

# Chapitre 2 : Suivi temporel d'une transformation



## 1. Quelles sont les différentes possibilités de suivi d'une transformation lente ?

### 1.1. Les méthodes physiques

Des méthodes physiques permettent de suivre la cinétique d'une transformation en continu (à privilégier) :

- la conductimétrie (liée à la concentration en ions) pour des espèces chimiques ioniques ;
- la pression (ou le volume) dans le cas d'espèces gazeuses.
- La spectrophotométrie dans le cas d'espèces colorées (dans le visible, les I.R. ou les U.V.),
- etc...

### 1.2. Méthode chimique

On réalise un titrage (dosage avec consommation de l'espèce dont on souhaite connaître la concentration, par réaction chimique), si les dosages par méthode physique ne sont pas possibles (exemple : dosage de l'évolution de la concentration en diiode  $I_{2(aq)}$ ). Cette méthode nécessite de bloquer la transformation à un instant précis et donc de procéder à un prélèvement d'un volume de solution et d'effectuer une « trempe chimique ». Il est indispensable que **l'espèce à titrer** puisse réagir de façon univoque avec un **réactif titrant** (aucunes autres espèces du milieu, solvant compris, ne doit réagir). La réaction support du titrage doit être rapide (et totale) devant la transformation étudiée et nécessite d'effectuer plusieurs prélèvements (et trempe chimique) au cours du temps.

## 2. Rappel sur les dosages par titrage (voir T.P. n°1)

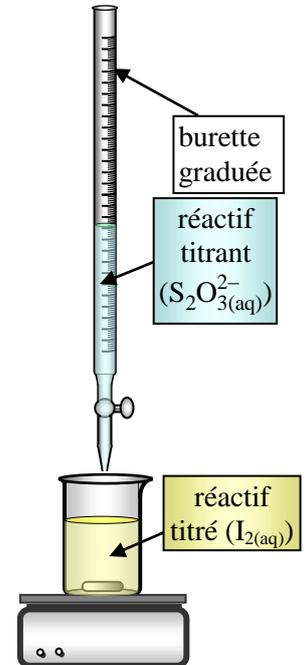
### 2.1. Comment repérer l'équivalence ?

Au cours d'un titrage, il est nécessaire de repérer l'équivalence, diverses possibilités existent :

- **changement de couleur du système chimique** (fréquent dans les réactions d'oxydoréduction),
- **changement de couleur d'un indicateur coloré** que l'on a introduit dans le milieu réactionnel (indicateur coloré acido-basique (titrages acido-basiques) ou indicateur coloré d'oxydoréduction (titrages d'oxydoréduction)),
- **tracé d'une courbe** (conductivité en fonction du volume de réactif titrant, pH en fonction du volume de réactif titrant (programme de cette année), etc.).

### 2.2. Exemple de titrage

On souhaite titrer du diiode  $I_{2(aq)}$ . La concentration molaire  $c(I_2)$  ou  $[I_{2(aq)}]$  en diiode est donc inconnue. Le diiode est le **réactif titré**. Le diiode est l'oxydant du couple  $I_2 / I^-$ . On peut alors envisager une réaction de type oxydoréduction pour doser le diiode. Il s'agit finalement de trouver un réducteur capable de réagir avec  $I_2$ . Les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-(aq)}$  peuvent réagir avec le diiode. Ils appartiennent au couple  $S_4O_6^{2-(aq)} / S_2O_3^{2-(aq)}$ . La concentration  $c'$  en ions thiosulfate doit être précisément connue. Les ions thiosulfate constituent le **réactif titrant**.



### 2.3. Détermination de la relation à l'équivalence

Un **tableau d'avancement** permet de déterminer la relation, **à l'équivalence**, entre le réactif titrant et le réactif titré.

