

Complément cours cinétique : Méthodes de suivi expérimental d'une cinétique

Le principe est très simple ; il faut relever la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps. Les meilleures méthodes sont celles qui perturbent le moins possible le milieu réactionnel.

1) Méthodes chimiques

Par dosage de prélèvements identiques, effectués à des dates précises, après blocage de la réaction dans l'échantillon prélevé : par trempe (= refroidissement très brutal), par simple dilution ou par annihilation d'un réactif (= par précipitation par exemple).

Ces méthodes sont toujours légèrement perturbatrices du milieu.

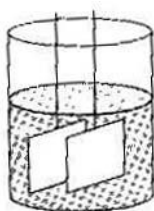
2) Méthodes physiques

Par **enregistrement continu, on relève, en fonction du temps, une grandeur physique que l'on sait relier aux concentrations des espèces** du milieu. Le choix de la grandeur physique à enregistrer dépend des caractéristiques du système étudié.

Voici qq. méthodes très courantes :

- **Méthode conductimétrique (rappel de Terminales)**

Méthode utilisable toutes les fois que la cinétique fait intervenir une variation des concentrations des ions du milieu réactionnel.



Le conductimètre enregistre la **conductance G** (= inverse de la résistance) **de la portion de solution située** entre les deux plaques de platine en vis à vis.

La conductivité, γ , de la solution est liée à la conductance de la portion de solution comprise entre les deux plaques par l'intermédiaire de la constante de cellule, K_{cellule} , qui comporte les caractéristiques géométriques (surface des plaques et distance inter-plaques) de la cellule utilisée :

$$\gamma = K_{\text{cellule}} \cdot G$$

γ est une grandeur additive quant à la contribution de **tous** les ions présents dans cette solution:

$$\gamma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i |z_i| c_i \quad \text{unités : } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ ou } \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

Attention : les concentration sont en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (et non plus en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans le SI .

($\lambda_i |z_i|$) : est la **conductivité molaire** de l'ion i dans ce milieu.

$|z_i|$: est la **valeur absolue du nombre de charge de l'ion**, car anions et cations, par leur déplacement respectif, contribuent de **manière additive** au courant obtenu.

(λ_i) : est la **conductivité équivalente molaire** de l'ion i dans ce milieu (ramenée à une unité de charge d'ion, ce nombre de charge étant sans unité)

Dans le cas des **solutions très diluées**, on peut remplacer λ_i (conductivité équivalente molaire qui dépend de la présence des autres ions) par λ_i^0 (**conductivité équivalente limite molaire** (= à dilution infinie et donc indépendante de la présence ou non d'autres ions)). Ce sont les valeurs de qui se trouvent dans les tables.

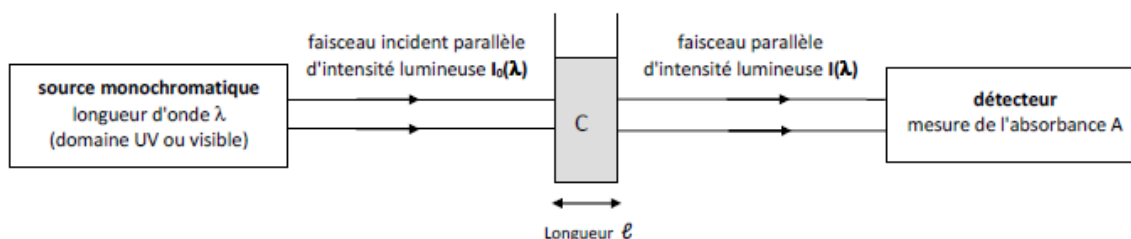
Ion	H_3O^+	HO^-	Na^+	K^+	$\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$	Cl^-	Br^-	F^-	I^-
Conductivité équivalente limite λ_i^0 ($10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$)	350	198	50,1	73,5	71	76,3	78,1	55,4	77

On remarque les ordres de grandeur... avec la **spécificité des ions H_3O^+ et des ions HO^-** ; le pourquoi de cette particularité sera exposé au début du cours sur les solutions aqueuses.

- **Méthode spectrophotométrique dans les longueurs d'onde du spectre visible (rappel de Terminales)**

La spectrophotométrie est utilisée pour l'étude de substances colorées, qui absorbent dans le domaine visible du spectre électromagnétique ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), ou pour l'étude de substances absorbant dans le domaine du proche ultra violet ($250 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$).

