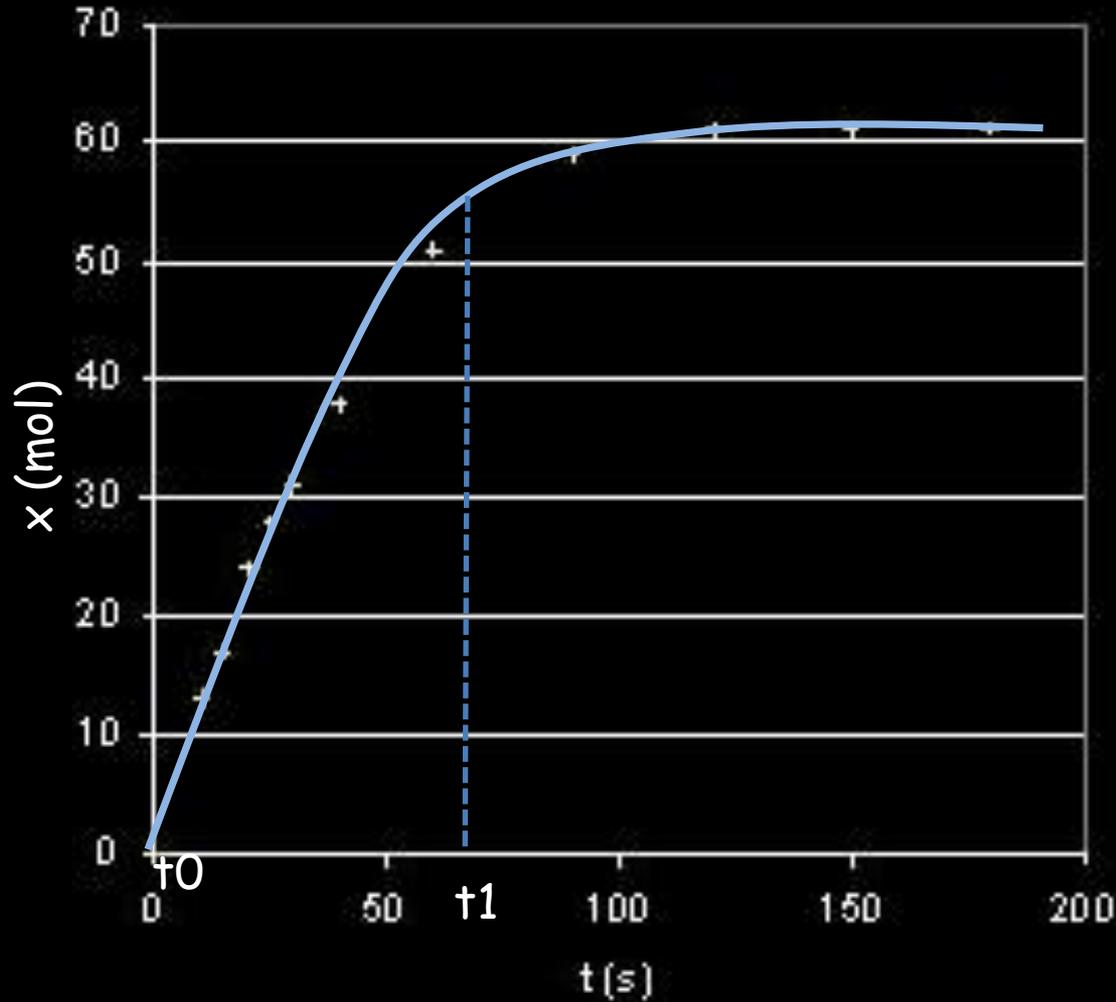
Conclusion 2 :

1) Par conductimétrie

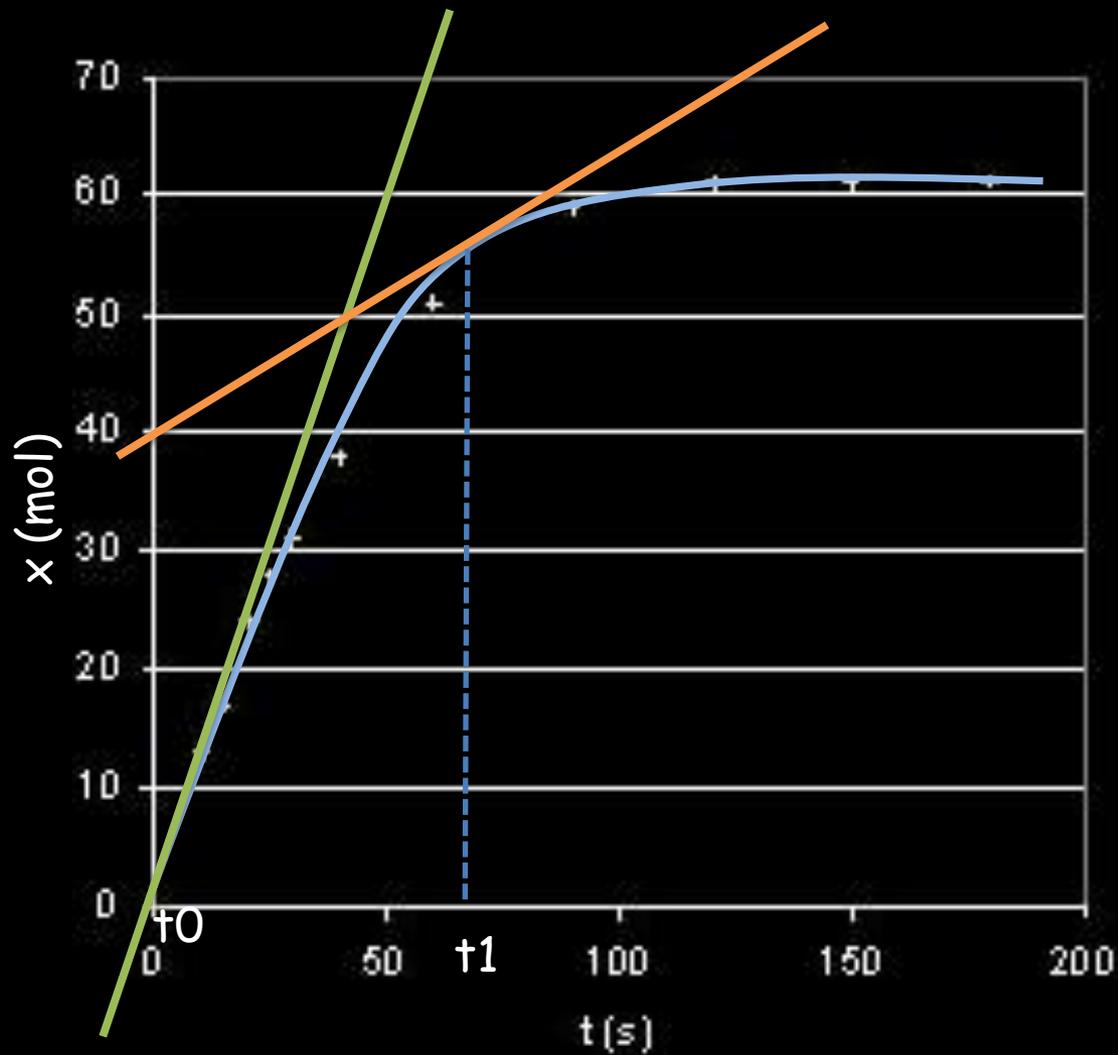


Pour évaluer une vitesse, on utilise le coefficient directeur de la tangente au point étudié : plus il est élevé, plus la vitesse est grande. On peut ainsi comparer des vitesses sans effectuer de calcul.

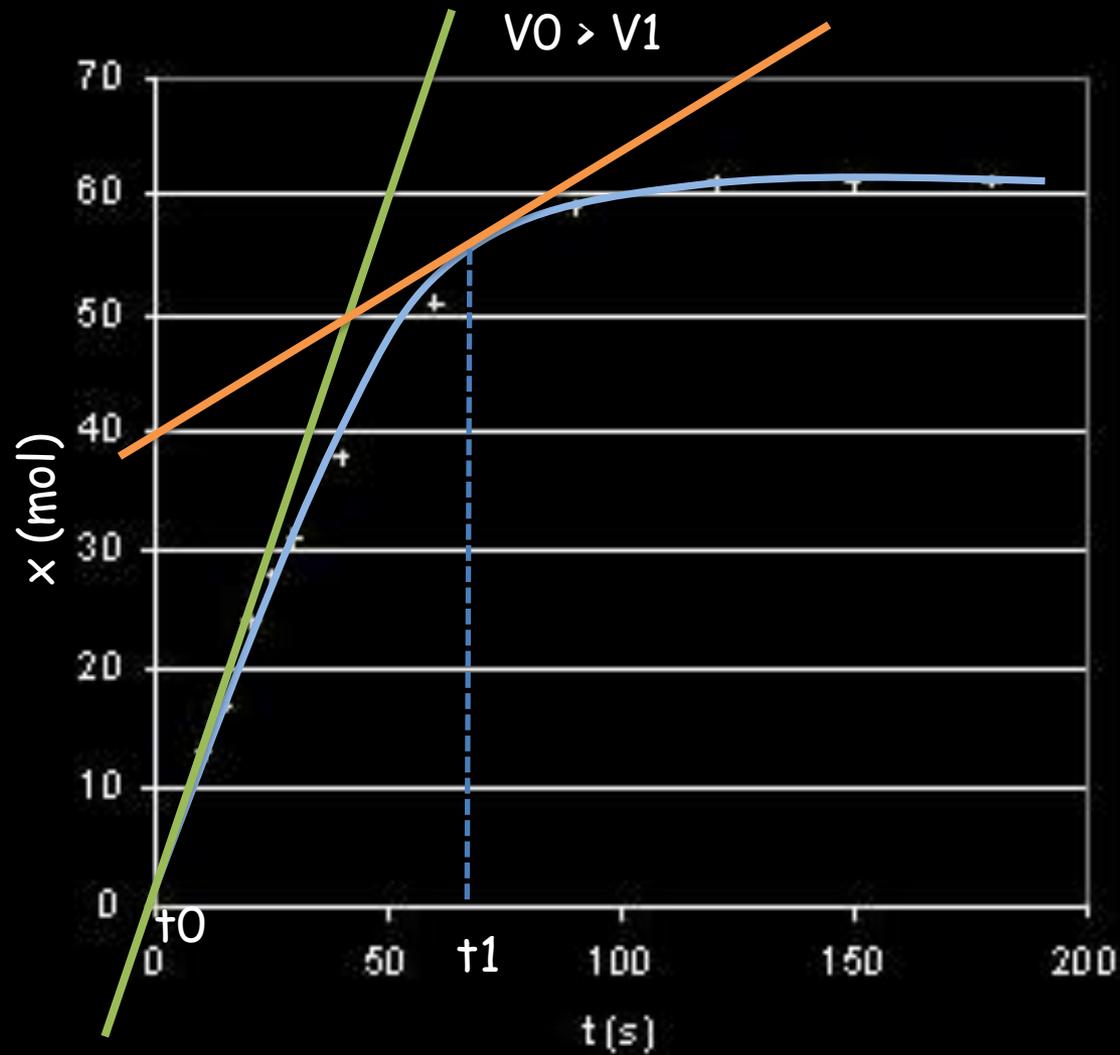
1) Par conductimétrie



1) Par conductimétrie



1) Par conductimétrie



2) Par mesure d'absorbance

2) Par mesure d'absorbance



Site culturesciences de l'ens

Expérience de la bouteille bleue : bleu de méthylène réduit par le glucose puis régénéré par le dioxygène dissous lors de l'agitation.