Équation chimique		$I_{2(aq)}$	+	$2 S_2O_3^{2-(aq)}$	$\longrightarrow$	$2 I_{(aq)}^-$	+	$S_4O_6^{2-(aq)}$
État du système	avancement	$n(I_{2(aq)})$		$n(S_2O_3^{2-(aq)})$		$n(I_{(aq)}^-)$		$n(S_4O_6^{2-(aq)})$
État initial à l'équivalence	0	$c(I_2) \times V$		$c' \times V_E'$		0		0
État final à l'équivalence	$x_E$	$c(I_2) \times V - x_E$		$c' \times V_E' - 2 \cdot x_E$		$2 \cdot x_E$		$x_E$

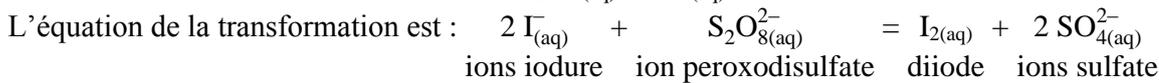
L'**équivalence** correspond au changement de réactif limitant : à l'**équivalence** le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**.

A l'**équivalence** :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{le réactif titré } (I_{2(aq)}) \text{ a entièrement disparu : } c(I_2) \times V - x_E = 0 \text{ donc } c(I_2) \times V = x_E \\ \text{de même le réactif titrant } (S_2O_3^{2-(aq)}) \text{ a entièrement disparu : } c' \times V_E' - 2 \cdot x_E = 0 \text{ donc } c' \times V_E' = 2 \cdot x_E \end{array} \right.$

On établit l'expression de l'avancement à l'**équivalence** de deux façons :  $x_E = \frac{c' \times V_E'}{2} = c(I_2) \times V$  donc  $c(I_2) = \frac{c' \times V_E'}{2 \times V}$

### 3. Suivi d'une cinétique chimique par titrage

On considère la réaction chimique lente entre les ions iodure  $I^-_{(aq)}$  et les ions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$ . Les ions peroxydisulfate sont l'oxydant du couple  $S_2O_8^{2-}_{(aq)} / SO_4^{2-}_{(aq)}$  et les ions iodures le réducteur du couple  $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ .



On mélange  $n_1 = c_1 \times V_1$  moles d'ions iodure et  $n_2 = c_2 \times V_2$  moles d'ions peroxydisulfate.

Un tableau d'avancement permet de lier l'avancement  $x(t)$  de la transformation aux quantités de matière présentes à l'instant  $t$ .

Équation chimique		$2 I^-_{(aq)}$	+	$S_2O_8^{2-}_{(aq)}$	$\longrightarrow$	$I_{2(aq)}$	+	$2 SO_4^{2-}_{(aq)}$
État du système	avancement	$n(I^-_{(aq)})$		$n(S_2O_8^{2-}_{(aq)})$		$n(I_{2(aq)})$		$n(SO_4^{2-}_{(aq)})$
État initial à $t = 0$	0	$c_1 \times V_1$		$c_2 \times V_2$		0		0
État à l'instant $t$	$x(t)$	$c_1 \times V_1 - 2.x(t)$		$c_2 \times V_2 - x(t)$		$x(t)$		$2.x(t)$

À l'instant  $t$  l'avancement  $x(t) = n(I_{2(aq)})_t$  mais également :

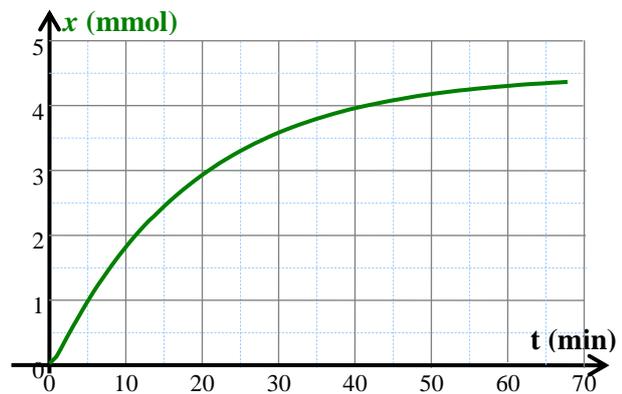
$$n(I^-_{(aq)})_t = c_1 \times V_1 - 2.x(t) \text{ donc } x(t) = \frac{c_1 V_1 - n(I^-_{(aq)})_t}{2} \text{ ou}$$

$$n(S_2O_8^{2-}_{(aq)})_t = c_2 \times V_2 - x(t) \text{ donc } x(t) = c_2 V_2 - n(S_2O_8^{2-}_{(aq)})_t \text{ ou}$$

$$n(SO_4^{2-}_{(aq)})_t = 2.x(t) \text{ donc } x(t) = \frac{n(SO_4^{2-}_{(aq)})_t}{2}$$

L'expression, simple,  $x(t) = n(I_{2(aq)})_t$  est intéressante puisque l'on sait titrer le diiode (voir §2).

