

# TRANSFORMATIONS LENTE OU RAPIDE

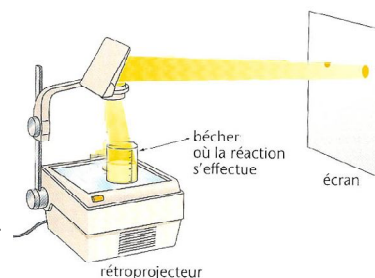
## 1. APPROCHE EXPERIMENTALE

### Dispositif.

Dans un bécher de 100 mL, on verse, à l'aide d'une éprouvette graduée de 50 mL:

- 25 mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 M
- 25 mL d'eau distillée;
- 10 mL HCl environ 1 M

On place le bécher sur le rétroprojecteur et on visualise à l'écran l'évolution du milieu réactionnel.



### Observations.

Dans le bécher, au moment du mélange, le milieu reste transparent. A l'écran, on visualise une tache lumineuse.

Au bout de quelques secondes, le contenu du bécher devient blanc de plus en plus laiteux. A l'écran, la tache lumineuse prend une coloration jaune clair qui au cours du temps évolue vers un jaune-orangé, puis rouge sombre et enfin noire: la lumière est alors totalement absorbée.

### Exploitation.

Une réaction a lieu mais il lui faut «un certain temps» pour se réaliser

### Conclusion.

Nous avons admis dans les classes précédentes que toutes les transformations se produisent de manière instantanée. Si cela est vrai pour les transformations acide-base, il n'en est pas de même pour les transformations d'oxydoréduction.

L'emploi des adjectifs «lent» et «rapide» pour qualifier une transformation chimique dépend de l'échelle des temps que l'on se fixe et du détecteur employé pour mesurer l'avancement du système réactionnel.

De même qu'en Mécanique, il n'y a pas de barrière bien définie entre les mouvements rapides et les mouvements lents, en Chimie, il n'y a pas de frontière bien définie entre une transformation rapide et une transformation lente, et la distinction repose sur la qualité de l'instrument de mesure.

Le plus souvent, l'instrument d'observation est l'oeil, et on adopte la classification suivante.

## 2. REACTIONS LENTES OU RAPIDES.

### 2.1. TRANSFORMATIONS RAPIDES.

Une transformation rapide se fait en une durée trop courte pour que nous puissions en suivre l'évolution à l'oeil ou avec nos instruments de mesure. Il semble que la transformation se fasse sitôt que les réactifs sont en contact. On peut estimer que sa durée est inférieure à une seconde.

### Exemples.

- La décomposition d'un explosif;
- Les réactions de précipitation, comme la précipitation du chlorure d'argent. Dès la mise en contact des réactifs, les précipités apparaissent:  
$$\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{Sol})}$$
- Les réactions acido-basiques

Mais aussi certaines réactions d'oxydoréduction, comme la réaction entre les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$  et les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  en milieu acide.

### 2.2. TRANSFORMATIONS LENTES.

Une transformation lente peut être suivie à l'oeil ou par nos instruments de mesure pendant plusieurs minutes, plusieurs heures...

- Exemples.
- La formation de la rouille;
  - La fermentation alcoolique.....

### 2.3. AUTRES TRANSFORMATIONS EXTREMEMENT LENTES.

Certaines transformations sont tellement lentes qu'il semble qu'elles ne puissent pas se produire. On dit qu'elles sont cinétiquement bloquées.

### Exemple:

- La synthèse de l'eau: 
$$2 \text{H}_{2(\text{gaz})} + \text{O}_{2(\text{gaz})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})}$$
- La décomposition de l'eau oxygénée: 
$$2 \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{O}_{2(\text{gaz})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{Liq})}$$

Cette transformation est très lente mais, étant favorisée par la lumière, l'eau oxygénée est vendue dans des flacons colorés. On verra ce facteur «accélérateur» dans le chapitre suivant sur les facteurs cinétiques.

Par ailleurs il existe également des systèmes qui n'évoluent pas, car aucune réaction spontanée ne peut s'y dérouler: de tels systèmes sont dits stables. Nous reviendrons sur ces réactions chimiques.

### 3. LES FACTEURS CINÉTIQUES (Voir Tp Chimie 01)

Une réaction considérée comme infiniment lente peut-elle devenir rapide si l'on modifie les conditions expérimentales ?

Inversement, est-il possible de ralentir une réaction rapide ?

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence. Mais d'autres causes peuvent intervenir: les grandeurs qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des **facteurs cinétiques**.

