

SUIVI TEMPOREL D'UNE REACTION CHIMIQUE

Afin de caractériser quantitativement l'évolution temporelle d'un système chimique, il est nécessaire de connaître sa composition à chaque instant. Diverses méthodes sont utilisées: certaines font appel à des dosages, d'autres exploitent des mesures physiques.

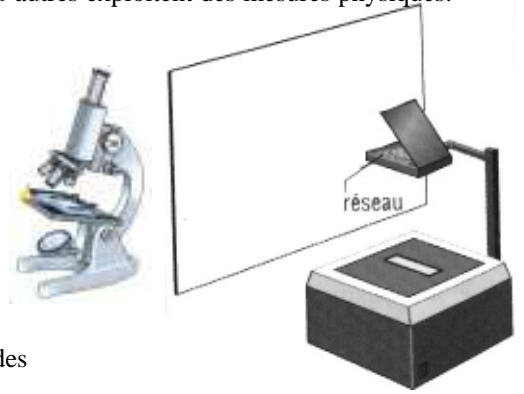
1. RAPPEL CLASSES ANTERIEURES.

1.1. DISPERSION DE LA LUMIERE PAR UN PRISME

Dispositif.

Utilisons un réseau: il a l'aspect d'une feuille transparente, mais il comporte de nombreuses rayures, invisibles à l'oeil nu, mais visibles au microscope.

Le réseau est placé au centre de l'objectif de la projection du rétroprojecteur. Il est éclairé par de la lumière blanche qui passe à travers une fente de 1 à 3 mm de large, réalisée au centre du plateau du rétroprojecteur.



Observation.

L'observateur voit sur l'écran blanc l'image de la fente et, de part et d'autre, des bandes colorées.

Interprétation.

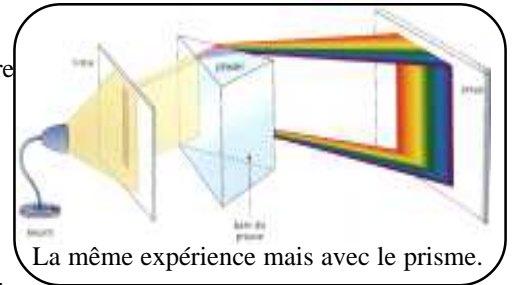
L'écran blanc diffuse les lumières colorées provenant de la décomposition de la lumière blanche. Le réseau a décomposé la lumière blanche.

Conclusion.

La lumière blanche est composée de lumières colorées. L'ensemble des couleurs observées constitue le spectre de la lumière blanche.

Application.

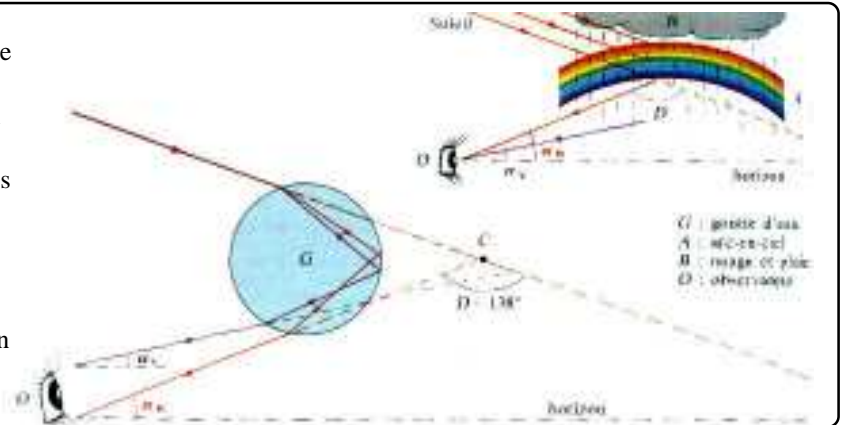
L'arc-en-ciel est dû à la décomposition de la lumière blanche par les gouttelettes d'eau.



Lorsque la lumière solaire arrive sur chacune des gouttes de pluie qui tombent d'un nuage, elle subit une première réfraction, puis une réflexion totale dans la goutte et enfin une seconde réfraction. A l'instar d'un prisme, une goutte d'eau se comporte comme un système dispersif, la déviation étant maximale pour les radiations violettes.