L'allure de l'avancement  $x(t)$  au cours du temps dans le cas de la réaction entre les ions iodures et les ions peroxydisulfate est représentée ci-contre.



### 4. Vitesse volumique de réaction

#### 4.1. Définition

La **vitesse volumique de réaction** est définie par la relation  $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

$dx$  en mol  
 $dt$  en s  
 $V$  : volume réactionnel en L (ou  $m^3$  en u.S.I.)  
 $v$  en  $mol.L^{-1}.s^{-1}$  (ou  $mol.m^{-3}.s^{-1}$  en u.S.I.)

#### 4.2. Évolution temporelle

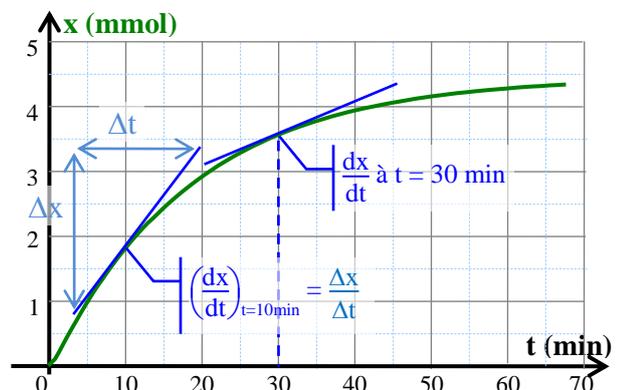
On peut déterminer graphiquement la vitesse volumique de réaction à partir de la courbe  $x = f(t)$ . En effet en calculant le coefficient directeur  $a = \frac{dx}{dt}$  à l'instant  $t$  de la tangente à la courbe et en le divisant par le volume  $V$  (constant) de la solution on obtient la vitesse volumique  $v(t)$ .

Rappel :  $a = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$  (variation en ordonnée / variation en abscisse)

On observe (graphique ci-contre) que le coefficient directeur  $a$  diminue au cours du temps, donc que la vitesse volumique de réaction  $v$  diminue au cours du temps.

La vitesse volumique est donc maximale à l'instant  $t = 0$  puis décroît au fur et à mesure que la transformation avance. En effet, la vitesse volumique de réaction dépend de la concentration des réactifs (augmentation de la fréquence des chocs). Or la concentration en réactif diminue au cours du temps puisque les réactifs sont consommés. Par conséquent la vitesse volumique de réaction décroît au cours du temps.

**Rem.** : Si la température augmente, la vitesse volumique de la réaction à l'instant  $t$  augmente car le nombre de chocs et la probabilité qu'un choc soit efficace augmente.



### 5. Temps de demi-réaction : $t_{1/2}$

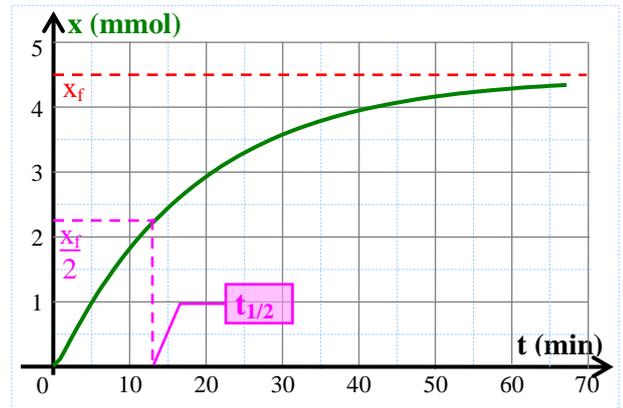
On appelle **temps de demi-réaction**, notée  $t_{1/2}$ , la durée nécessaire pour que l'avancement chimique atteigne **la moitié de sa valeur finale**  $x_f$ .

**Rem.** : On ne considère en ce début d'année que des transformations totales : l'avancement final  $x_f$  est alors égal à l'avancement maximal  $x_{max}$  imposé par le réactif limitant.

Le temps de demi-réaction permet d'évaluer la durée nécessaire pour qu'une transformation soit terminée : on considère qu'une transformation est terminée au bout de  $5 \times t_{1/2}$  (parfois  $10 \times t_{1/2}$ ).