2) Par mesure d'absorbance

Pour suivre l'évolution de la décoloration, il faut mesurer l'avancement x .

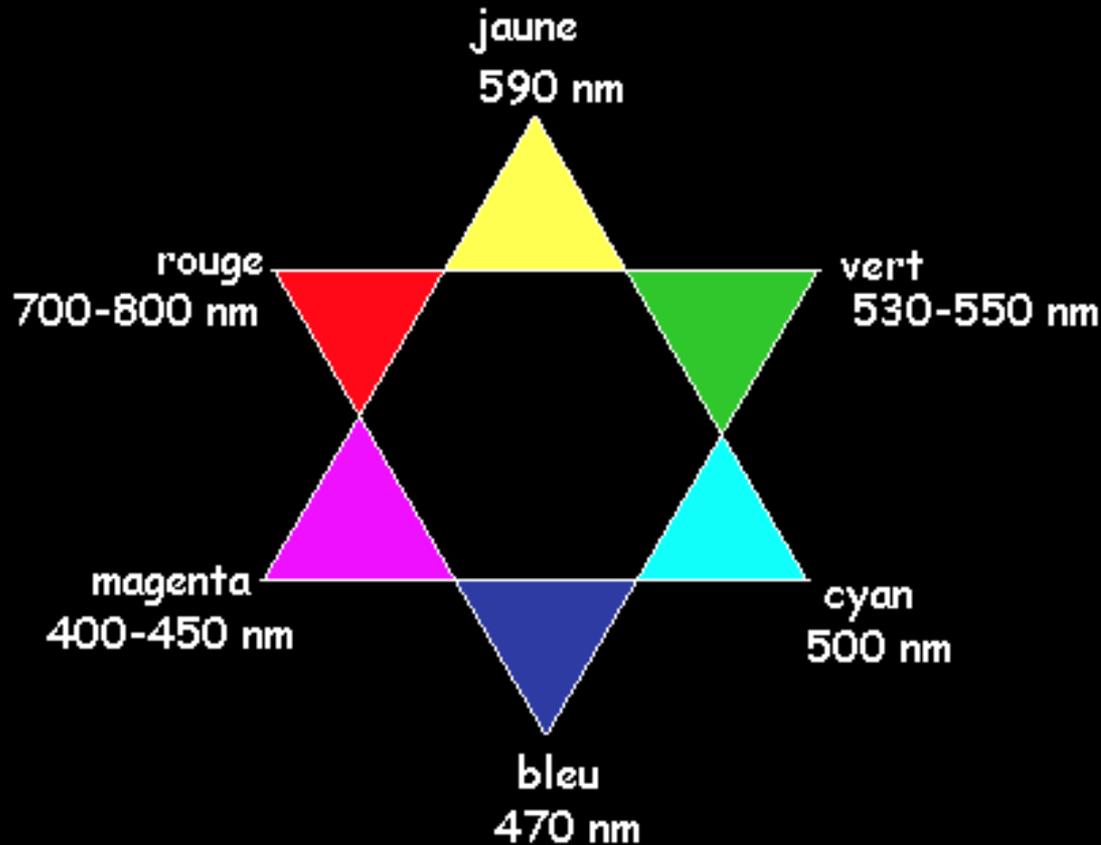
Comment pourrait-on procéder ?

2) Par mesure d'absorbance



Une substance qui absorbe une couleur paraît à notre œil de la couleur complémentaire

2) Par mesure d'absorbance



Une substance qui absorbe une couleur paraît à notre œil de la couleur complémentaire

2) Par mesure d'absorbance

- Capacité d'une solution à absorber une couleur : absorbance notée A .
- Définition simple (non exigible) :

$$\frac{\text{Intensité lumineuse incidente } I_0}{\text{Intensité lumineuse transmise } I}$$

- Définition complète (non exigible) :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

2) Par mesure d'absorbance

- Comment mesurer une absorbance ?

2) Par mesure d'absorbance

- Comment mesurer une absorbance ?
 - Sélectionner une longueur d'onde
 - Fixer l'intensité incidente
 - Mesurer l'intensité transmise
 - Effectuer l'opération mathématique

2) Par mesure d'absorbance

– Comment sélectionner une longueur d'onde ?

2) Par mesure d'absorbance

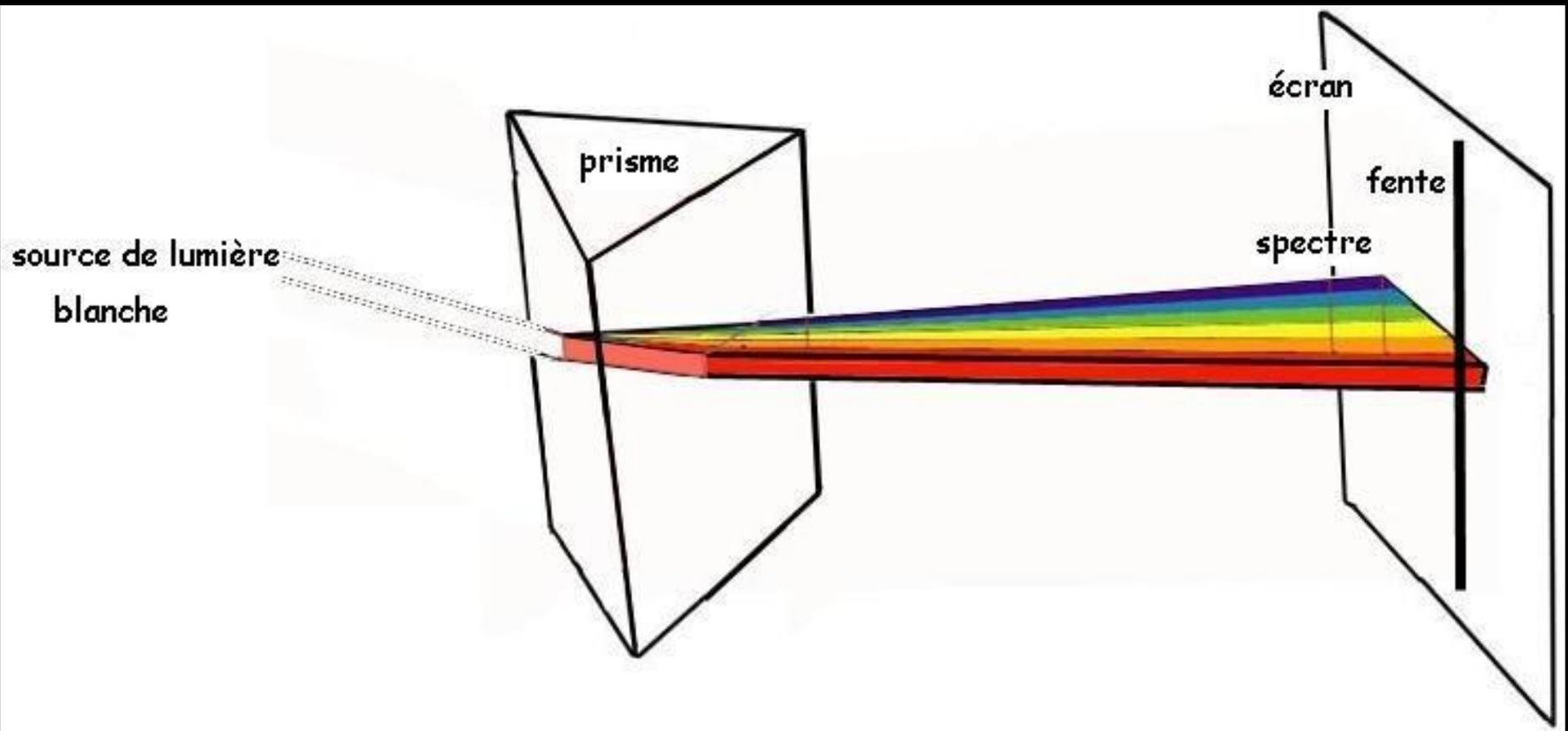
– Comment sélectionner une longueur d'onde ?

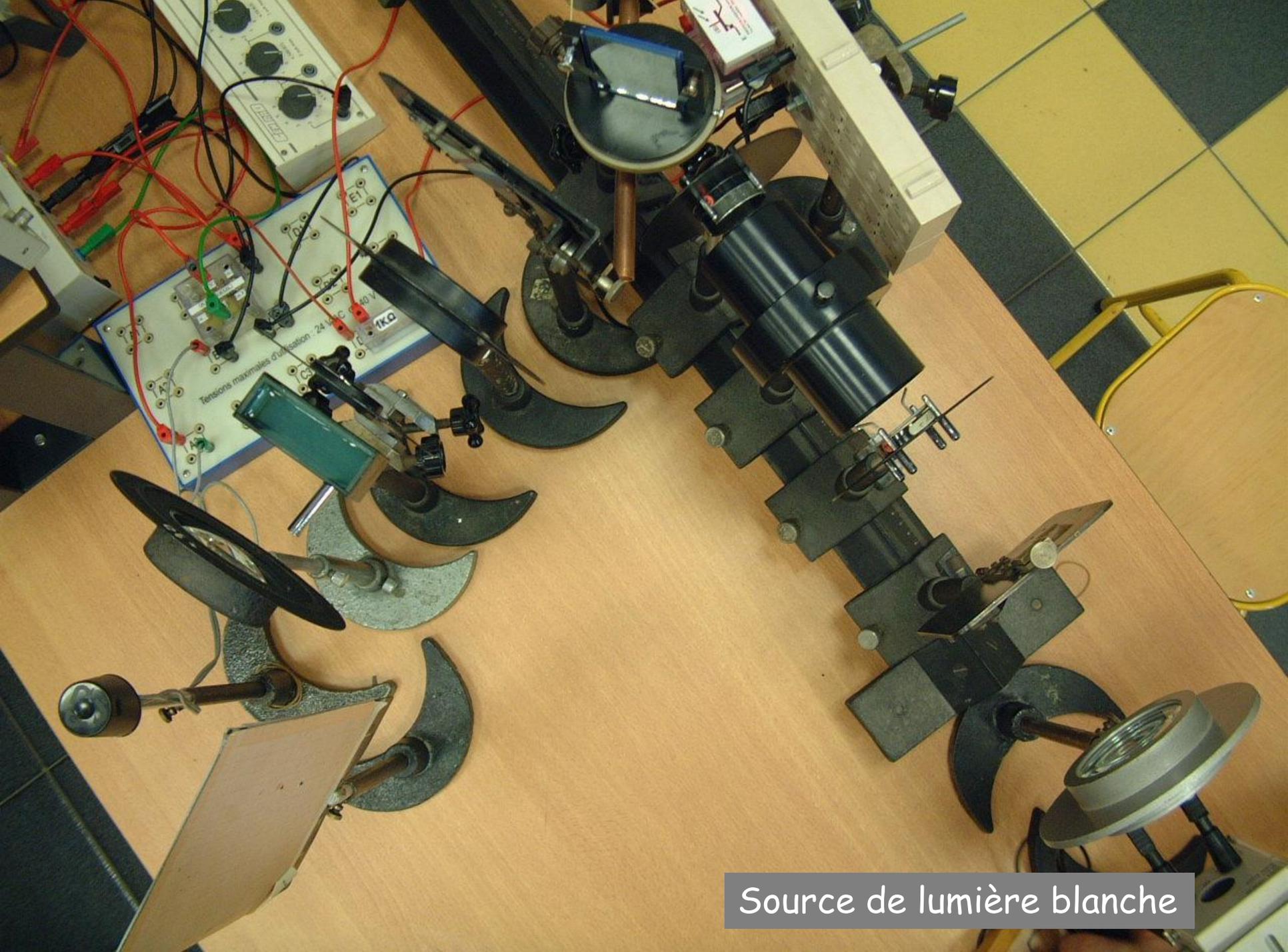
Grâce à de la lumière blanche et à un système dispersif : prisme ou réseau.