L'observateur qui contemple un arc-en-ciel verra le rouge au-dessus du bleu, les couleurs intermédiaires s'intercalent entre ces deux extrêmes.

On peut montrer, compte tenu de l'indice de réfraction de l'eau, que l'intensité du faisceau émergent est maximale lorsque l'angle D vaut environ 138°.



Remarque.

Nous ne voyons pas le rayonnement ultraviolet perçu par les insectes. Sa présence, pour nous invisible, est détectée par la substance fluorescente qui, sous l'excitation du rayonnement ultraviolet, émet une lumière bleu-verdâtre que l'oeil peut percevoir.



Isaac Newton
(1642 - 1727)

Physicien, mathématicien et astronome, il nous a légué une oeuvre gigantesque. En 1669, il met en évidence la décomposition de la lumière blanche en lumières monochromatiques. Sa théorie heurtait les croyances scientifiques de l'époque. On admettait encore à l'époque les idées d'Aristote selon qui les couleurs étaient un mélange de lumière et d'obscurité, de Képler pour qui la lumière était ternie par les différents matériaux qu'elle traverse, ou de Hooke qui l'estimait constituait de deux couleurs fondamentales, le bleu et le rouge.

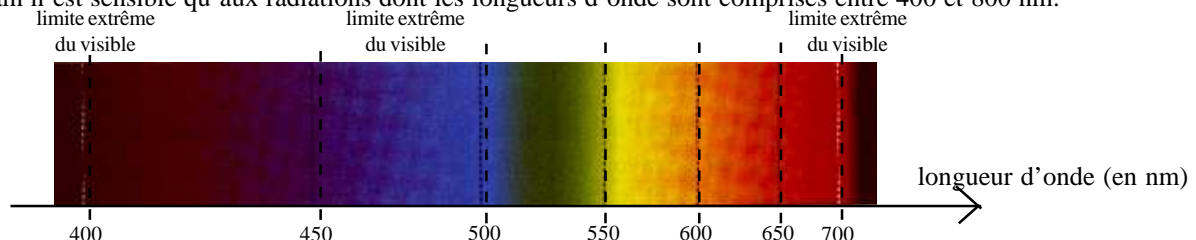
1.2. LA LUMIERE BLANCHE.

La lumière blanche est constituée d'une multitude de radiations colorées, allant du violet au rouge (couleurs de l'arc-en-ciel).

Chaque radiation est caractérisée par une grandeur appelée longueur d'onde, notée λ .

Celle-ci s'exprime en mètre ou en sous-multiples du mètre. Ainsi, la lumière rouge émise par le laser du lycée possède une longueur d'onde de 632,8 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

L'oeil humain n'est sensible qu'aux radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 et 800 nm.