Une cuve de longueur ℓ contenant une solution de la substance absorbante à la concentration C est placée perpendiculairement à un faisceau parallèle de lumière de longueur d'onde λ . Lorsque le faisceau lumineux traverse la solution, il est en partie absorbé (le reste est transmis). L'intensité lumineuse $I_0(\lambda)$ du faisceau à l'entrée de la cuve est donc différente de l'intensité lumineuse $I(\lambda)$ en sortie de la cuve.



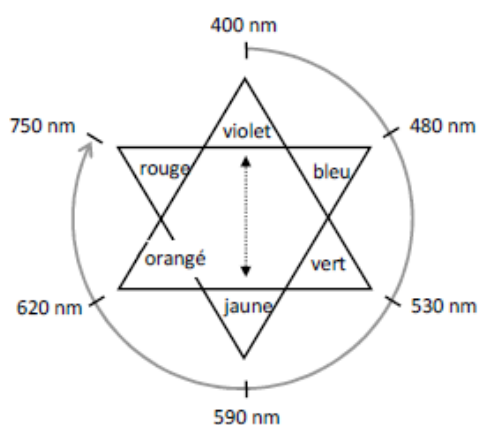
L'absorption modifie l'intensité du faisceau lumineux, mais pas sa longueur d'onde.

L'absorption de la lumière par la solution est caractérisée par l'**absorbance A** (aussi appelée densité optique), grandeur sans dimension définie par :

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

Le détecteur du spectrophotomètre donne directement accès à cette grandeur.

Les radiations absorbées par une solution colorée correspondent généralement à la couleur complémentaire de celle de la solution, déterminable approximativement grâce à l'étoile des couleurs complémentaires ou **rosace de Newton**.



(Longueurs d'onde dans le vide)

Deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées sur l'étoile des couleurs.

Par exemple, le jaune est la couleur complémentaire du violet : une solution absorbant uniquement vers 590 nm apparaîtra donc violette.

La loi dite de Beer-Lambert exprime qu'à une température donnée, l'absorbance $A(\lambda)$ d'une **solution peu concentrée** est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration C de la substance. Le coefficient de proportionnalité, noté $\epsilon(\lambda)$, est appelé coefficient d'absorption molaire. Il est fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée, de la nature de la substance, de la température et du solvant.

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \ell C$$

Les chimistes expriment **usuellement** la longueur de cuve en cm et la concentration en mol.L^{-1} : l'absorbance étant sans dimension, **le coefficient d'absorption molaire $\epsilon(\lambda)$ est donné en $\text{cm}^{-1}.\text{L.mol}^{-1}$.**

Dans le cas d'une solution diluée contenant plusieurs substances absorbantes B_i , de concentration C_i et de coefficient d'absorption molaire $\epsilon_i(\lambda)$ respectifs, l'expérience montre que l'absorbance totale est la somme des absorbances $A_i(\lambda)$ de chaque substance :

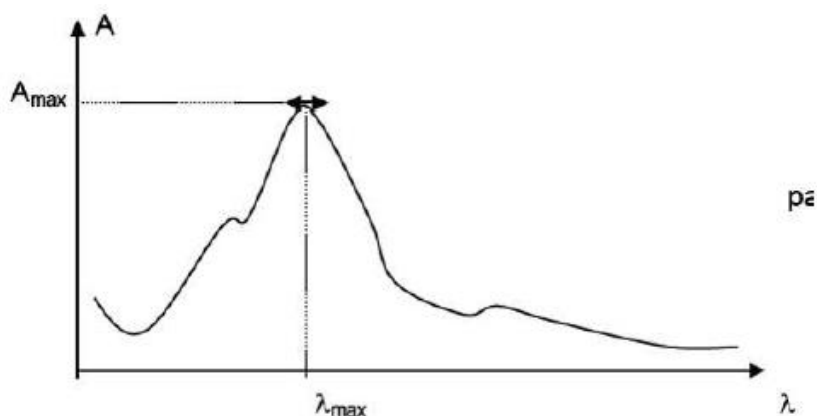
$$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \ell C_i$$

Afin de s'affranchir des contributions du solvant et de la cuve il est nécessaire de réaliser le « zéro » du spectrophotomètre, et ce pour chaque longueur d'onde. La manière dont est effectué le zéro dépend du type d'appareil utilisé :

- si l'on dispose d'un **spectrophotomètre mono-faisceau**, le zéro est réalisé avant chaque mesure en utilisant une cuve témoin remplie de solvant.
- si l'on dispose d'un **spectrophotomètre bi-faisceaux**, le zéro est réalisé avec deux cuves témoins identiques contenant le solvant. Par suite, la mesure d'absorbance résulte de la différence d'absorption entre deux cuves : une cuve témoin et une cuve contenant la solution à analyser.