Ou : grâce à une série de lampes colorées, mais ce système est moins précis.

2) Par mesure d'absorbance

– Comment choisir une longueur d'onde ?

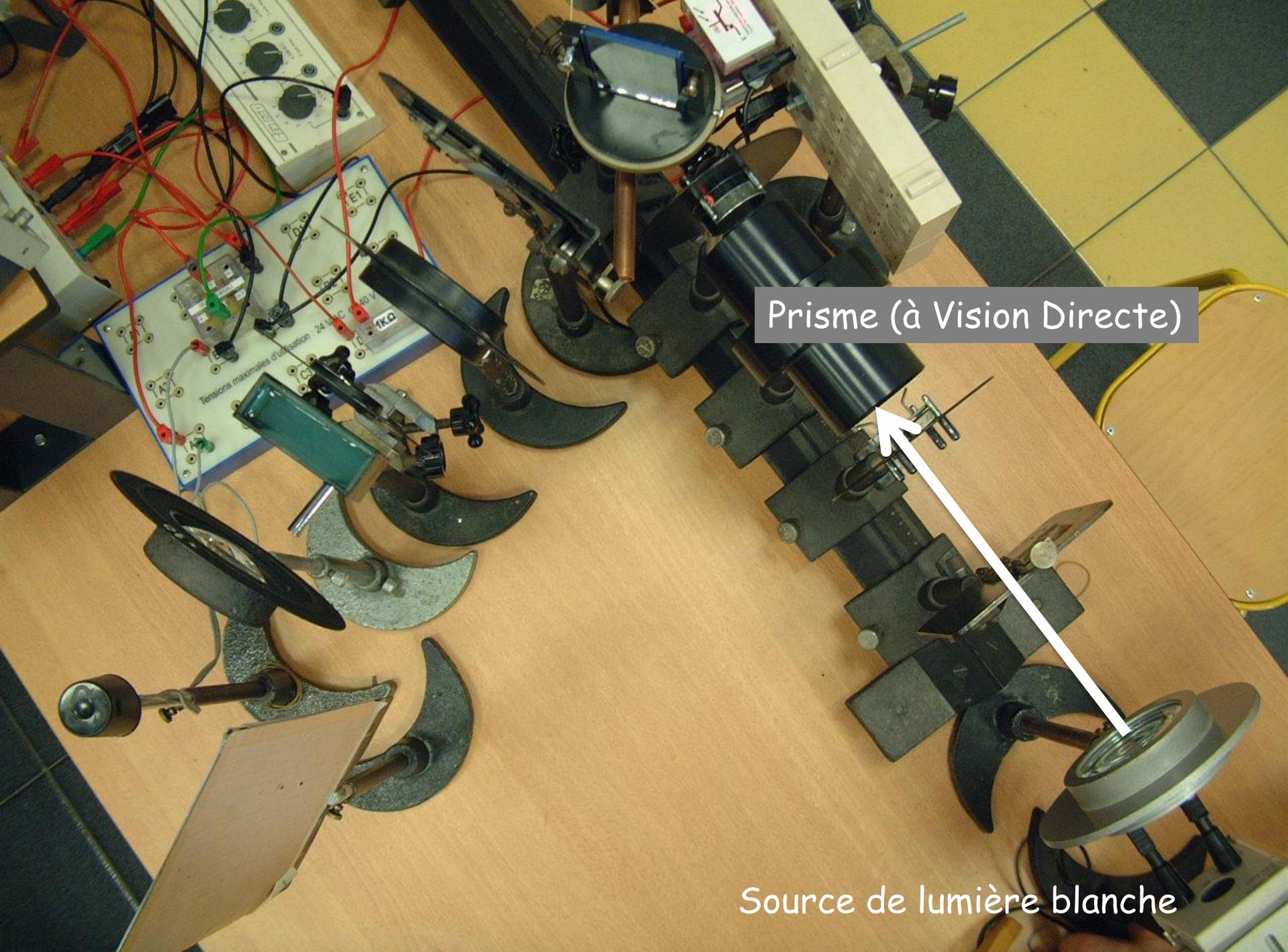




Source de lumière blanche

Prisme (à Vision Directe)

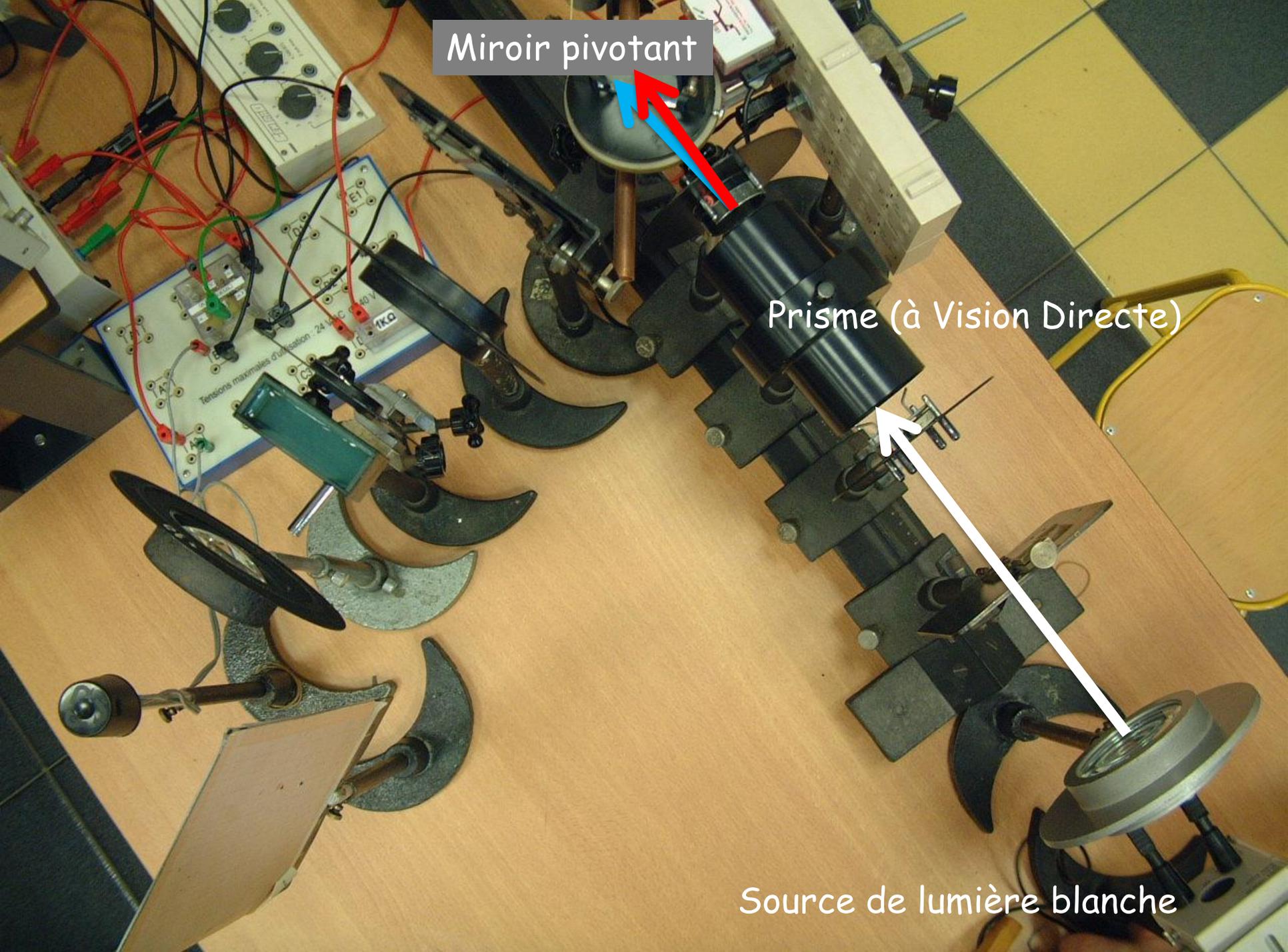
Source de lumière blanche



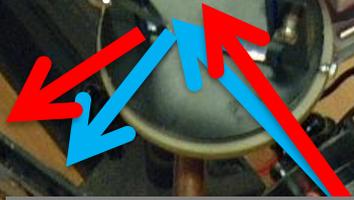
Miroir pivotant

Prisme (à Vision Directe)