1.3. SYNTHÈSE ADDITIVE DES COULEURS.

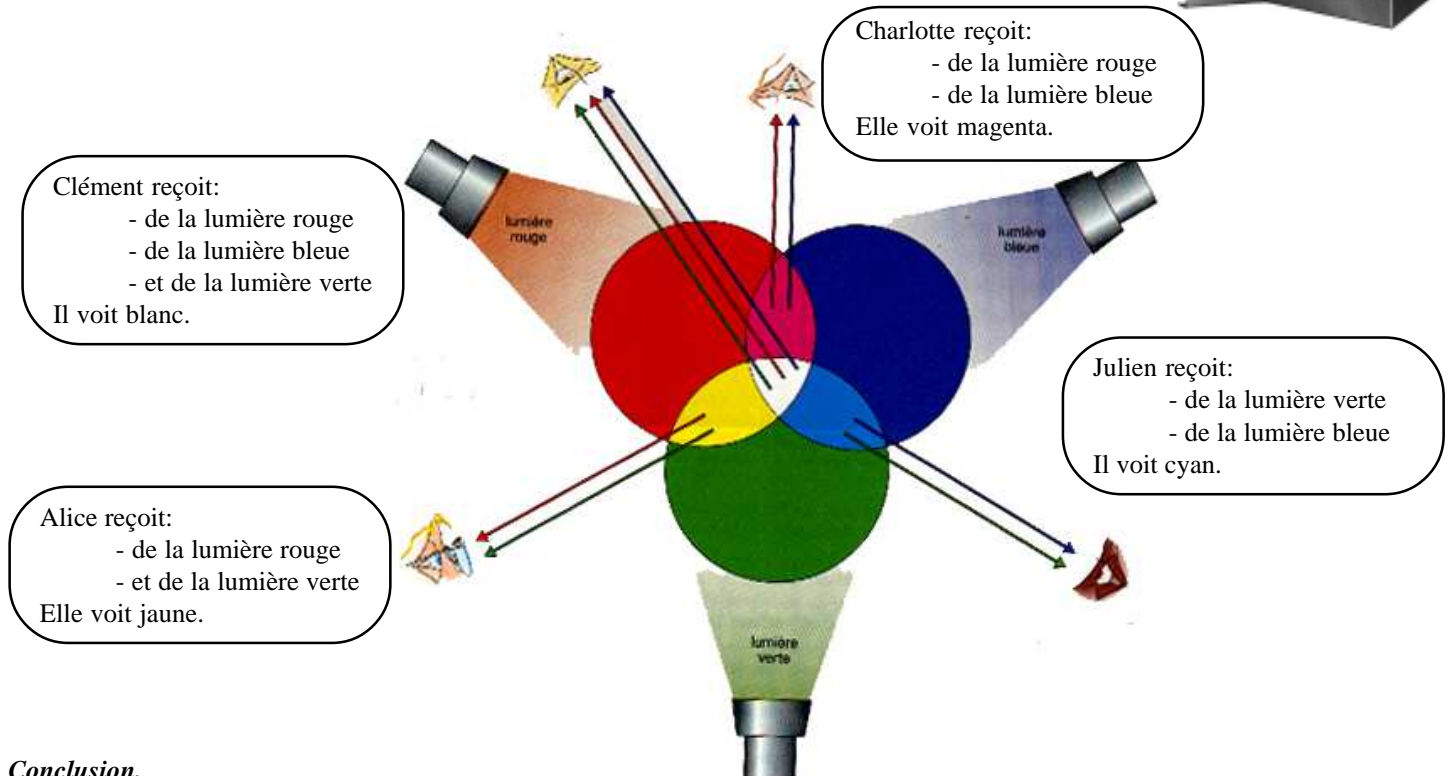
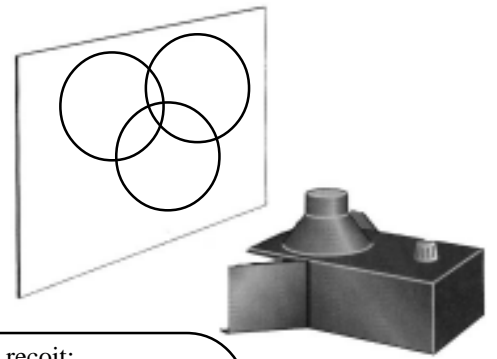
Dispositif.

On éclaire un écran blanc avec des lumières colorées.

Observation.

Dans certaines zones de l'écran, les lumières s'additionnent.

Les lumières cyan, magenta et jaune résultent de l'addition de deux lumières colorées.



Conclusion.

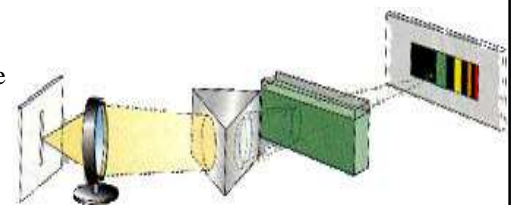
La lumière blanche peut-être obtenue avec l'addition de **trois** lumières bleue, rouge et verte: c'est la synthèse additive.

Il est possible d'obtenir du blanc en ne superposant que **deux** couleurs. On dit alors que le vert et le magenta sont des couleurs complémentaires car leur superposition donne du blanc. De même le bleu et le jaune, le rouge et le cyan.