Valable pour tous les systèmes chimiques:

- Plus la température du milieu réactionnel est élevée, plus la durée de la transformation est courte.
- Plus la concentration initiale des réactifs est grande, plus la durée de la transformation est courte.
- En général, la vitesse d'évolution est indépendante des concentrations en **produits** de la réaction.

Il existe d'autres facteurs cinétiques que la température et la concentration initiale des réactifs:

- l'emploi des catalyseurs (qui fera l'objet d'une étude ultérieure);
- la lumière;
- le solvant dans lequel la réaction qui s'effectue.
- Dans le cas où l'un des réactifs est un solide, son état plus ou moins divisé (plaque, poudre...) c'est-à-dire la surface de contact entre les réactifs est un facteur cinétique. Plus la surface de contact des réactifs est grande, plus la durée de la transformation est courte.

Ce dernier résultat est très important car de nombreuses réactions industrielles font intervenir des réactifs solides: c'est le cas de toutes les réactions utilisées pour préparer des métaux.

### 4. INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE.

Dans tout ce chapitre, aucune des réactions chimiques étudiées n'est instantanée. Cela signifie que les réactifs, même mélangés, ne se transforment pas immédiatement.

Pourquoi ? Comment expliquer que la température accélère une réaction chimique ? Comment interpréter le fait que la concentration soit aussi un facteur cinétique ?

Une interprétation microscopique permet de répondre à ces questions.

#### 4.1. LES CHOCS EFFICACES.

Les entités chimiques (atomes, molécules ou ions), présentes dans un fluide (liquide ou gaz) sont en mouvements rapides, incessants et désordonnés.

Par exemple, la vitesse moyenne des molécules d'un gaz est de quelques centaines de mètres par seconde (la vitesse moyenne des molécules de dioxygène et de diazote de l'air que nous respirons est de 500 m.s<sup>-1</sup> environ).

Elles vont donc être amenées à se heurter: après chaque choc (dans les conditions usuelles, le nombre de chocs subis par une molécule d'un gaz pendant 1 seconde est de l'ordre de 10<sup>8</sup> à 10<sup>9</sup>), les molécules changent de direction de façon imprévisible.

Pour constituer une molécule HCl<sub>(gaz)</sub> lors de la réaction chimique entre le dihydrogène H<sub>2(gaz)</sub> et le dichlore Cl<sub>2(gaz)</sub>, il faut que des atomes provenant de la molécule H<sub>2</sub> et d'autres provenant de la molécule Cl<sub>2</sub>, soient échangés. Le seul moment où ces atomes, appartenant initialement à des molécules distinctes, sont suffisamment proches les uns des autres, est le bref instant du choc entre ces molécules.

De l'énergie cinétique mise en jeu peut alors être utilisée pour ébranler les deux molécules, rompre certaines liaisons chimiques et en former d'autres. Cela se produit lors de certains chocs dits **efficaces**.

Pour qu'un choc soit efficace, il faut donc que :

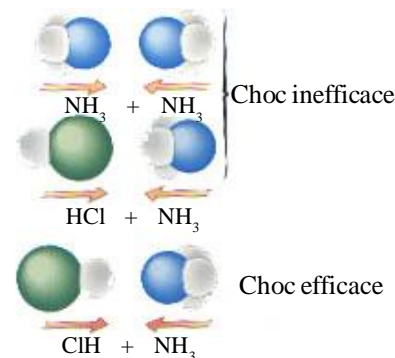
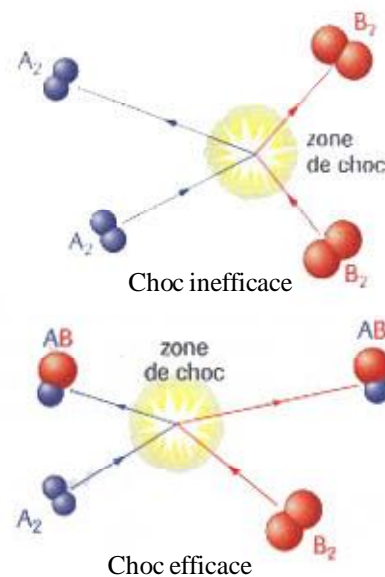
- Les deux molécules se heurtent avec suffisamment de violence: l'énergie nécessaire à la rupture de certaines liaisons chimiques est prélevée sur l'énergie cinétique des molécules ou des ions au moment du choc. Si cette énergie n'est pas suffisante, le choc est inefficace

Mais également parmi tous les chocs seuls peuvent être efficaces:

- les chocs entre réactifs;
- les chocs où les deux molécules ont la disposition géométrique convenable.