Source de lumière blanche



Miroir pivotant

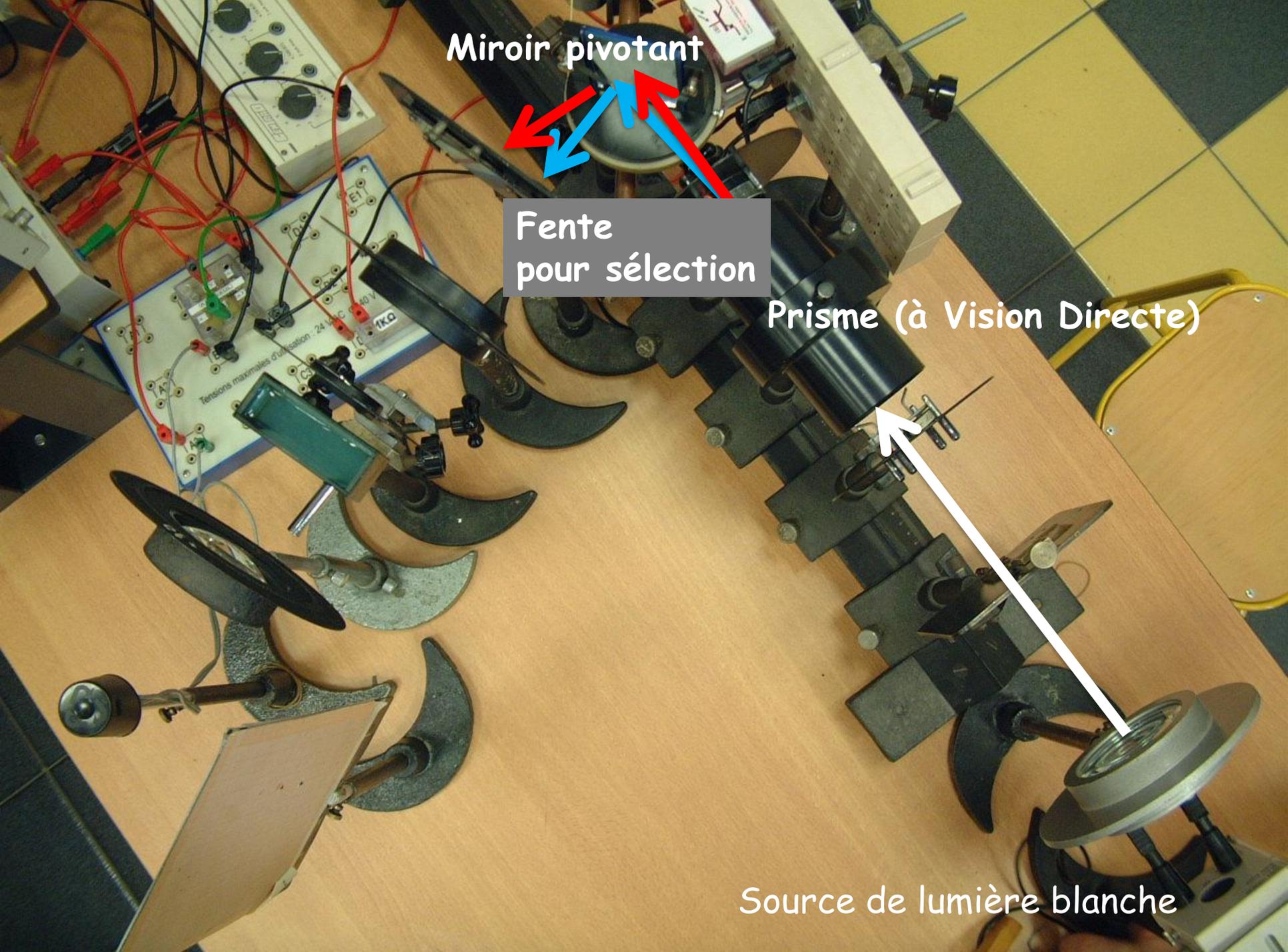


Fente pour sélection

Prisme (à Vision Directe)



Source de lumière blanche



Miroir pivotant

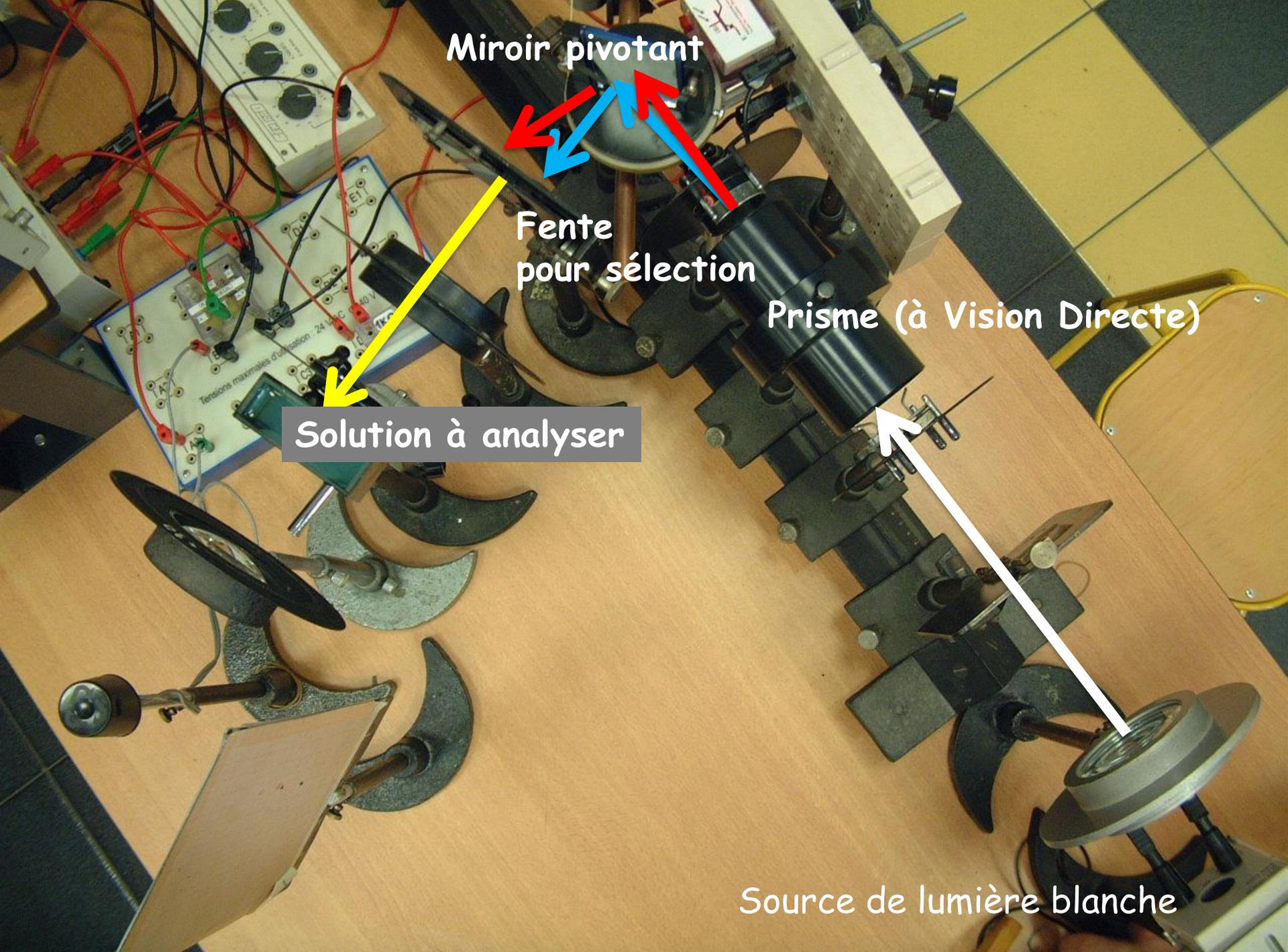


Fente pour sélection

Solution à analyser

Prisme (à Vision Directe)

Source de lumière blanche



Miroir pivotant



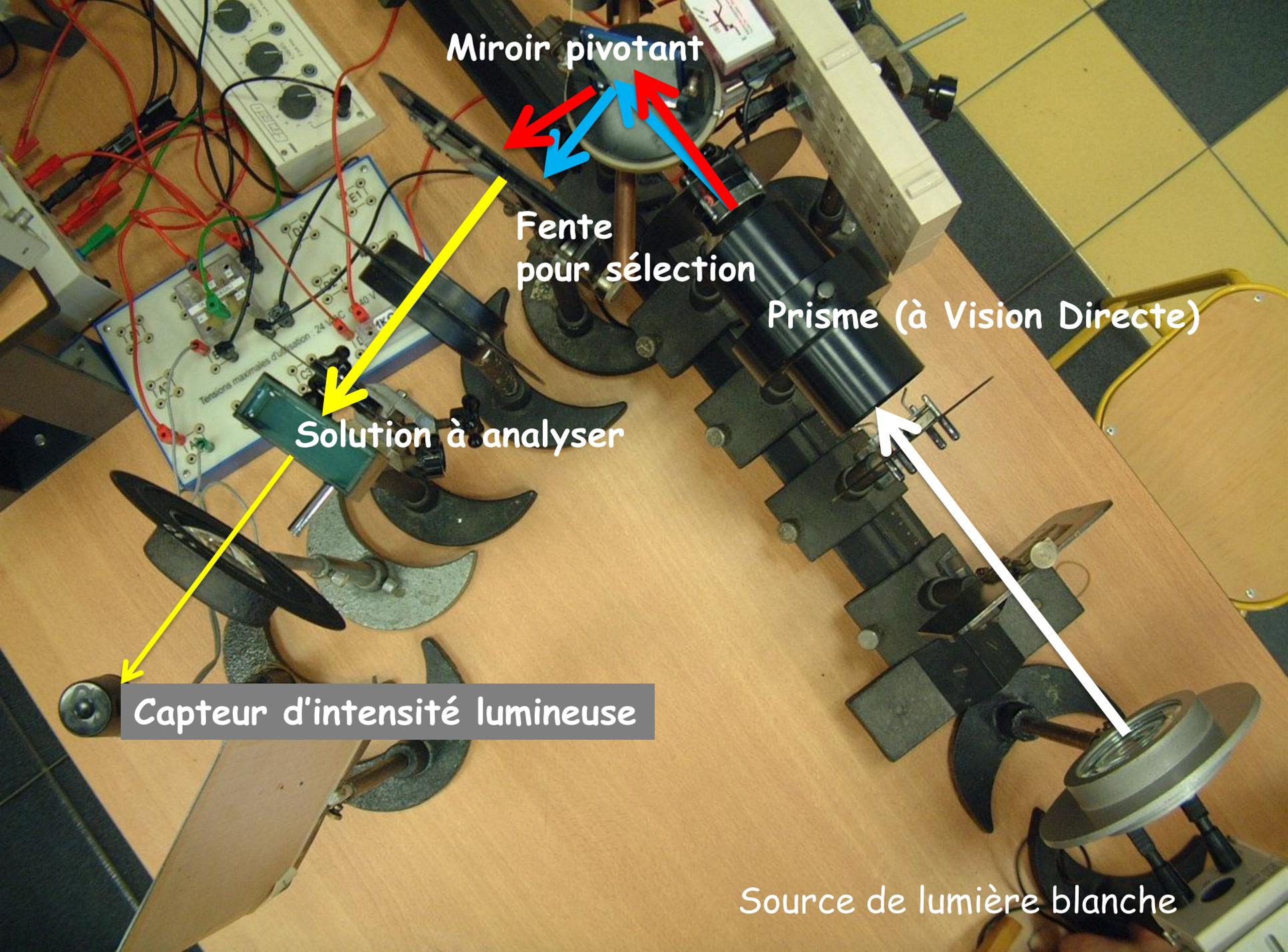
Fente pour sélection

Solution à analyser

Prisme (à Vision Directe)

Capteur d'intensité lumineuse

Source de lumière blanche



2) Par mesure d'absorbance

– Comment fixer une intensité lumineuse ?

2) Par mesure d'absorbance

– Comment fixer une intensité lumineuse ?

Par exemple grâce à un composant électronique dont l'intensité émise peut être contrôlée : DEL.

2) Par mesure d'absorbance

– Comment mesurer une intensité transmise ?

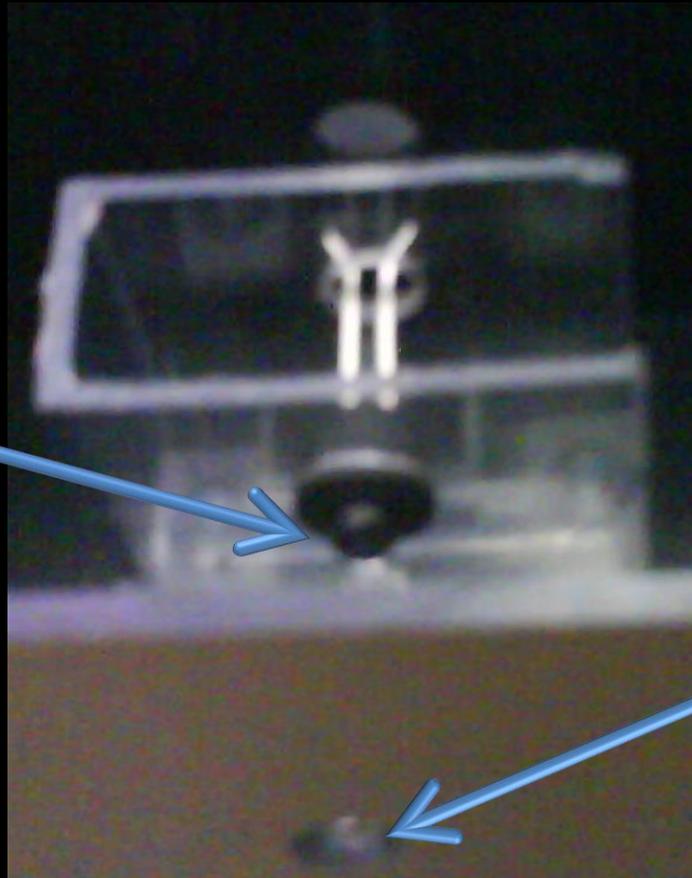
2) Par mesure d'absorbance

– Comment mesurer une intensité transmise ?