1.4. LES SPECTRES D'ABSORPTION.

Dispositif.

On dispose du rétroprojecteur dont on visualise le spectre d'émission continu sur l'écran à travers le réseau. On intercale sur le chemin de la lumière une cuve remplie d'une cuve de solution violette de permanganate de potassium.



Observations.

Le spectre présente une bande sombre dans le bleu et le vert.

Interprétation.

Ce spectre de bandes d'absorption est caractéristique de la solution de permanganate de potassium.

Conclusion.



Lorsqu'une solution colorée est traversée par de la lumière blanche, le spectre de la lumière obtenue présente des bandes noires sur le fond coloré du spectre de la lumière blanche: c'est un spectre de bandes d'absorption.

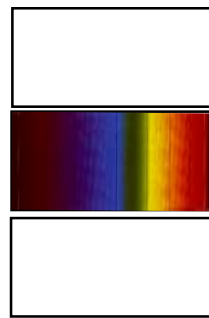
Nous pouvons obtenir de la même manière les spectres d'absorption de la solution de fluorescéine (jaune) qui absorbe le bleu; la solution de sulfate de cuivre (bleu) qui absorbe le rouge....

Un spectre de bandes d'absorption est caractéristique de la substance dissoute. La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

Remarque.

On peut visualiser ce spectre d'absorption pour diverses solutions colorées, à l'aide du spectroscopie numérique relié à l'ordinateur.

Cliquer sur FICHIER.
 Puis cliquer sur OUVRIER
 Choisir «Emis continu intens . spd»
 Mettre la cuve d'eau distillée dans le receptacle.
 Cliquer sur l'icône de la caméra. 
 On doit visualiser l'écran 1.
 Cliquer sur l'icône de la cuve. 
 Choisir «Fermer courbe active à l'écran».
 On doit visualiser l'écran 2.
 On remplace par une cuve de permanganate et on visualise l'écran 3.

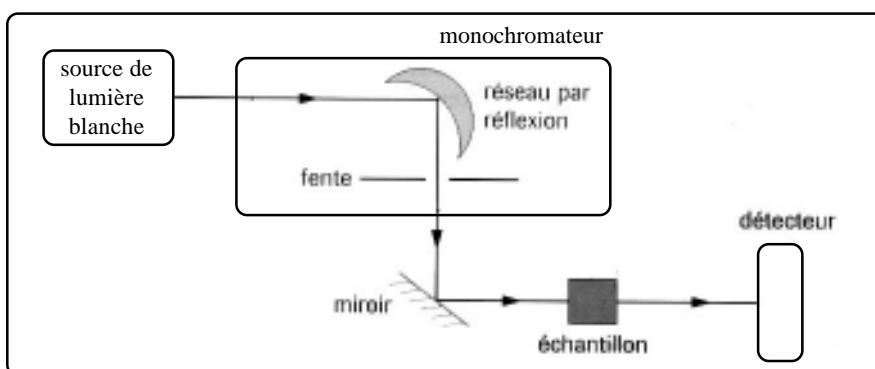


2. LE SPECTROPHOTOMETRE.

Parmi toutes les méthodes qui permettent de suivre l'évolution temporelle d'une transformation chimique, nous allons étudier en détail: la spectrophotométrie. Cette méthode est utilisée quand la réaction met en jeu des espèces colorées.

2.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par la source est décomposée par le prisme ou un réseau. Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser (échantillon). un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.



Un spectrophotomètre comporte:

- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit $\Delta\lambda$ (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde λ appelée «bande passante». On peut faire varier la longueur d'onde λ dans des domaines déterminés;
- Un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

2.2. LES GRANDEURS DONNEES PAR L'APPAREIL

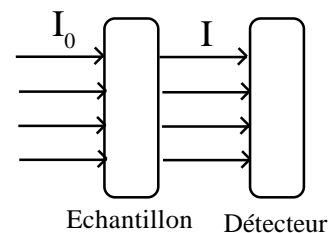
Le détecteur de spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui permet d'afficher différentes valeurs. I_0 représente l'intensité lumineuse incidente et I l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

La transmission est définie par $T = \frac{I}{I_0}$

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorption est définie par $a = 1 - T$ Elle n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorbance est définie par $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ Elle s'exprime sans unité, il s'agit d'une échelle logarithmique.