#### Remarque.

Ce qui vient d'être vu pour les gaz est également valable dans le cas des réactions en solution. Il s'y produit aussi des chocs faisant intervenir les molécules de solvant.



Efficacité d'un choc pour le processus d'équation:



## 4.2. CONSEQUENCES DE LA NOTION DE CHOCS EFFICACES.

### Choc et cinétique.

Le concept de chocs efficaces permet de comprendre le fait que les transformations chimiques sont lentes. En effet, plus de réactifs sont consommés, moins les chocs entre les molécules restantes de réactifs deviennent fréquents. La réaction ne se termine théoriquement jamais complètement car les dernières molécules mettent un temps infini pour se rencontrer.

### Influence de la température.

La vitesse des molécules augmente avec la température, la violence des chocs également. Les chocs sont également plus fréquents; parmi ces chocs, les chocs efficaces sont plus probables.

La température est un facteur cinétique.

Remarque.

L'absence d'agitation thermique correspond au zéro absolu.

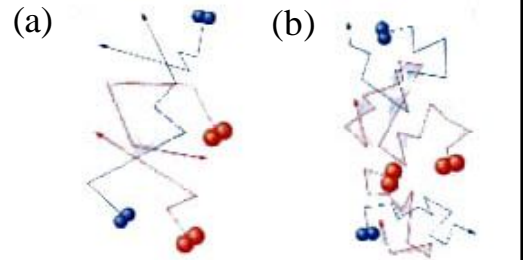
### Influence de la concentration.

En solution, comme en phase gazeuse, les molécules ou les ions solvatés se heurtent et peuvent réagir. Lorsque les réactifs sont concentrés, les probabilités de rencontres sont plus importantes et la vitesse de la réaction augmente.

La concentration est un facteur cinétique.

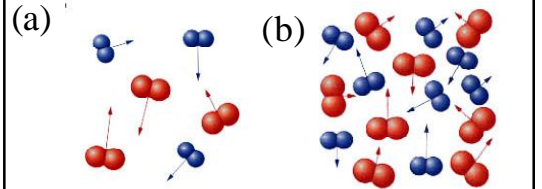
### Réaction apparaissant comme instantanée.

De nombreuses réactions impliquant des ions de charges opposées nous apparaissent instantanées, même à basse température. Elles sont en fait particulièrement rapides car les chocs ne se font plus au hasard mais sont guidés par l'attraction électrostatique entre cations et anions.



Influence de la température (pour une même concentration des réactifs):

- (a) Température basse peu de chocs et vitesse petite  
(b) Température élevée beaucoup de chocs et vitesse grande



Influence de la concentration des réactifs (à une température donnée):

- (a) Concentrations petites: peu de chocs et vitesse petite  
(b) Concentrations grandes: beaucoup de chocs et vitesse grande

## 5. APPLICATIONS.

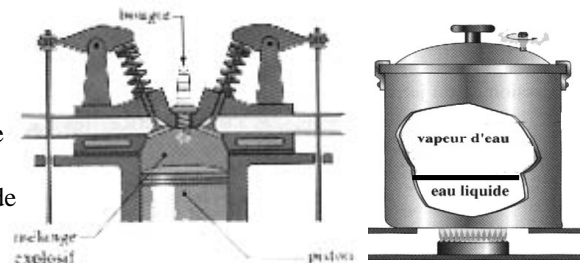
### 5.1. ACCELERATION OU DECLenchement d'une réaction lente.

- Certaines réactions sont trop lentes à la température ordinaire pour être mises en oeuvre industriellement; les contraintes économiques obligent à les réaliser à températures élevées à laquelle la réaction devient suffisamment rapide.

Exemple: Dans un haut fourneau, la réduction de l'oxyde de fer en fer métal a lieu à haute température: le métal est obtenu à l'état liquide.

- On accélère la cuisson des aliments dans un autocuiseur où la température de cuisson est voisine de 110°C.

- Certains mélanges comburant-combustible sont cinétiquement inertes à la température ordinaire. Leur combustion doit être déclenchée par une élévation de température. C'est le rôle de l'allumette dans le mélange d'air et de méthane à la sortie d'un brûleur. C'est aussi celui de l'étincelle jaillissant entre les électrodes de la bougie, pour le mélange d'air et de vapeurs d'essence contenu dans les cylindres des moteurs à combustion interne.

