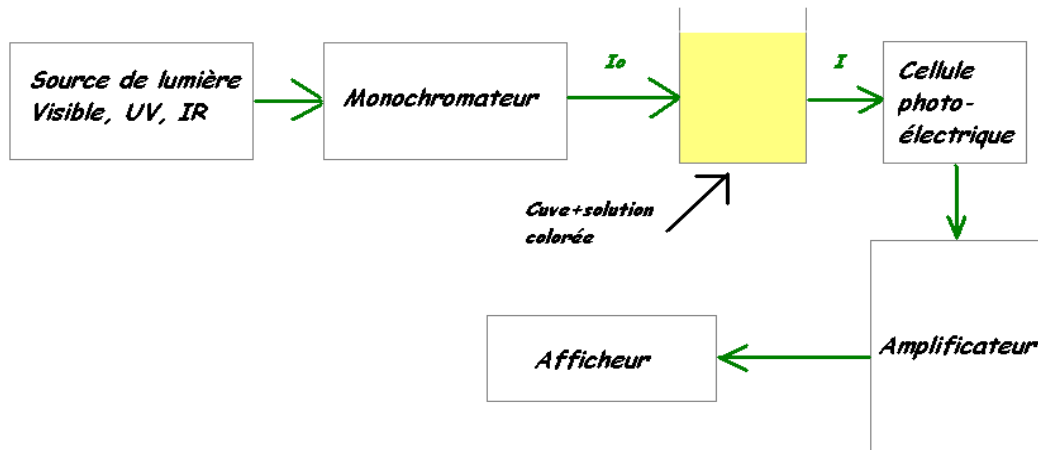


Suivi temporel de réaction

Vitesses de réactions

I. Principe de la spectrophotométrie

1) Principe du spectrophotomètre



$$A_{\lambda} = \log(I_0/I)$$

$$I < I_0$$

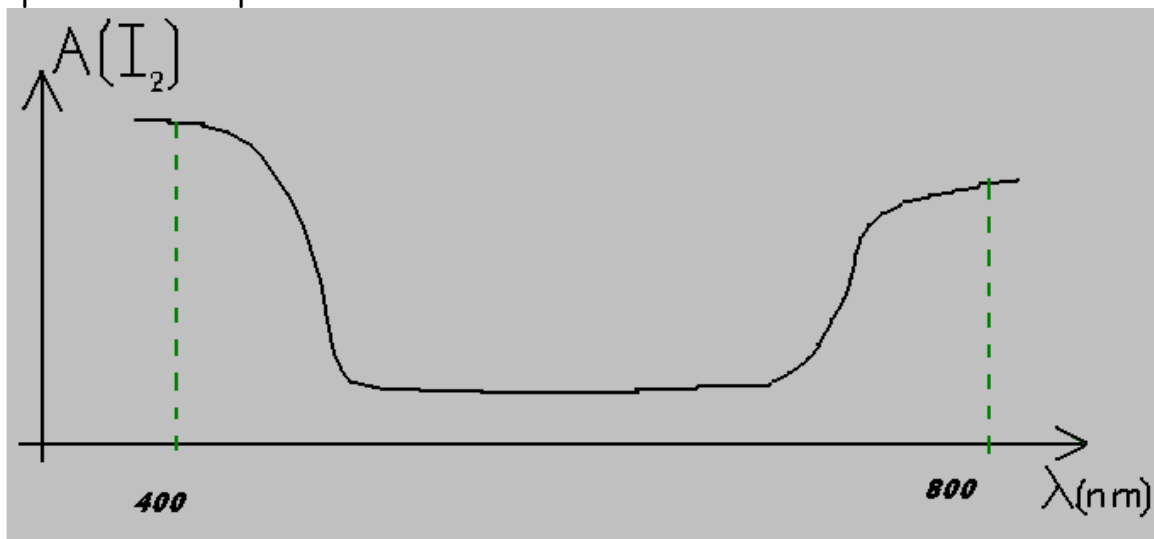
A est sans unité.

Avec le monochromateur, on choisit une longueur d'onde qui est absorbée par la solution.

Exemple: Une solution de diiode est jaune.