3. PRECAUTIONS D'UTILISATION.

3.1. REALISER UN BLANC.

Pour que la diminution de l'intensité ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption: réflexion sur les parois de la cuve, du solvant, des autres espèces contenues dans la solution...

En vue de s'affranchir de tous ces paramètres, on réalise une opération appelée *réglage du zéro*.

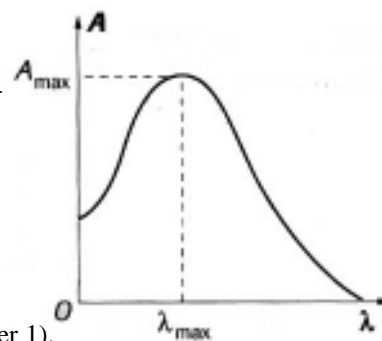
Elle est effectuée avec une cuve contenant le solvant et les espèces autres que celle à étudier; cette solution s'appelle un *blanc*. Cette cuve est placée dans l'appareil et une touche permet de régler la valeur de l'absorbance à zéro et d'afficher zéro sur le spectrophotomètre.

Ce réglage doit être effectué chaque fois que la longueur d'onde de la lumière sélectionnée change.

3.2. RECHERCHE DU MAXIMUM D'ABSORPTION.

On cherche à déterminer la longueur λ_{\max} pour laquelle on obtient un maximum d'absorption. Pour cela, il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique $A = f(\lambda)$. La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée ci-contre.

L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur de la longueur λ_{\max} . λ_{\max} est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le titrage.



4. LA LOI DE BEER-LAMBERT.

4.1. ENONCE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT.

(voir Tp X 3 Atelier 1).

L'absorbance d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres.

En résumé, l'absorbance A (sans unité) de la solution est proportionnelle:

- à la longueur l (en cm) de la solution traversée par la lumière;
- à la concentration molaire c (en mol.L⁻¹) de cette solution.

$$A = \epsilon l c$$

Le coefficient de proportionnalité est noté ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹), est appelé coefficient d'extinction molaire. Il dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière.

Remarque.

Les unités utilisées ne sont pas celles du système international mais ce sont celles employées dans la pratique.

4.2. VALIDITE DE LA LOI BEER-LAMBERT.

La relation n'est vraie que dans certaines conditions:

- la lumière doit être monochromatique;
- la concentration ne doit pas être trop grande;
- la solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz);
- le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente;
- le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

4.3. ADDITIVITE DES ABSORBANCES.

Si une solution contient plusieurs solutés absorbant la lumière, l'absorbance de la solution est égale à la somme des absorbances de chacun des solutés: $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + \dots$

5. DIVERSES APPLICATIONS DE L'ABSORBANCE

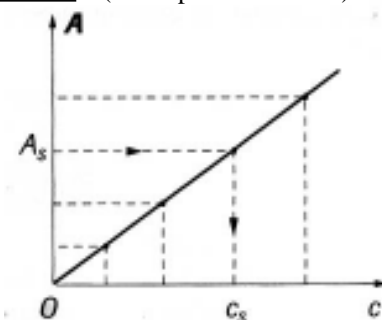
5.1. TITRAGE D'UNE SOLUTION DE CONCENTRATION INCONNUE.. (voir Tp X 3 Atelier 1).

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour titrer une solution colorée. Cette méthode de titrage est non destructive.

Si la loi de Beer-Lambert est bien respectée, on obtient une droite passant par l'origine. On trace ainsi une courbe d'étalonnage.

Pour effectuer le titrage d'une solution inconnue S, on place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance A_S .

A l'aide de la courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration C_S de la solution.



5.2. SUIVI DANS LE TEMPS D'UNE TRANSFORMATION

(voir Tp X 3 Atelier 2).

Le spectrophotomètre est une méthode de choix pour suivre les transformations chimiques.