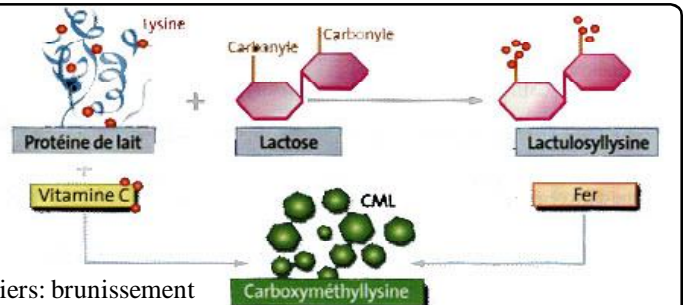


### Comment la chaleur crée de «mauvaises» molécules.

Les boulangers, les torréfacteurs, les cuisiniers... sont familiers de la réaction de Maillard, à l'origine des phénomènes de brunissement des aliments lorsqu'ils sont chauffés. Cette réaction peut aussi intervenir dans des aliments stockés à température ambiante. Après six mois de conservation, on constate une augmentation de la réaction précoce de Maillard de l'ordre de 40 à 50% de la valeur initiale à la sortie d'usine.

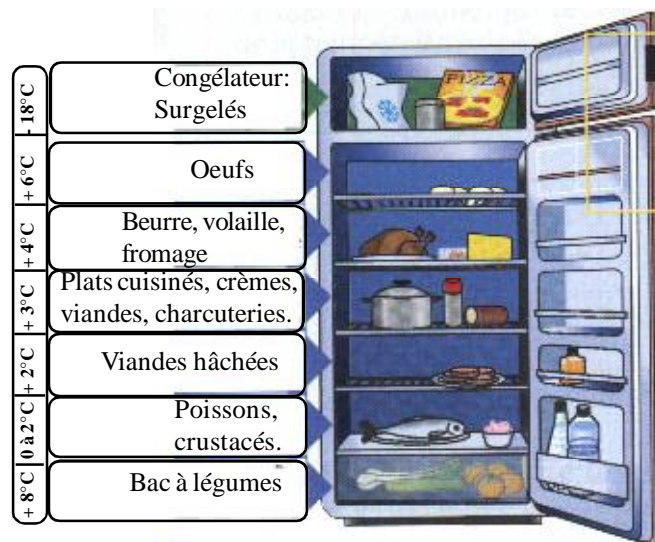
Elle a deux conséquences: l'une, favorable et recherchée par les cuisiniers: brunissement qui s'accompagne d'arômes nouveaux (la bonne odeur du pain bien cuit). L'autre, préjudiciable: une modification de la structure des protéines, avec baisse éventuelle de digestibilité.

Dans la phase initiale de la réaction, la fonction carbonyle d'un sucre réagit avec la fonction amine d'un acide aminé. Le lactose réagit sur les résidus lysine des protéines pour former de la lactulosyllysine, ce qui abaisse la valeur nutritionnelle de la protéine. Dans la phase avancée de la réaction, la lactulosyllysine génère de nouveaux composés qui créent des pontages entre protéines. Le fer mène à la formation de carboxyméthyllisine (CML). En présence d'oxygène, la vitamine C, comme le lactose mais 100 fois plus vite, réagit avec la lysine pour donner des composés similaires, en particulier du CML.



## 5.2. BLOCAGE DE REACTIONS.

- Conservation des aliments. Les aliments subissent, sous l'action de microorganismes, des réactions de dégradation altérant leur goût et pouvant conduire à des toxines graves pour la santé. Ils sont donc conservés au réfrigérateur (4°C environ) et au congélateur (18°C environ).
- Les cellules biologiques sont maintenues dans l'azote liquide à -196°C pour stopper les réactions biologiques et la division cellulaire.
- La **trempe** consiste à refroidir brutalement un mélange réactionnel afin de bloquer la transformation à une date donnée. Le système garde ainsi la composition qu'il avait à la date du refroidissement.



### QUELLES SONT LES CAUSES DE LA LENTE DEGRADATION DES PAPYRUS ?

Au fil du temps les vestiges du passé ont lentement altérés. La préservation du patrimoine amène les scientifiques à rechercher les causes des dégradations de notre héritage culturel et éventuellement à y remédier.

Par exemple, le papyrus contient de la lignine renfermant des groupes susceptibles de réagir avec le dioxygène. Leur oxydation conduit à des cétones responsables du jaunissement et à des acides qui détruisent le papier. L'encre la plus habituellement utilisée est le noir de fumée, stable chimiquement. En revanche, certaines couleurs, comme celle de l'orpiment (ou jaune d'or), sont sensibles à l'oxydation. L'acétate de cuivre (vert) peut oxyder le support ou certaines encres présentes sur le papyrus.

