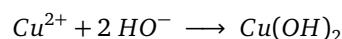


Réaction chimique et spectrophotométrie

5.1 Réaction chimique



5.1.1 Quantité de matière

Mesurer la quantité de matière n (en mol) d'une espèce chimique, c'est compter le nombre d'entité (atome, molécule, ion) de cette espèce chimique en les regroupant en paquet contenant $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ objets, appelé une *mole*.

Si on connaît la masse molaire M (en g.mol^{-1}) de l'espèce et la masse m de l'échantillon de l'espèce chimique alors

$$n = \frac{m}{M}$$

Pour un liquide pur, dont on connaît la masse volumique ρ (en g.mL^{-1}) et le volume de l'échantillon (en mL) alors la quantité de matière est

$$n = \frac{\rho \times V}{M}$$

Pour une espèce chimique en solution de concentration molaire C (en mol.L^{-1}) dont on prélève un volume V (en L), la quantité de matière sera

$$n = C \times V$$

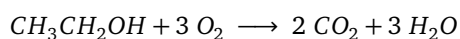
5.1.2 Réaction chimique

Une *réaction chimique* met en présence des *réactifs* qui vont former progressivement des *produits*. Quand un des réactifs disparaît, alors la réaction s'arrête. Ce réactif disparu en premier est le *réactif limitant*.

On peut faire le *bilan de matière* de ce système chimique, c'est à dire faire l'inventaire des espèces en présence et donner les quantités de matière de chaque espèce.

Une réaction chimique est décrite par une *équation bilan* qui donne les proportions dans les quelles les réactifs disparaissent pour former les produits, de manière à *conserver la masse et la charge électrique* de notre système chimique.

Exemples



5.1.3 Tableau d'avancement

Avancement de réaction x L'avancement x d'une réaction est un compteur exprimé en *mol* qui permet de savoir combien de fois la réaction chimique s'est réalisée au niveau microscopique. Il vaut *zéro* au départ et augmente progressivement. On a donc toujours $x \geq 0 \text{ mol}$.

Tableau d'avancement Le *tableau d'avancement* décrit l'évolution d'un système chimique, depuis *l'état initial*, le moment où la réaction démarre, jusqu'à *l'état final*, quand la réaction se termine et que le système n'évolue plus.

Le tableau donne également *l'état intermédiaire* du système lors de son évolution.

Dans ce tableau les réactifs sont consommés, ils disparaissent, les produits sont fabriqués, ils apparaissent.

Quant le *réactif limitant* disparaît en premier, l'avancement à cet instant est *l'avancement maximal* x_{max} . Pour rechercher sa valeur, on calcule la valeur de x permettant de faire disparaître chaque réactif et on gardera la valeur la plus petite, car elle sera atteinte en premier, x partant de zéro. Le réactif correspondant sera le réactif limitant.

La dernière ligne du tableau donne le *bilan de matière* du système, c'est à dire les *quantités de matières* des réactifs et des produits à la fin de la réaction.

Exemples Voir le tableau 5.1. Pour trouver l'avancement maximum, on cherche les valeurs de x permettant d'annuler les quantités de matière n_{Al} et n_{H^+} . On a donc deux équations à résoudre

$$2.0 - 2 \times x_1 = 0$$

et

$$3.5 - 6 \times x_2 = 0$$

Équation chimique		$2 Al + 6 H^+ \longrightarrow 2 Al^{3+} + 3 H_2$			
État du système	Avancement x (en mol)	n_{Al}	n_{H^+}	$n_{Al^{3+}}$	n_{H_2}
État initial	$x = 0$	2.0	3.5	0.0	0.0
État intermédiaire	x	$2.0 - 2 \times x$	$3.5 - 6 \times x$	$0.0 + 2 \times x$	$0.0 + 3 \times x$
État final	$x_{max} = 0.58$	0.83	0.0	1.17	1.75

Table 5.1 – Exemple de tableau d'avancement, les réactifs disparaissent et les produits apparaissent

qui ont pour solution $x_1 = 1.0$ et $x_2 = 1.058$. On garde la plus petite valeur et donc $x_{max} = 0.58 \text{ mol}$ et H^+ est le réactif limitant.

5.2 Spectrophotométrie

5.2.1 Spectrophotomètre

Le spectrophotomètre est un appareil de laboratoire qui permet de mesurer l'absorbance A d'une solution colorée, à une certaine longueur d'onde, en lumière visible, et parfois dans le proche ultra violet.

Il contient une source de lumière colorée dont on peut régler la longueur d'onde, un support de cuve qui sera traversé par la lumière, un capteur de lumière pour mesurer l'intensité transmise et un système de calcul de l'absorbance.

Les spectrophotomètres peuvent afficher l'absorbance pour les plus simples et tracer le spectre d'absorbance complet pour les plus évolués. C'est un appareil standard présent dans les laboratoires de chimie.