Cela signifie qu'elle absorbe principalement les radiations bleu et rouge.

Son spectre d'absorption:



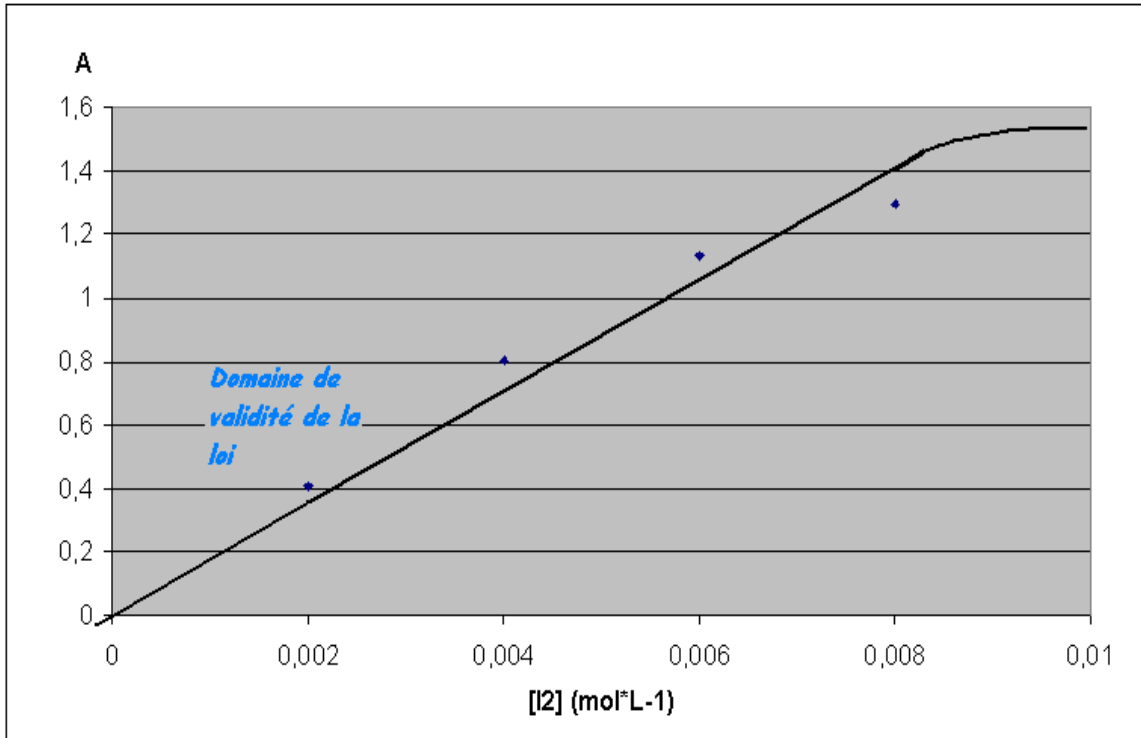
On prendra $\lambda = 490 \text{ nm}$

2) Loi de Beer Lambert

◆ Loi de Beer: l'absorbance est proportionnelle à la largeur de la cuve l

$$A_\lambda = k \cdot l$$

◆ Loi de Lambert:



[I ₂] (mol·L ⁻¹)	0.002	0.004	0.006	0.008
A	0.407	0.803	1.134	1.297

Pour des concentrations suffisamment faibles, l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée.

$$A_\lambda = k' \cdot [X]$$

On en déduit la loi de Beer -Lambert:

Pour des solutions colorées suffisamment diluées et pour une longueur d'onde donnée, on a: $A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [X]$

ϵ_λ : c'est le coefficient d'extinction molaire, il dépend de λ et de la température.

l: m

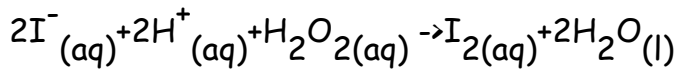
[X]: mol·L⁻¹

Remarque: Si le mélange contient plusieurs espèces colorées, on mesure la somme de leur absorbance.

$$A_\lambda = \sum_i A_\lambda^i = l \cdot \sum_i \epsilon_\lambda \cdot [X_i]$$

3) Suivi spectrophotométrique d'une transformation

On mesure l'absorbance de la solution lors de la transformation entre $I^-_{(aq)}$ et $H_2O_{2(aq)}$