## 6. RAPPELS SUR LES NOTIONS D'OXYDOREDUCTION.

### 6.1. APPROCHE EXPERIMENTALE.

#### Dispositif.

On plonge une lame de zinc découpée dans une solution de sulfate de cuivre (II), de couleur bleue, couleuvre des ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .  
On sort la lame de zinc au bout de quelques secondes.

#### Observations.

On constate que la partie précédemment immergée est recouverte d'un dépôt de couleur rouge brique.

#### Caractérisation des produits formés.

On place dans un bécher la solution de sulfate de cuivre (II) et une quantité importante de zinc. On agite avec un agitateur magnétique.  
On attend que la solution devienne incolore, puis on la filtre et on recueille le filtrat dans un bécher.

On ajoute dans le filtrat, une solution d'hydroxyde de sodium. On obtient dans un premier temps un précipité blanc qui se redissout dans un excès de soude.

#### Interprétation.

Les réactifs sont les ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  et le zinc métal.

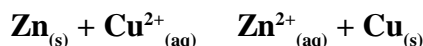
Dans la réaction entre le zinc en poudre et les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , ceux-ci constituant le réactif limitant, la disparition de la couleur bleue montre qu'ils disparaissent complètement.

Les produits de la réaction sont:

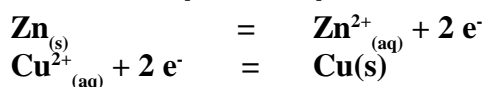
- le cuivre métal Cu apparu sur la plaque de zinc (dépôt rouge) ou sur le filtre lors de la filtration;
- les ions zinc  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  caractérisés par la précipitation de la soude et sa redissolution.

#### Conclusion.

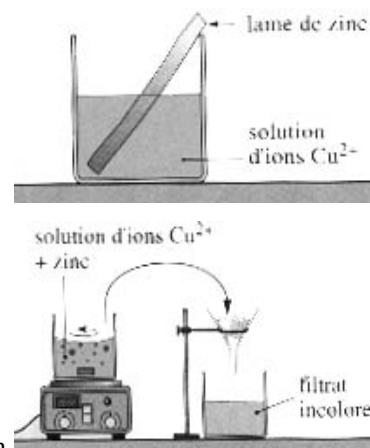
La transformation réalisée correspond à la réaction d'équation:



On peut considérer que cette équation résulte des deux étapes:



Il s'agit d'un transfert d'électrons: un atome de zinc fournit deux électrons qui sont captés par un ion cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .



## 6.2. OXYDANTS ET REDUCTEURS.

Un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder un ou plusieurs électrons**.

Lors de cette transformation, le réducteur s'oxyde; une **oxydation** est donc une perte d'électrons.

### Exemple.

Le zinc Zn métal est un réducteur car il est capable de céder deux électrons au cours de la réaction d'oxydation de bilan: 
$$\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$$

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capturer un ou plusieurs électrons**.

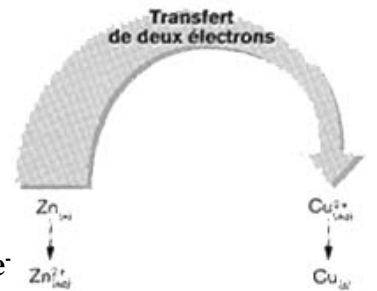
Lors de cette transformation, l'oxydant se réduit; une **réduction** est donc une capture d'électrons.

### Exemple.

Les ions cuivre  $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$  sont des oxydants car ils sont capables de capturer deux électrons au cours de la réaction de réduction de bilan: 
$$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$$

**Méthode  
mémotechnique.**

oxydant gagne  
réducteur perd



## 6.3. LES COUPLES OXYDANT/REDUCTEUR.

Raisonnons dans le cas de l'écriture formelle définie ci-avant:



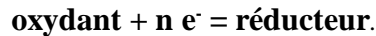
Le zinc nous y apparaît comme un réducteur et l'ion  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ , capable de capturer deux électrons (si la transformation s'effectue de droite à gauche), est un oxydant.

On dit que: - l'ion  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$  est l'oxydant conjugué du zinc Zn;  
- ou que le zinc Zn est le réducteur conjugué de l'ion  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ .

l'ensemble de ces deux espèces constitue un couple oxydant/réducteur que l'on représente par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (dans un couple, l'oxydant est toujours écrit avant le réducteur).