Choix de la longueur d'onde d'étude

Le choix de la longueur d'onde d'étude nécessite le tracé préalable d'un spectre d'absorption c'est-à-dire de l'absorbance de la solution sur toute une gamme de longueurs d'onde. On obtient alors une courbe qui peut avoir l'allure suivante.



En l'absence d'interaction avec d'autres composés, on se place habituellement au maximum d'absorbance afin de diminuer les erreurs expérimentales et d'augmenter la sensibilité de la technique.

Bonnes pratiques en spectrophotométrie

- Avant d'effectuer la mesure, rincer la cuve avec la solution à étudier.
- Vérifier que les faces de la cellule exposées au faisceau lumineux sont propres.
- Tenir la cellule par les angles de façon à ne pas salir ses faces.
- Afin de diminuer le risque de pollution, commencer les mesures avec les solutions les moins concentrées.

1.6 Application à la détermination de la concentration d'une solution

a) Réalisation d'une courbe d'étalonnage

La loi de Beer-Lambert établit la proportionnalité de l'absorbance avec la concentration d'une solution contenant une unique espèce absorbante à faible concentration (typiquement inférieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Cela peut être utilisé pour déterminer la concentration d'une solution.

Pour cela, on réalise une **gamme étalon**, c'est-à-dire une série de solutions dont les concentrations sont différentes mais restent autour de la concentration supposée de la solution inconnue.

En pratique, on prépare une solution mère et on réalise des dilutions de celle-ci. Pour ce TP, on dispose d'une solution mère de diiode I_2 , à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Cas des réactions en phase gazeuse : mesure de la pression

En phase gazeuse, on peut enregistrer la pression régnant dans le réacteur, au cours du temps, à condition, bien sûr (!), que le nombre de moles de gaz varie au cours de la réaction à étudier.

On utilise, sauf mention explicite contraire, l'équation d'état du gaz parfait :

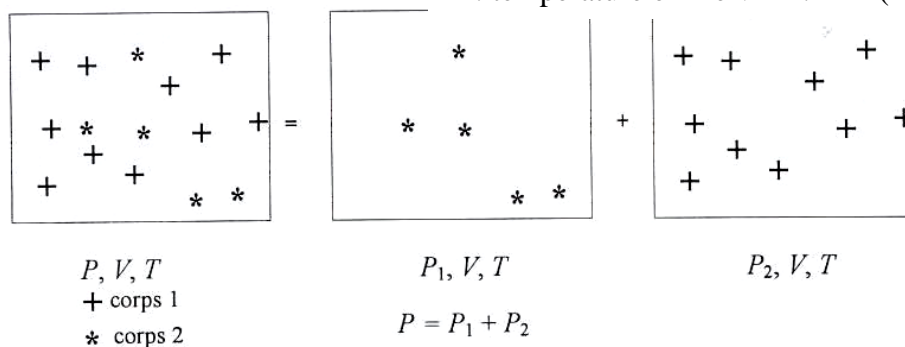
$$PV = nRT$$

P : pression en Pascal (Pa) : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

V : en m^3

R : $8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

T : température en Kelvin : $T(\text{K}) = 273 + \theta(^{\circ}\text{C})$



La pression partielle de chaque gaz dans le milieu est égale à la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans l'enceinte.

De façon générale : $P = \sum_i P_i$ $P = n_{\text{gaz}} \frac{RT}{V}$ $P_i = n_i \frac{RT}{V}$

- On peut utiliser la fraction molaire du gaz i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{gaz}}} \quad \text{et} \quad P_i = x_i \cdot P \quad (\text{et} \quad \sum_i x_i = 1)$$

- On utilise aussi souvent la notion de densité pour les mélanges gazeux :

$$d_i = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{ref}}} \quad * \quad \text{pour gaz, référence = air : } \rho_{\text{ref}} = \rho_{\text{air}}$$

(* pour solides et liquides, référence = eau : $\rho_{\text{ref}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$)

l'air est considéré comme constitué de 80% diazote et 20% dioxygène.