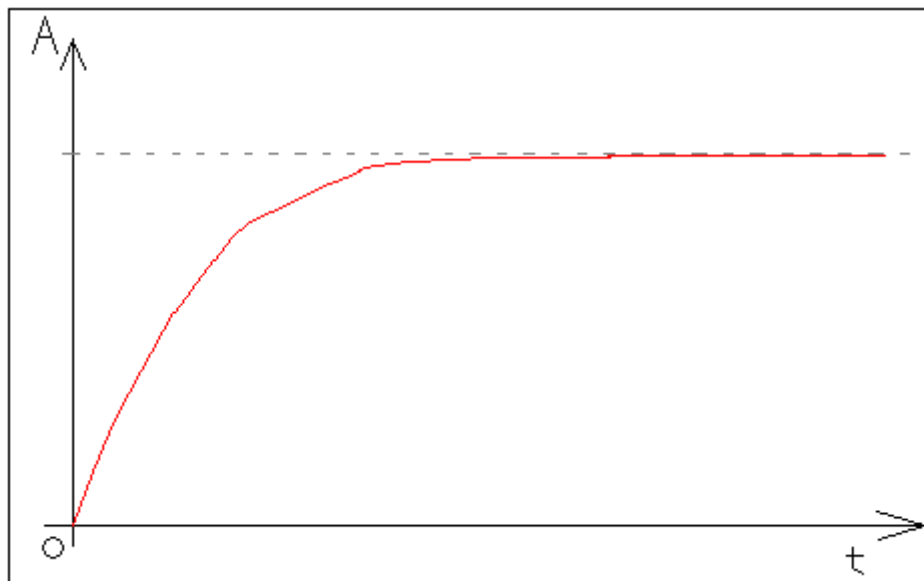


I_2 espèce colorée (variation de A)

On a $A(t) = \epsilon \cdot l \cdot [I_2](t)$

Et $[I_2](t) = n(I_2)(t) / V$

On obtient:



	$2I^-_{(aq)}$	$+ 2H^+_{(aq)}$	$+ H_2O_{2(aq)}$	\rightarrow	$I_{2(aq)}$	$+ 2H_2O(l)$
Etat initial	$ni(I^-)$	$ni(H^+)$	$ni(H_2O_2)$		*	0
Etat en cours	$ni(I^-) - 2x$	$ni(H^+) - 2x$	$ni(H_2O_2) - x$		*	x

Donc $n(I_2)(t) = x(t) = [I_2](t) \cdot V$

$x(t) = (V / \epsilon \cdot l) \cdot A(t)$

x est proportionnel à A

II. Vitesse de réaction

1) Définition

La vitesse volumique instantanée v d'une réaction est la valeur de la dérivée par rapport au temps de l'avancement, le tout divisé par le volume.

$$v(t) = (1/V) \cdot dx(t)/dt$$

$[x]$: mol

$[t]$: s

$[V]$: L

$[v]$: mol·L⁻¹·s⁻¹

Remarque:

"d/dt" est l'opérateur dérivée par rapport au temps.

2) Expression de v à partir des concentrations de toutes les espèces possibles

On exprime à partir des concentrations des réactifs ou des produits quand le volume est constant.

Exemple 1: Avec un produit, I₂

$$X(t) = n(I_2)(t)$$

$$v(t) = (1/V) \cdot dx(t)/dt = (1/V) \cdot dn(I_2)(t)/dt$$

Comme l'opérateur "d/dt" est linéaire, il vient:

$$v(t) = d[I_2](t)/dt$$

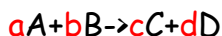
Exemple 2: Avec un réactif, I⁻

$$n(I^-)(t) = n_i(I^-) - 2x$$

$$\Rightarrow x(t) = (n_i(I^-) - n(I^-)(t))/2$$

D'où $v(t) = -(1/2)d[I^-](t)/dt$ car la dérivée d'une constante c'est 0.