En effet:

- c'est une technique qui s'applique à un grand nombre de réactions; il suffit de régler le spectrophotomètre sur une longueur d'onde, située dans le visible ou non, absorbée soit par un réactif, soit par un produit;
- elle nécessite une faible quantité de substance;
- elle n'est pas destructive (les espèces chimiques ne sont pas détruites);
- elle peut couvrir une très large échelle de durée; en couplant le spectrophotomètre à un ordinateur, on peut étudier aussi bien des réactions dont la durée est inférieure à la microseconde que des réactions durant plusieurs jours.

6. D'AUTRES METHODES D'ANALYSE PHYSIQUE.

Il existe d'autres grandeurs physiques qui dépendent, par des lois simples, de la concentration de certaines espèces présentes dans le milieu réactionnel:

- Nous avons abordé en classe de première S la conductimétrie. Beaucoup de réactions font intervenir des ions dont la concentration évolue au cours du temps ou dont la nature change. La mesure de la conductivité de la solution permet d'accéder à la concentration de ces ions. Nous aborderons cette méthode dans un prochain chapitre.
- pH-métrie: quand il intervient dans la réaction des ions tels que $H^+_{(aq)}$ ou $HO^-_{(aq)}$, on peut utiliser la valeur du pH pour accéder à la concentration de ces ions;
- Cas des gaz: quand la réaction fait intervenir des gaz, il est possible de mesurer la pression à volume constant ou le volume à pression constante pour accéder à la quantité de matière de gaz mis en jeu avec la relation $PV = nRT$.

Ces techniques présentent plusieurs avantages:

- les mesures sont en général rapides;
- les mesures peuvent se faire en continu;
- il est possible de travailler sur des quantités de matière de réactifs relativement faibles.

C'est pour cette raison que ces techniques physiques sont de plus en plus utilisés, notamment pour des systèmes évoluant de manière rapide.

7. METHODE D'ANALYSE CHIMIQUE.

La méthode que nous allons utiliser est qualifiée de méthode chimique. En effet, on utilise une réaction chimique pour déterminer la concentration dans le milieu réactionnel de l'espèce étudiée.

7.1. LE PRINCIPE.

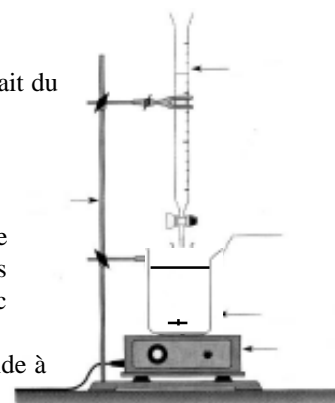
Il s'agit d'analyses réalisées sur des échantillons prélevés au milieu réactionnel en évolution. Ces prélèvements doivent être de faible volume par rapport au volume du milieu réactionnel. Une fois extrait du milieu, l'échantillon est conservé dans de l'eau glacée, afin d'éviter l'évolution du système.

Pour déterminer la concentration d'une espèce, on procède à un dosage.

Remarque.

De même que la trempe permet de «figer» la réaction entre les ions iodure et l'eau oxygénée, le même raisonnement peut alors être tenu pour la réaction de dosage (en l'occurrence, la réaction entre les ions thiosulfate que l'on ajoutera à la burette et les molécules de diiode) qui risque aussi d'être figé et donc rendre impossible la détermination de la quantité de diiode formée à l'instant de la trempe.

Mais cette réaction de dosage quasi instantanée à la température ambiante, devient un peu moins rapide à froid; cependant, cet effet n'est pas perceptible.



7.2. INCONVENIENTS DE LA METHODE.

Par un titrage d'oxydoréduction, nous avons pu déterminer la concentration dans le milieu réactionnel de l'espèce étudiée et son évolution au cours du temps.

Cette technique présente certains inconvénients:

- il faut titrer l'une des espèces chimiques participant à la réaction. La réaction de titrage, elle, doit être rapide par rapport à la réaction étudiée;
- l'étude est effectuée en discontinu;
- il faut effectuer des prélèvements ou disposer de plusieurs échantillons, ce qui nécessite de travailler sur des quantités relativement importantes de réactifs.