Grâce à un capteur sensible à l'intensité lumineuse, comme une photodiode ou un phototransistor.

2) Par mesure d'absorbance

– Comment mesurer une intensité transmise ?



Capteur placé devant la fente

Fente par où passe la couleur choisie

2) Par mesure d'absorbance

– Comment mesurer une intensité transmise ?

Vue de dessus :

Capteur

Fente



Emplacement
pour la cuve
contenant la
solution à étudier

2) Par mesure d'absorbance

– Comment effectuer l'opération ?

2) Par mesure d'absorbance

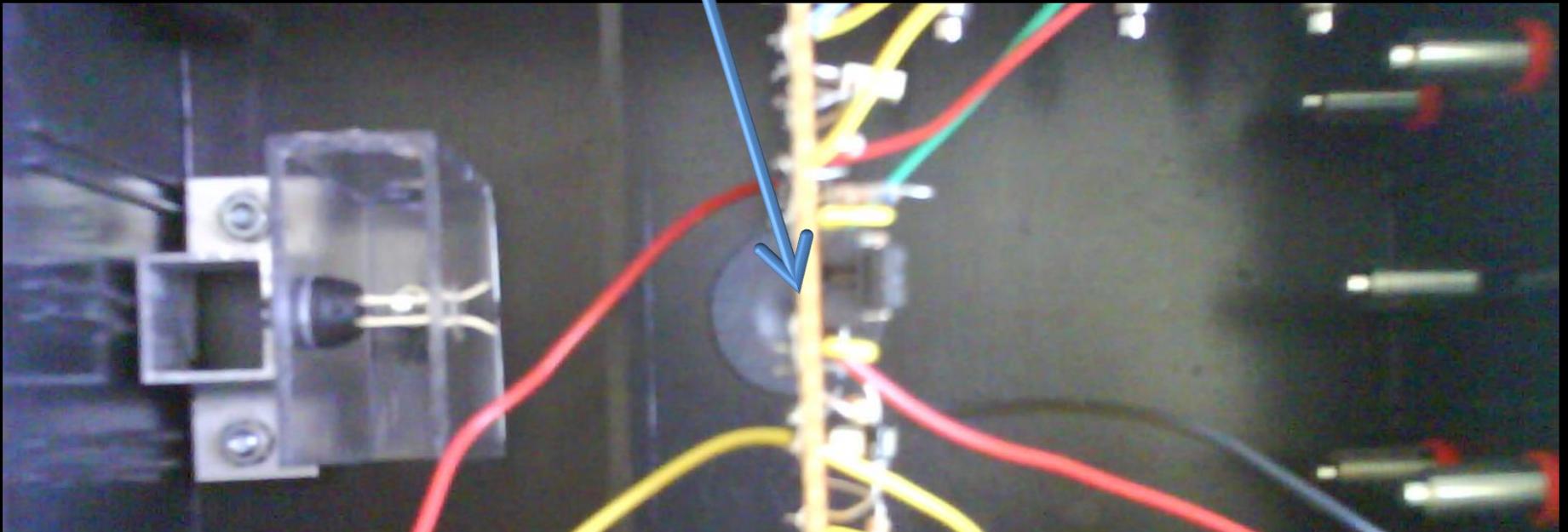
– Comment effectuer l'opération ?

Grâce à un montage utilisant un composant électronique à caractéristique logarithmique, comme une simple diode.

2) Par mesure d'absorbance

– Comment effectuer l'opération ?

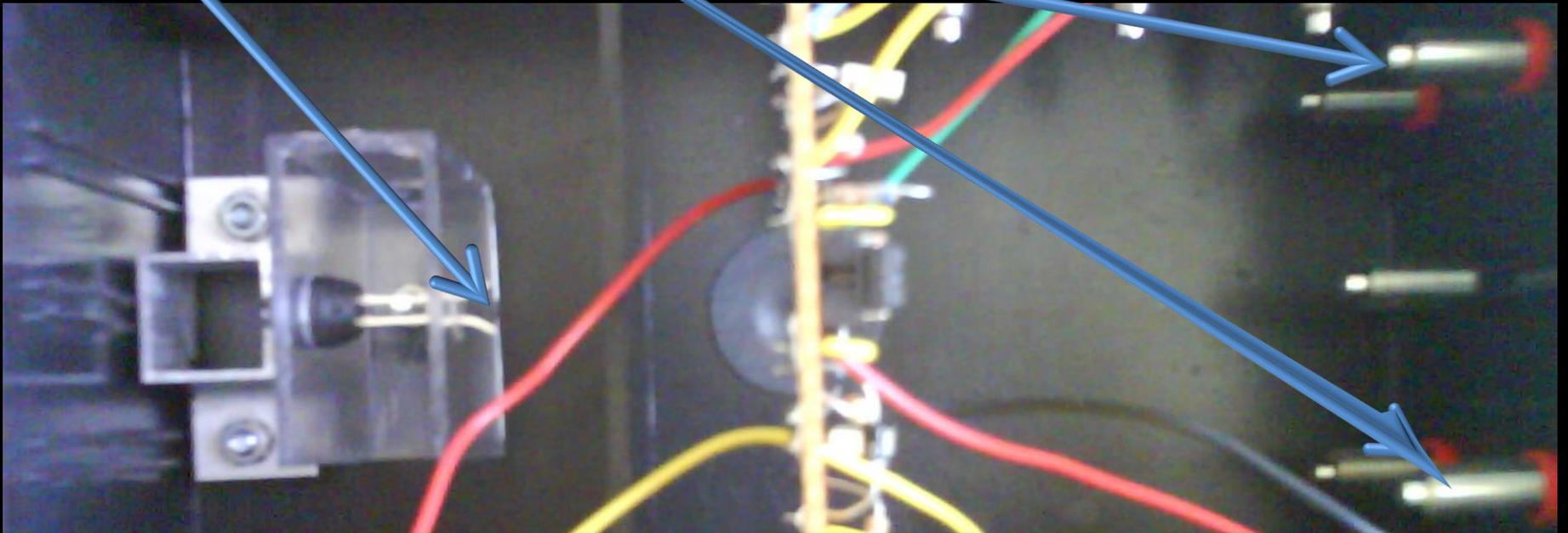
Le circuit intégré où est placé le montage est prêt à être relié aux bornes du capteur et à celles de la boîte



2) Par mesure d'absorbance

– Comment effectuer l'opération ?

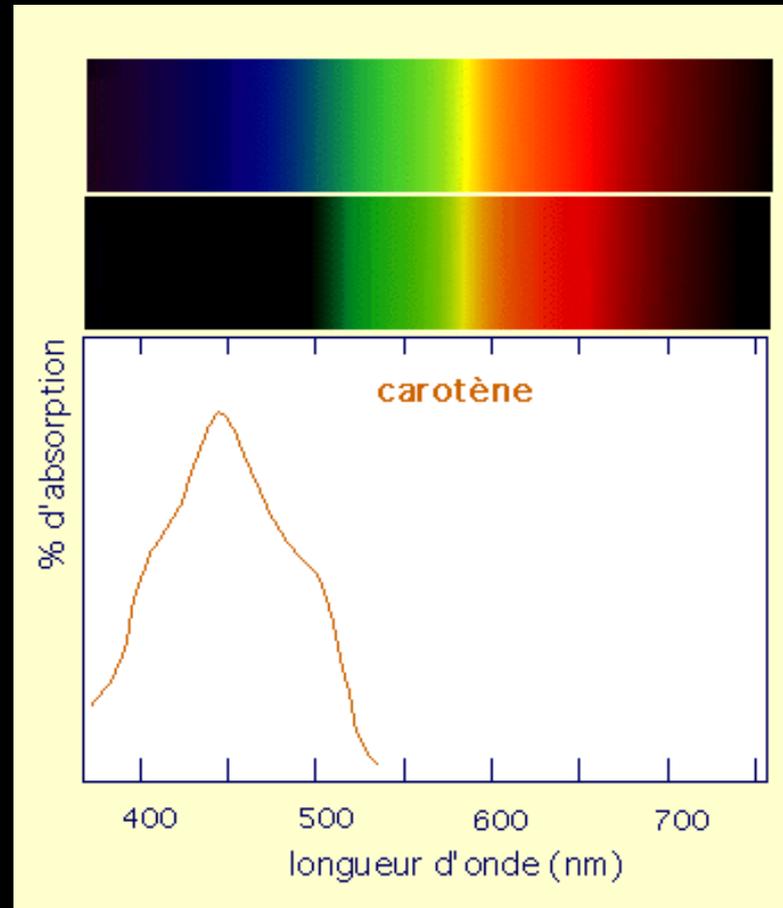
Le circuit intégré où est placé le montage est prêt à être relié aux bornes du capteur et à celles de la boîte



2) Par mesure d'absorbance

- Que serait une « bonne » longueur d'onde de travail ? Laquelle choisir ?

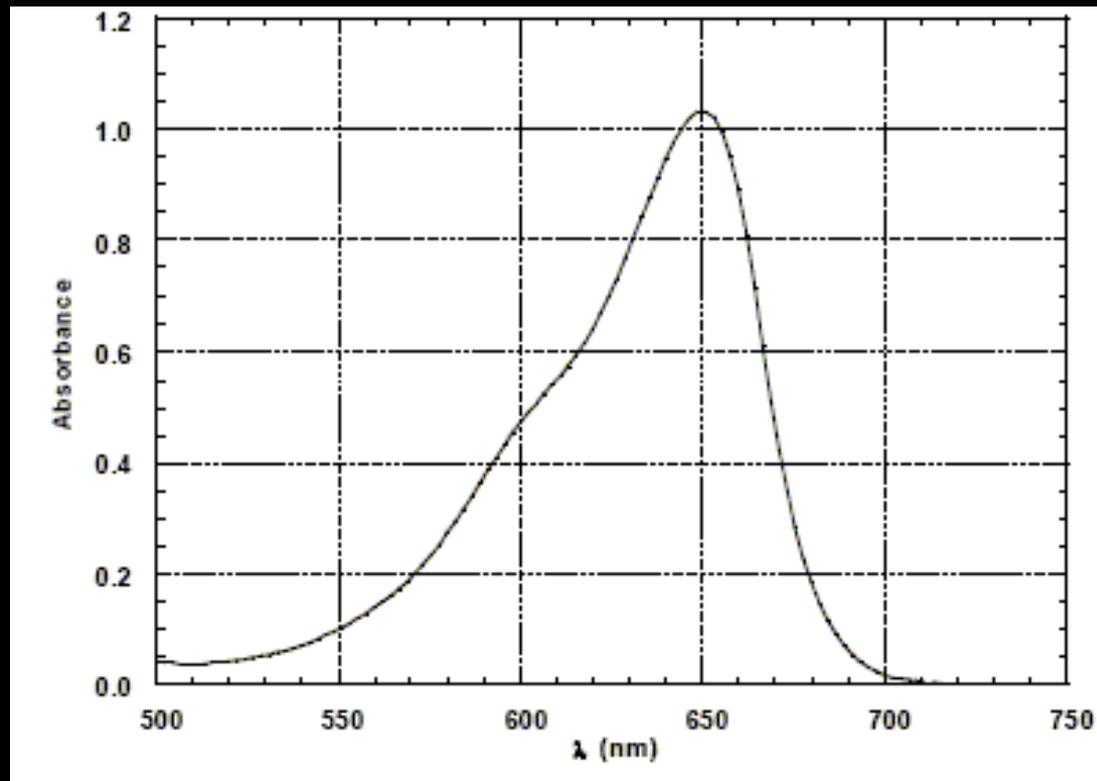
Spectre
d'absorption du
carotène :



2) Par mesure d'absorbance

- Que serait une « bonne » longueur d'onde de travail ? Laquelle choisir ?