Le temps de demi-réaction peut permettre de **choisir la méthode à utiliser pour le suivi** d'une transformation : Si  $t_{1/2}$  est faible (vitesse grande) une **technique de titrage n'est pas envisageable** car l'exécution de cette technique nécessite une certaine durée.

**Rem.** : Les **appareils de mesure** (pH-mètre, conductimètre, spectrophotomètre) possèdent un **temps de réponse** : la mesure n'est pas instantanée. 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.



### 6. Suivi d'une cinétique par conductimétrie

Lorsque la transformation consomme ou produit des espèces chimiques ioniques, on peut utiliser la conductimétrie : cette technique consiste à mesurer la conductance  $G$  d'une portion de solution comprise entre deux plaques conductrices (électrodes) et éventuellement d'en déduire la conductivité.

La conductance  $G$  est une grandeur représentant l'aptitude d'une portion de solution à laisser passer le courant électrique.

Il s'agit donc de l'inverse de la résistance :  $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ .

La conductance  $G$  s'exprime en siemens (S).

On montre en première S que la conductance est **proportionnelle** à la surface  $S$  des plaques en regard et **inversement proportionnelle** à l'écartement  $\ell$  entre les plaques.

Le coefficient de proportionnalité s'appelle la **conductivité** et se note  $\sigma$ . Ainsi :  $G = \sigma \cdot \frac{S}{\ell}$  ( $\frac{S}{\ell} = k$  : paramètre de cellule)

L'avantage de la conductivité est que cette grandeur est indépendante de la géométrie de la cellule de mesure ( $\sigma$  ne dépend pas de la surface  $S$  des plaques, ni de leur écartement  $\ell$ ).

$\sigma$  ne dépend que de la nature des ions constituant la solution, de leur concentration et de la température.

La conductivité  $\sigma$  est due à la contribution de chaque ion en solution transportant des charges d'une électrode à l'autre.

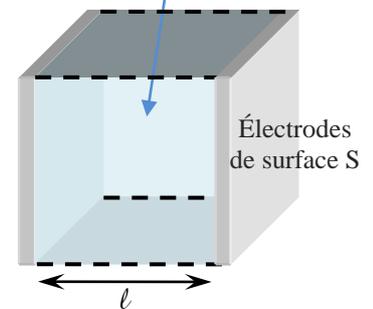
Pour une solution ionique peu concentrée ( $< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ), et à une température donnée :  $\sigma = \sum_i \lambda(X_i) \cdot [X_i]$

$[X_i]$  représente la concentration de l'espèce ionique  $X_i$

**Attention** :  $[X_i]$  s'exprime en u.S.I. : en **mol.m<sup>-3</sup>**.

$\lambda(X_i)$  représente la **conductivité molaire ionique** de l'ion  $X_i$  (en  $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$ ) : cette grandeur mesure l'aptitude de l'ion  $X_i$  à conduire le courant électrique, elle ne dépend que de la nature de l'ion  $X_i$  et de la température.

Portion de solution, comprise entre les deux électrodes



#### Remarques

$\sigma$  dépend de la **nature des ions** : tous les ions n'ont pas la même capacité de déplacement en solution et ne transportent pas le même nombre de charges.

$\sigma$  dépend de la **concentration des ions** : plus les ions sont nombreux, plus leur déplacement transporte des charges.

$\sigma$  dépend de la **température** : lorsque la température augmente la mobilité des ions augmente :  $\sigma$  augmente.

$\sigma$  se mesure en **S.m<sup>-1</sup>**

#### Quelques valeurs de conductivité molaire ionique à 25°C dans l'eau

Cations	$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )	anions	$\lambda$ (S.m <sup>2</sup> .mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	34,9.10 <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,6.10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup> <sub>(aq)</sub>	18,3.10 <sup>-3</sup>	HO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	19,8.10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	7,3.10 <sup>-3</sup>	I <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,7.10 <sup>-3</sup>
Li <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	3,9.10 <sup>-3</sup>	Br <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,8.10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>	10,6.10 <sup>-3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	7,1.10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub>	5,0.10 <sup>-3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>(aq)</sub>	16,0.10 <sup>-3</sup>

### 7. Suivi d'une cinétique par spectrophotométrie

Voir T.P. n°3 et fiche méthode