Un couple oxydant/réducteur est l'ensemble d'un oxydant et d'un réducteur qui se correspondent dans les réactions d'oxydoréduction.

Un couple oxydant/réducteur est caractérisé par l'écriture formelle suivante qui porte le nom de demi-équation d'oxydoréduction:



Le tableau ci-dessous présente quelques couples oxydant/réducteur à connaître ainsi que leur demi-équation d'oxydoréduction.

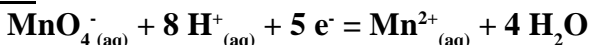
Couple	Nom de l'oxydant	Nom du réducteur	demi-équation
$\text{H}^{+}_{(aq)}/\text{H}_{2(gaz)}$	ion $\text{H}^{+}_{(aq)}$	dihydrogène	$2 \text{H}^{+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{H}_{2(gaz)}$
$\text{Mn}^{+}_{(aq)}/\text{M}_{(s)}$	cation métallique	métal	$\text{Mn}^{+}_{(aq)} + n e^- = \text{M}_{(s)}$
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	ion Fe (III)	ion fer (II)	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$
$\text{MnO}^{-}_{4(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$	ion permanganate	ion manganèse (II)	$\text{MnO}^{-}_{4(aq)} + 8 \text{H}^{+}_{(aq)} + 5 e^- = \text{Mn}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{O}$
$\text{I}^{2(aq)}/\text{I}^{-(aq)}$	diode	ion iodure	$\text{I}^{2(aq)} + 2 e^- = 2 \text{I}^{-(aq)}$
$\text{S}_4\text{O}^{2-}_{6(aq)}/\text{S}_2\text{O}^{2-}_{3(aq)}$	ion tétrathionate	ion thiosulfate	$\text{S}_4\text{O}^{2-}_{6(aq)} + 2 e^- = 2 \text{S}_2\text{O}^{2-}_{3(aq)}$

## 6.4. ECRIRE LES DEMI-EQUATIONS D'OXYDOREDUCTION.

La demi-équation d'oxydoréduction associée à un couple oxydant/réducteur vérifie la conservation des éléments et la conservation de la charge électrique:

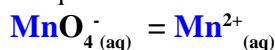
- on doit parfois, pour réaliser la conservation des éléments, faire intervenir des ions  $\text{H}^{+}_{(aq)}$  ou des molécules d'eau;
- la conservation de la charge électrique se réalise en faisant intervenir des électrons.

### Exemple.



**Point méthode:** Comment équilibrer ??

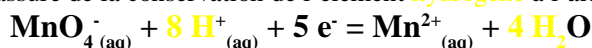
On vérifie que la conservation de l'élément **manganèse** est respectée:



On s'assure de la conservation de l'élément **oxygène** à l'aide des molécules d'eau, qui constituent le solvant.



On s'assure de la conservation de l'élément **hydrogène** à l'aide des protons solvatés, le milieu étant acide



On s'assure de la conservation des charges à l'aide d'électrons:



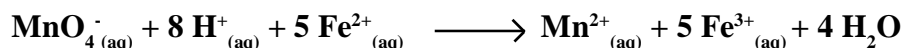
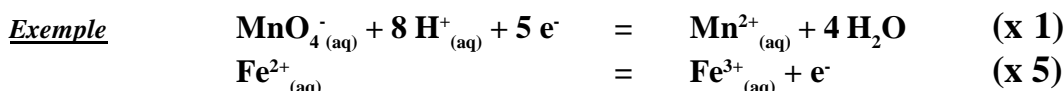
La demi-équation d'oxydoréduction du couple  $\text{MnO}^{-}_{4}/\text{Mn}^{2+}$  est alors écrite correctement.

Dans une demi-équation d'oxydoréduction, on fait figurer le signe =; une demi-équation d'oxydoréduction peut être écrite dans un sens ou dans l'autre.

## 6.5. ECRIRE LES REACTIONS D'OXYDOREDUCTIONS.

On obtient l'équation d'une réaction d'oxydoréduction en considérant qu'elle résulte d'un transfert d'électrons. Le réducteur fournit des électrons et, puisque ceux-ci n'existent pas à l'état libre en solution aqueuse, ils sont aussitôt captés par l'oxydant.

Il faut additionner les deux demi-équations après les avoir affectés des coefficients multiplicatifs nécessaires pour que le nombre d'électrons cédés soit égal au nombre des électrons captés.



## 1.6. REACTIONS DE TRANSFERT DE PARTICULES.

La comparaison des caractéristiques des réactions acido-basiques ou d'oxydoréduction permet de mettre en évidence les analogies qui existent entre elle. Elle peuvent être considérées comme des réactions mettant en jeu des transferts de particules.