Spectre
d'absorption du
Bleu de
méthylène :



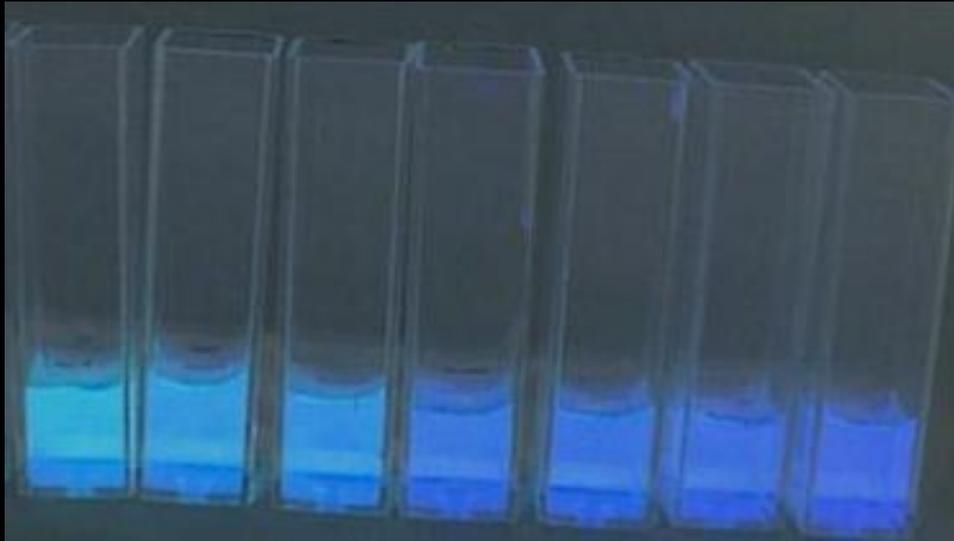
2) Par mesure d'absorbance

- Pouvez-vous imaginer quelle est la relation entre la concentration d'une solution (c) et son absorbance (A) ?

2) Par mesure d'absorbance

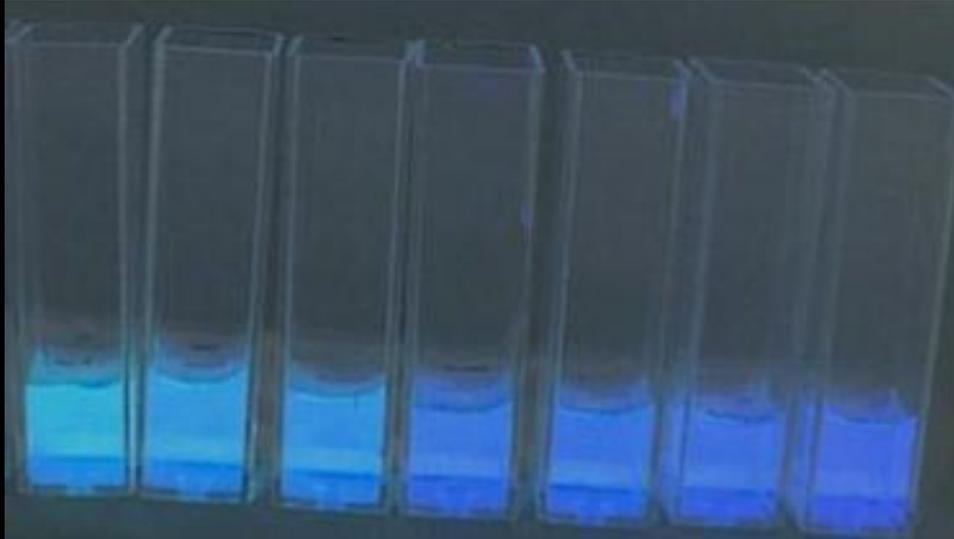
- Pouvez-vous imaginer quelle est la relation entre la concentration d'une solution (c) et son absorbance (A) ?
- Inventer un protocole pour faire une expérience permettant de trouver cette relation.

2) Par mesure d'absorbance



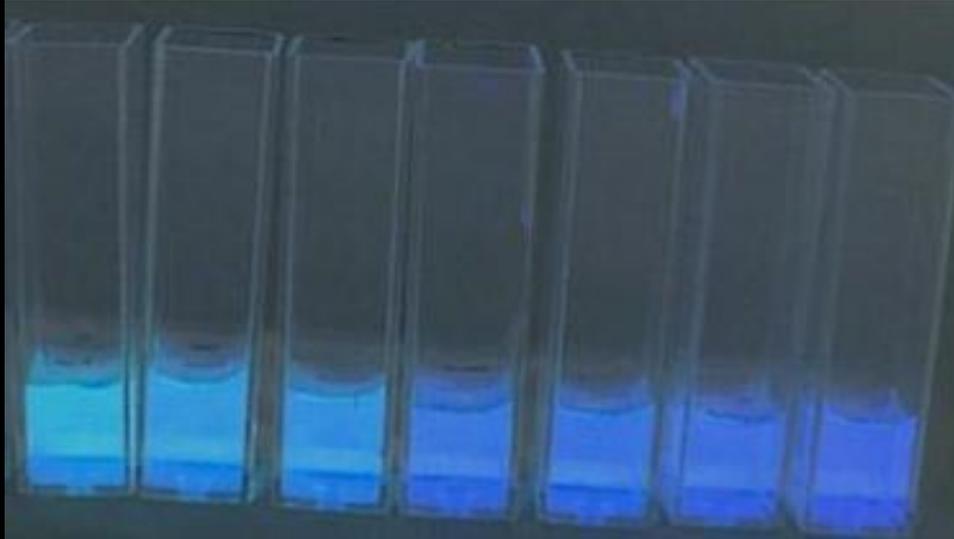
- Échelle des teintes de concentrations connues
- Mesures de l'absorbance de chaque solution

2) Par mesure d'absorbance



- Tracé de $A = f(c)$
- Modélisation de la droite obtenue :

2) Par mesure d'absorbance



- Tracé de $A = f(c)$
- Modélisation de la droite obtenue :

$$A = k \cdot c$$

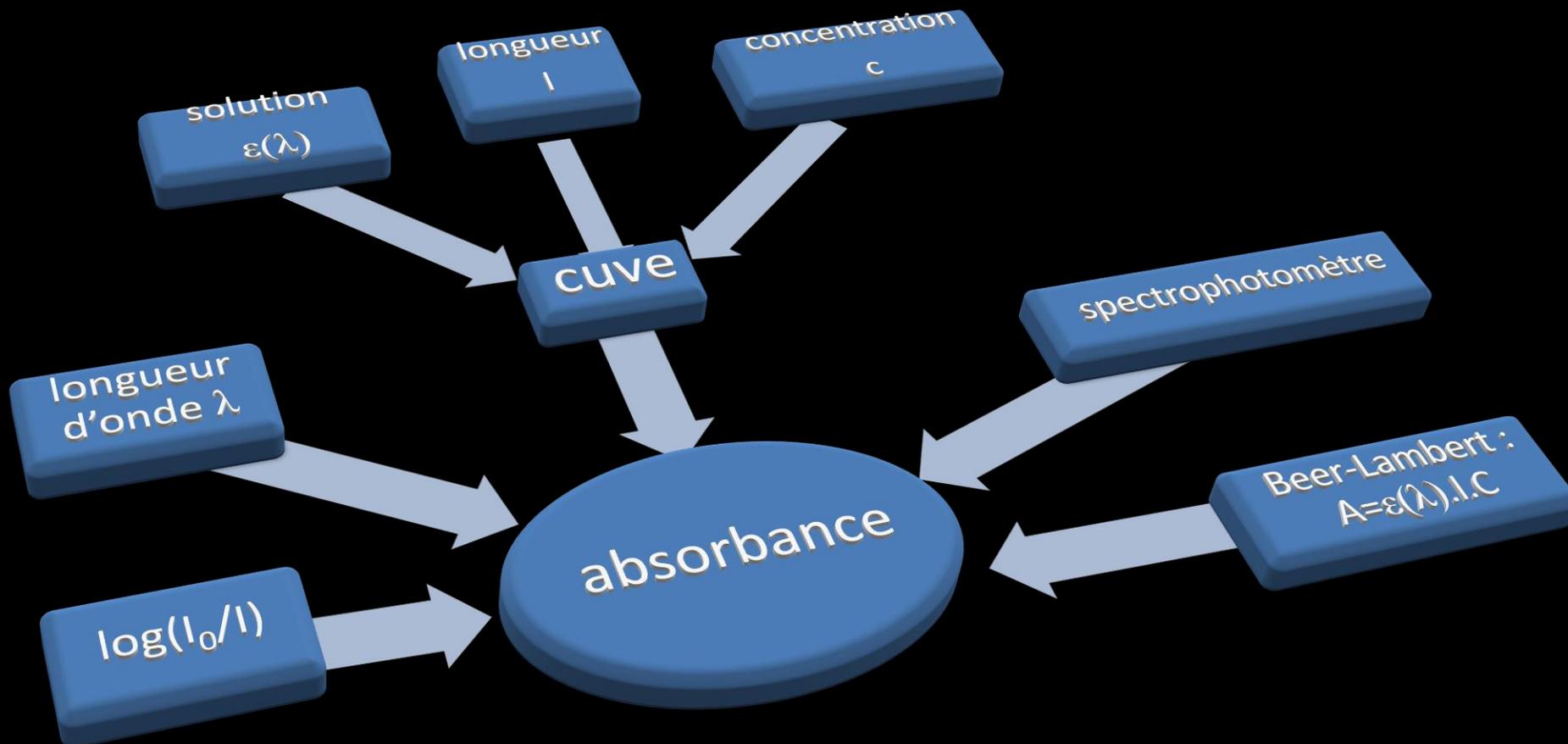
2) Par mesure d'absorbance

- Loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$$

Avec l la longueur de la cuve en cm, c la concentration de la solution en mol.L^{-1} et $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

2) Par mesure d'absorbance



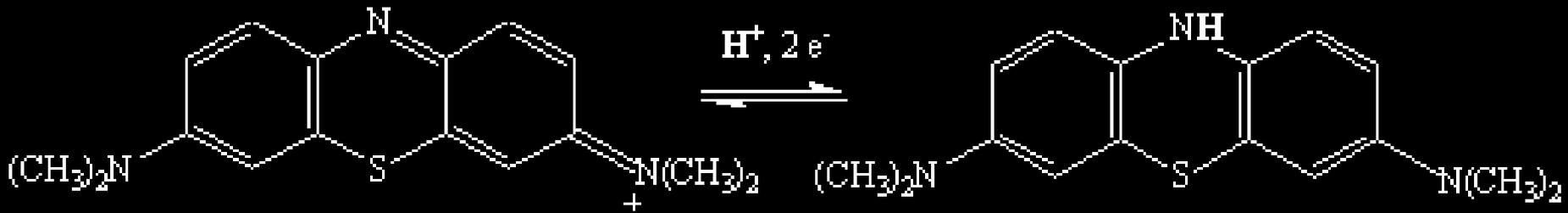
2) Par mesure d'absorbance

Retour sur l'expérience de la bouteille bleue.