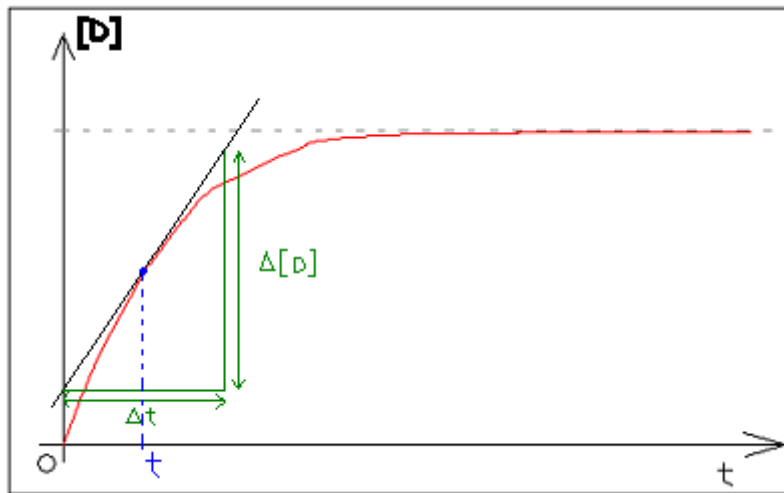
On généralise les deux calculs précédents:



$$v(t) = (1/V) dx/dt = -(1/a)d[A]/dt = -(1/b)d[B]/dt = (1/c)d[C]/dt = (1/d)d[D]/dt$$

3) Détermination graphique de v

Pour un produit D



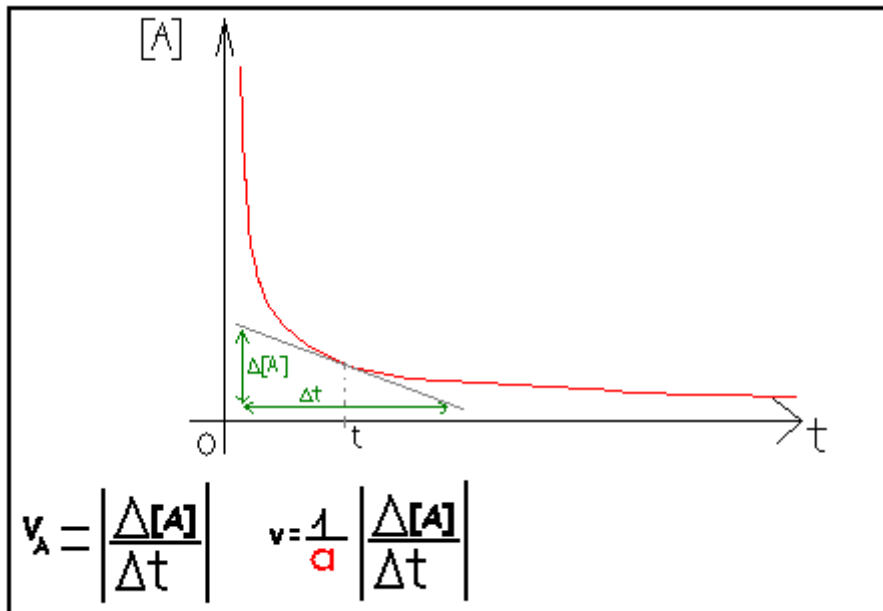
Graphiquement, le terme $d[D]/dt$ représente le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t .

On en déduit la vitesse de formation de l'espèce D.

$$V_D = \Delta[D]/\Delta t$$

Ou la vitesse de réaction $v = (1/d) * \Delta[D]/\Delta t$

Pour un réactif A



4) Evolution de la vitesse

v varie au cours du temps, graphiquement la tangente à la courbe est de plus en plus plate.

Ceci est cohérent car v diminue quand la concentration des réactifs diminue (facteur cinétique).

5) Le temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement parvienne à la moitié de sa valeur finale x_{\max} .

Remarque: attention, $t_{1/2} \neq t_f/2$

Le temps de demi-réaction permet d'évaluer l'ordre de grandeur de la durée totale.

Le mode expérimental de suivi de la transformation dépend de $t_{1/2}$. Le système de suivie (spectrophotométrie, conductimétrie, ...) doit avoir un temps de réaction très inférieur à $t_{1/2}$.