Type de réaction	Particule échangée	Donneur de particule	Accepteur de particule	Demi-équation
Acido-basique Oxydoréduction	$\text{H}^+$ $\text{e}^-$	Acide HA Réducteur Red	Base $\text{A}^-$ Oxydant Ox	$\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$ $\text{Red} = \text{ne}^- + \text{Ox}$

Les couples oxydant/réducteur ne doivent pas être confondus avec les couples acide/base:

- les premiers sont l'objet d'échanges d'ions  $\text{H}^+$ ;
- et les derniers sont l'objet d'échanges d'électrons.

## 7. RAPPEL CLASSES ANTERIEURES: LA NOTION D'AVANCEMENT.

Pour suivre l'évolution des quantités de matière des réactifs et des produits au cours de la transformation chimique, on construit un *tableau descriptif* utilisant l'avancement.

L'*avancement de la réaction* grandeur notée  $x$ , exprimée en mol, permet de décrire l'évolution d'un système chimique en cours de transformation.

L'avancement permet de calculer les quantités de matière des produits et des réactifs restant au cours d'une transformation chimique.

Les couples d'oxydoréduction mis en jeu sont:  $\text{SO}_4^{2-} \text{(aq)} / \text{SO}_2 \text{(aq)}$   $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{(aq)} / \text{Cr}^{3+} \text{(aq)}$   
Les masses molaires: Potassium  $M_K = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$  Chrome  $M_{Cr} = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$   
Oxygène  $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$  Fer  $M_{Fe} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

### SOLUTION DE DIOXYDE DE SOUFRE.

On dispose dans une fiole jaugée, de 1,0 L d'une solution incolore de dioxyde de soufre de concentration:

$$C_1 = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On dispose de cristaux de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  On prépare une solution de dichromate de potassium en dissolvant 3,55 g de ce composé dans l'eau pour obtenir 250 mL d'une solution.

1°) Ecrire l'équation de cette dissolution.

2°) Calculer la concentration molaire  $C_2$  de la solution obtenue.

3°) En déduire la concentration molaire des ions potassium  $\text{K}^+ \text{(aq)}$  et dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{(aq)}$ .

$V_1 = 16,7 \text{ mL}$  de la solution de dioxyde de soufre sont placés dans un bécher et on y ajoute  $V_2 = 20,8 \text{ mL}$  de la solution de dichromate de potassium

4°) Quel est l'oxydant ? Quel est le réducteur ?

5°) Ecrire l'équation de cette réaction (on précisera les demi-équations d'oxydoréduction mises en oeuvre).

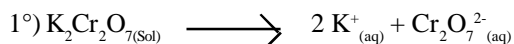
6°) Déterminer la composition molaire de l'état initial du système.

7°) Déterminer l'avancement maximal de la réaction et le réactif limitant.

8°) Déterminer la composition molaire de l'état final du bécher.

9°) En déduire la concentration des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-} \text{(aq)}$  en fin de réaction.

10°) Quel volume du réactif en défaut, aurait-il fallu introduire pour respecter les proportions stoechiométriques ?



2°) On applique la relation  $C_2 = \frac{n}{V}$  avec  $n = \frac{m}{M}$  soit  $C_2 = \frac{m}{M \times V} = 4,83 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

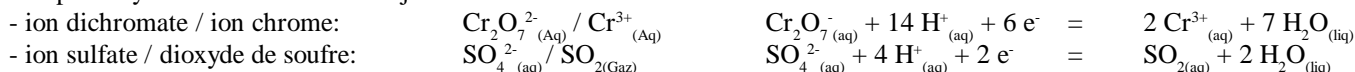
On aura calculé la masse molaire du dichromate de potassium:

$$M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{Sol})} = 2 \times M_{(\text{K})} + 2 \times M_{(\text{Cr})} + 7 \times M_{(\text{O})} = 2 \times 39,1 + 2 \times 52,0 + 7 \times 16,0 = 294,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

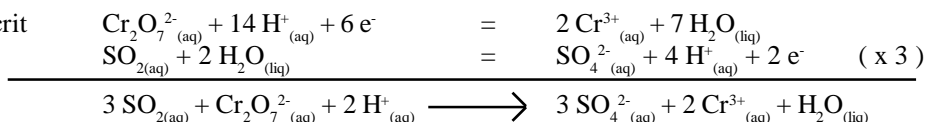
3°) A la vue de l'équation de dissolution, on aura:  $[\text{K}^+_{(\text{aq})}] = 2 \times C = 9,65 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}] = C = 4,83 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