Imaginer un protocole pour effectuer l'étude de la cinétique de la réaction de réduction du bleu de méthylène par le glucose.

2) Par mesure d'absorbance

Pour obtenir l'avancement à partir de la mesure de l'absorbance :



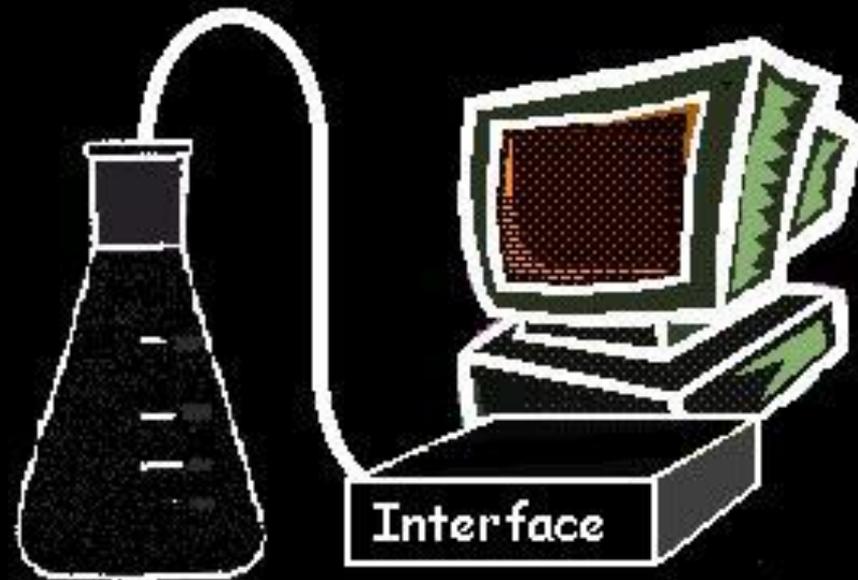
Forme oxydée bleue
Bleu de méthylène
 B^+

Forme réduite
Incolore
BH

3) TP : mesure d'absorbance

4) Par mesure de pression

4) Par mesure de pression

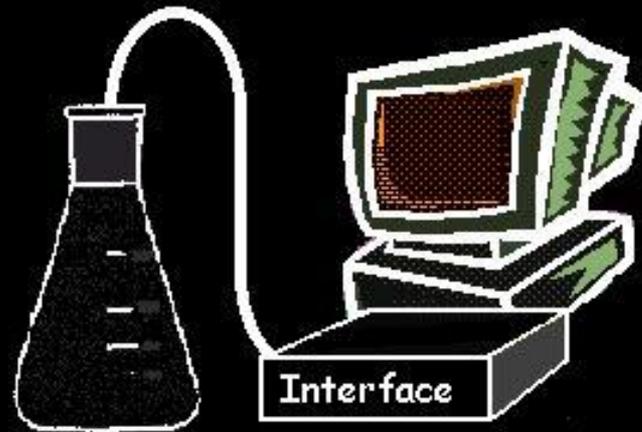


Réactifs : 0,041 g de magnésium ($M_{\text{Mg}}=24,31 \text{ g.mol}^{-1}$) et 10 mL d'une sol. aq. d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Produits : dihydrogène H_2 et ions magnésium Mg^{2+} .

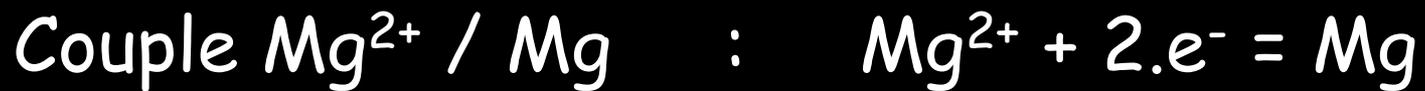
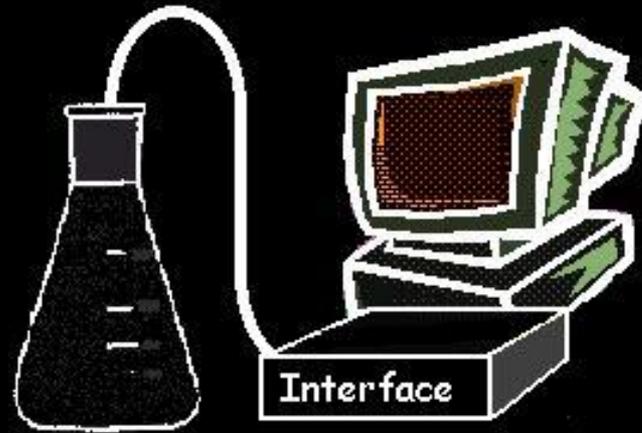
Réacteur : erlenmeyer fermé (250 mL environ) et on mesure la pression à l'intérieur.

4) Par mesure de pression

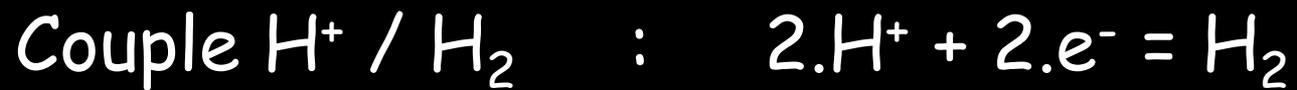
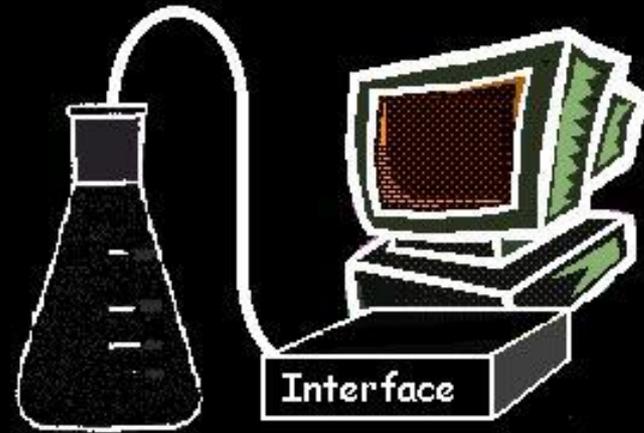


Vous pouvez trouver les couples mis en jeu et écrire l'équation chimique.

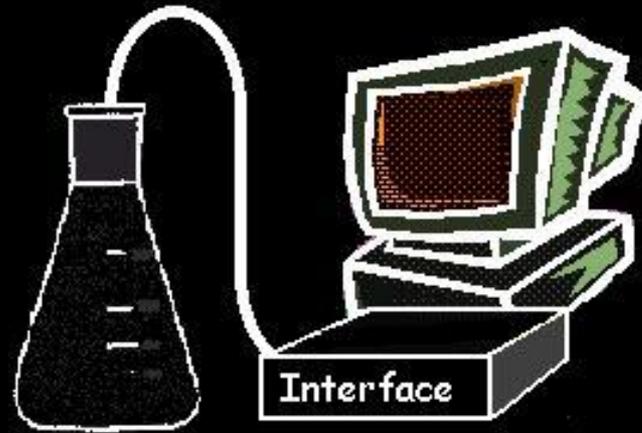
4) Par mesure de pression



4) Par mesure de pression



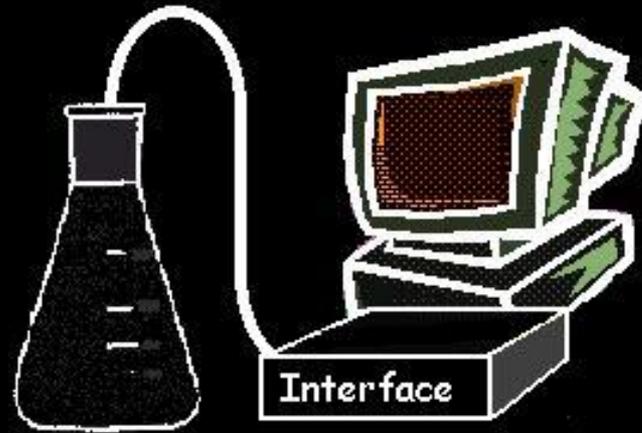
4) Par mesure de pression



Équation chimique :

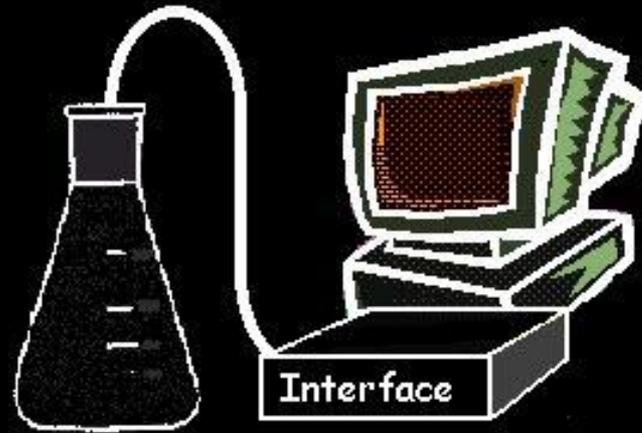


4) Par mesure de pression



-Exprimer la quantité de matière n_g du gaz formé. Synchronie peut facilement calculer cette quantité pour chaque date.

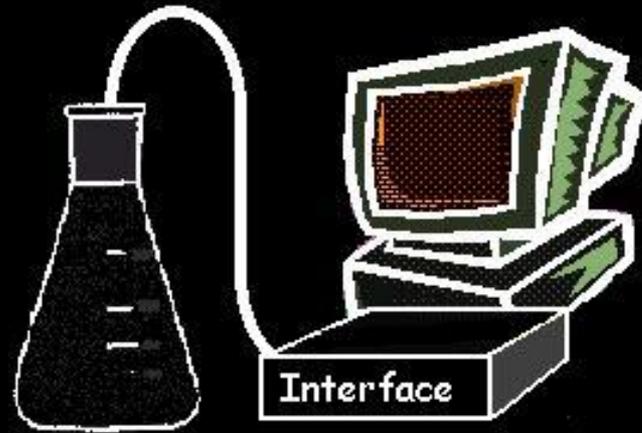
4) Par mesure de pression



-Exprimer la quantité de matière n_g du gaz formé. Synchronie peut facilement calculer cette quantité pour chaque date.

$$n_g = pV/RT = (EAO - EAO_{\text{initial}}) \cdot 10^5 \cdot 250 \cdot 10^{-6} / (8,31 \cdot 295)$$
$$n_g = (EAO - 1, \dots) \cdot 10^{-2}$$

4) Par mesure de pression



- Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique.
- En déduire l'expression de l'avancement en fonction de n_g .
- Faire calculer par Synchronie cet avancement x , puis tracer x en fonction du temps.