4°) L'oxydant:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$  Le réducteur:  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$

5°) Les couples oxydant / réducteur mis en jeu sont:



L'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit



6°) On aura  $n_{\text{SO}_2(\text{aq})} = C_1 \times V_1 = 1,2 \times 10^{-1} \times 16,7 \times 10^{-3} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

et  $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})} = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}] \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})} = 4,83 \times 10^{-2} \times 20,8 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

7°) & 8°)

<i>Equation chimique</i>		$3 \text{SO}_{2(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 3 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$					
<i>Etat du système</i>	<i>Avancement (mol)</i>	<i>Quantités de matière (mol)</i>					
Etat initial	0	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$		0	0	
Etat intermédiaire	x	$2,0 \times 10^{-3} - 3x$	$1,0 \times 10^{-3} - x$		3x	2x	

On introduit l'**avancement de la réaction** grandeur notée  $x$ , exprimée en mol, qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique en cours de transformation.

L'avancement permet de calculer les quantités de matière des produits et des réactifs restant au cours d'une transformation chimique.

On recherche lequel des deux réactifs est introduit en défaut.

L'état final d'un système est atteint pour une certaine valeur de l'avancement  $x$ . Cette valeur représente l'**avancement maximal**. On la note  $x_{\text{max}}$ .

Le réactif qui vient à manquer, empêchant ainsi la transformation de se poursuivre est le **réactif limitant** (ou en défaut). Le ou les réactifs encore présents à l'état final sont dits en **excès**.

Dans le cas particulier où tous les réactifs sont consommés à l'état final, cela signifie qu'ils ont été introduits dans les **proportions stoechiométriques** de la réaction. Le mélange des réactifs à l'état initial est alors un **mélange initial stoechiométrique**. Il reste stoechiométrique tout au long de la transformation.

On recherche alors la valeur minimale de  $x$  pour laquelle l'un des réactifs (le réactif limitant) est entièrement consommé et vient à manquer. L'état final est obtenu pour la plus petite valeur de l'avancement maximal.

On suppose que le dioxyde de soufre est le réactif limitant .... alors en fin de réaction il est totalement consommé, soit:

$$n_{\text{SO}_2 \text{ en fin de réaction}} = 2,0 \times 10^{-3} - 3x_{\text{max}} = 0, \text{ soit } x_{\text{max}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On suppose que le dichromate est le réactif limitant .... alors en fin de réaction il est totalement consommé, soit:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ en fin de réaction}} = 1,0 \times 10^{-3} - x_{\text{max}} = 0, \text{ soit } x_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 10,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Des deux valeurs, on prend la plus petite, soit  $x_{\text{max}} = 6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Le réactif limitant est donc le dioxyde de soufre. Il est totalement consommé.

<i>Equation chimique</i>		$3 \text{SO}_{2(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 3 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$					
<i>Etat du système</i>	<i>Avancement (mol)</i>	<i>Quantités de matière (mol)</i>					
Etat initial	0	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$		0	0	
Etat intermédiaire	x	$2,0 \times 10^{-3} - 3x$	$1,0 \times 10^{-3} - x$		3x	2x	
Etat final	$6,7 \times 10^{-4}$	0	$3,3 \times 10^{-4}$		$2,0 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	

9°) La concentration des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  en fin de réaction  $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = \frac{n}{V_{\text{Total}}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{(16,7 + 20,8) \times 10^{-3}} = 5,33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

10°) Il n'est plus nécessaire de faire des hypothèses, pour déterminer quel est le réactif limitant, puisque dans l'énoncé, on sous entend qu'en fin de réaction le dioxyde de soufre et le dichromate sont totalement consommés.

A la vue de l'équation-bilan, on peut écrire: 
$$\frac{n_{\text{SO}_2 \text{ Introduit}}}{3} = \frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ Introduit}}}{1} \quad \text{ce qui donne } n_{\text{SO}_2 \text{ Introduit}} = 3 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ Introduit}}$$

On en déduit

$$n_{\text{SO}_2 \text{ Introduit}} = 3 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ Introduit}} = 3 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})] \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})} = 3 \times 4,83 \times 10^{-2} \times 20,8 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

On en déduit le volume de solution de dioxyde de soufre a prélevé:

$$V_{\text{Prélevé}} = \frac{n_{\text{SO}_2 \text{ Introduit}}}{C_1} = \frac{3,0 \times 10^{-3}}{1,2 \times 10^{-1}} = 25 \text{ mL}$$