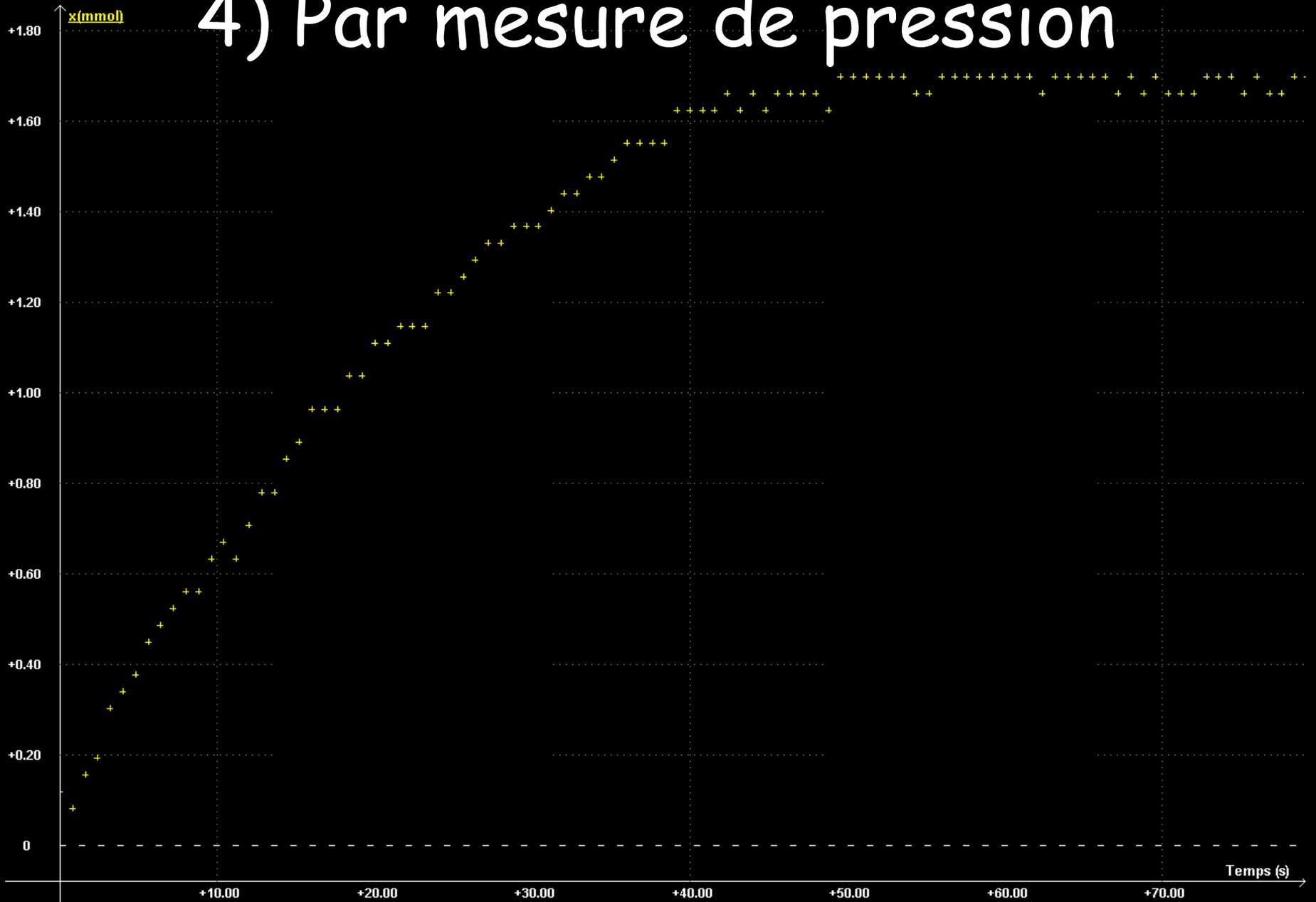
4) Par mesure de pression

État	Avt	$2H^+$	+ Mg	$\rightarrow H_2$	+ Mg^{2+}
I (mol)	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0	0
C (mol)	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot x$	$1,7 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
F (mol)	x	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

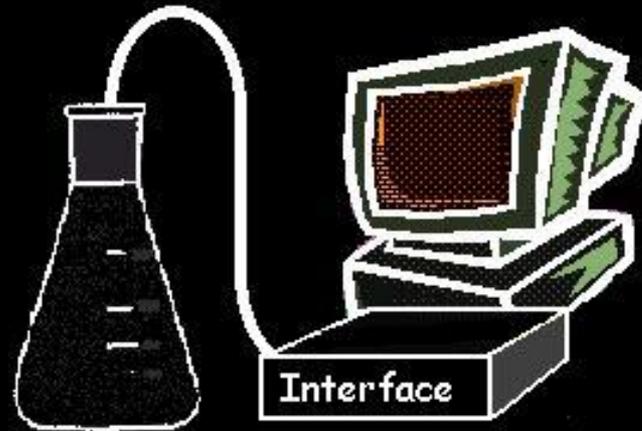
4) Par mesure de pression

État	Avt	2H^+	+ Mg	$\rightarrow \text{H}_2$	+ Mg^{2+}
I (mol)	0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0	0
C (mol)	x	$1,0 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot x$	$1,7 \cdot 10^{-3} - x$	x	x
F (mol)	x	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

4) Par mesure de pression



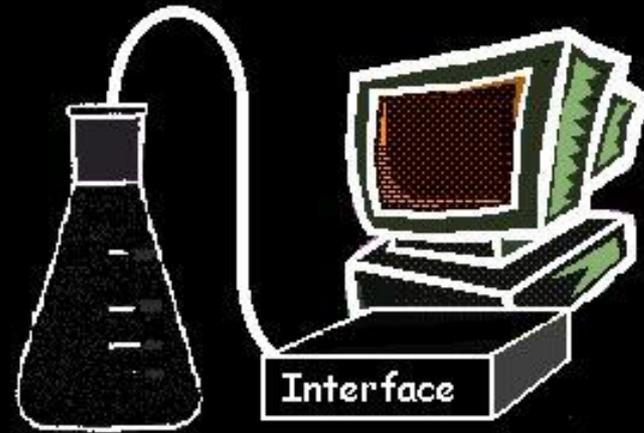
4) Par mesure de pression



-Comment pourriez-vous définir la valeur de la vitesse de réaction à partir de cet avancement ?

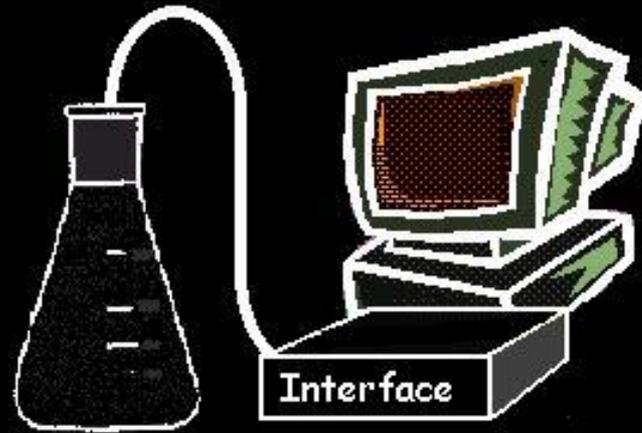
-Pouvez-vous commenter l'évolution au cours du temps de cette vitesse ?

4) Par mesure de pression



-Pouvez-vous expliquer pourquoi la vitesse diminue au cours du temps ?

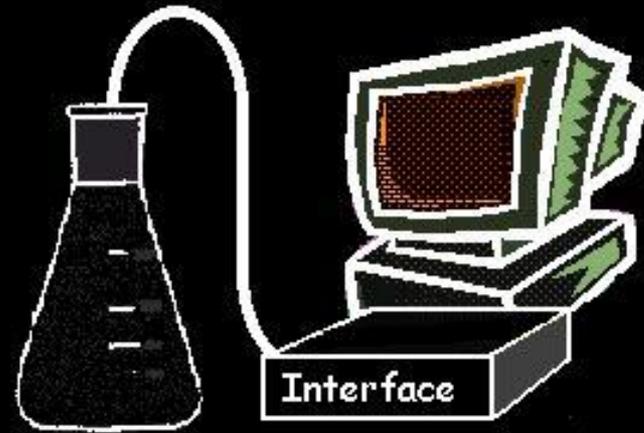
4) Par mesure de pression



La consommation des réactifs diminue leur concentration. La concentration est un facteur cinétique, si elle diminue la vitesse diminue.

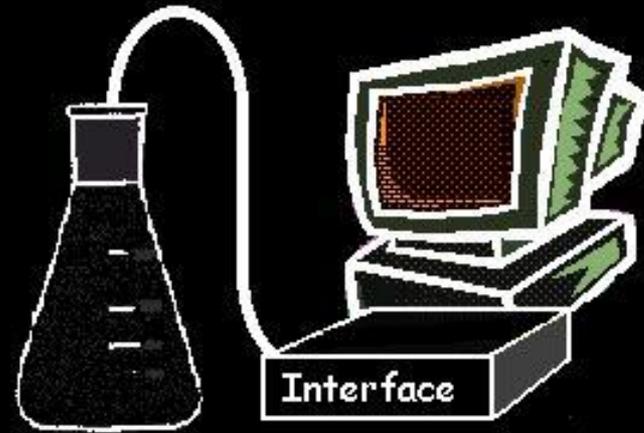
Lorsque la concentration du réactif limitant s'annule, la vitesse s'annule, la transformation s'arrête.

4) Par mesure de pression



Définition du temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ = durée au bout de laquelle l'avancement a atteint la moitié de sa valeur maximale.

4) Par mesure de pression



Mesurer le temps de demi-réaction de l'expérience.

IV) Interprétation microscopique

1) Qu'est-ce que la température ?

1) Qu'est-ce que la température ?

C'est une mesure de l'agitation microscopique, de l'énergie cinétique microscopique.

2) Qu'arrive-t-il lors d'une transformation ?

2) Qu'arrive-t-il lors d'une transformation ?

Les entités élémentaires
s'entrechoquent.

2) Qu'arrive-t-il lors d'une transformation ?

Certains chocs, dits chocs efficaces, donnent lieu à l'apparition des produits.

2) Qu'arrive-t-il lors d'une transformation ?

Un choc est efficace s'il a lieu avec suffisamment d'énergie.

3) Comment les facteurs cinétiques agissent-ils ?

3) Comment les facteurs cinétiques agissent-ils ?

Si la température augmente :

3) Comment les facteurs cinétiques agissent-ils ?

Si la température augmente : augmentation de l'énergie cinétique microscopique, donc de l'énergie des chocs, donc du nombre de chocs efficaces. La vitesse augmente.

3) Comment les facteurs cinétiques agissent-ils ?

Si la concentration augmente :

3) Comment les facteurs cinétiques agissent-ils ?

Si la concentration augmente : augmentation du nombre total de chocs, donc parmi eux du nombre de chocs efficaces. La vitesse augmente.