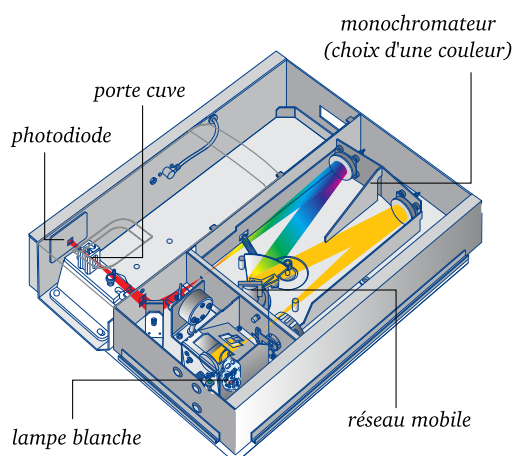


Figure 5.1 – Schéma du spectrophotomètre visible-ultraviolet CARY 60 de Agilent Technologies

5.2.2 Absorbance

On éclaire une cuve de longueur l avec une lumière colorée (autour de la longueur d'onde λ_{max}). On mesure l'intensité I_0 du faisceau traversant une cuve remplie de solvant, et l'intensité I du faisceau traversant la cuve remplie d'une solution colorée de concentration C en mol.L^{-1} (figure 5.2).

On appelle *transmittance* T le rapport $T = \frac{I}{I_0}$. Ce rapport varie de 0 % à 100 %.

On appelle *absorbance* A la quantité

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$$

Les ordres de grandeurs pour A vont de 0 à 4 pour de bons appareils de mesure.

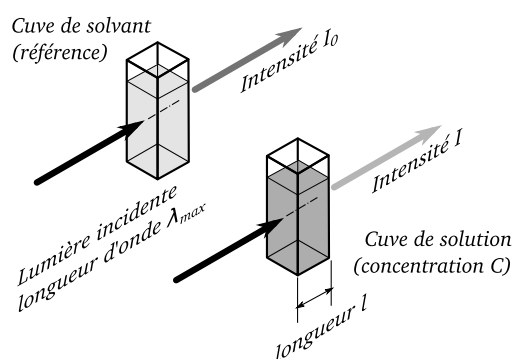


Figure 5.2 – Mesure de l'absorbance d'une solution

5.2.3 Loi de Beer Lambert

Une solution colorée de concentration C en mol.L^{-1} , traversée par un faisceau lumineux de longueur d'onde λ_{max} sur une longueur l , en cm (figure 5.2), et de coefficient d'extinction molaire ϵ , en $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ vérifie la loi de Beer Lambert qui relie l'absorbance A de la solution à sa concentration C par la formule

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Cette loi permet de mesurer la concentration d'une solution colorée à partir de la mesure de son absorbance optique dans le visible.

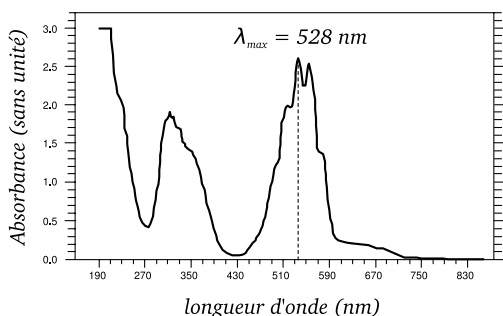


Figure 5.3 – Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de permanganate de potassium. L'absorbance maximale dans le visible se situe vers 528 nm (réf. The Royal Society of Chemistry)

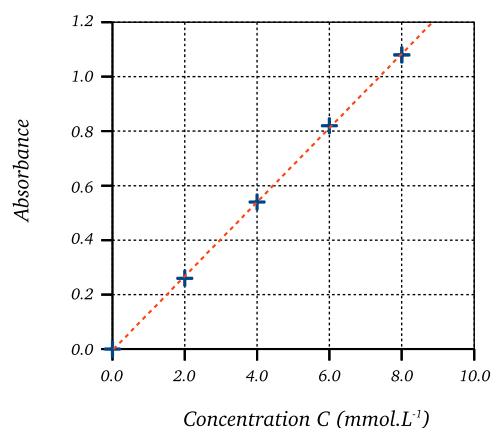


Figure 5.4 – Absorbance en fonction de la concentration pour une solution de I_2

5.2.4 Dosage par colorimétrie

Un dosage consiste à mesurer la concentration d'une espèce chimique en solution. Pour doser une espèce colorée, on va réaliser une courbe d'étalonnage en traçant l'absorbance A en fonction de la concentration C . Ensuite, on mesure au spectrophotomètre l'absorbance de la solution inconnue et on en déduit graphiquement la valeur de la concentration (voir figure 5.4).

Pour mesurer une absorbance au spectrophotomètre, on procède en plusieurs étapes :

- déterminer la longueur d'onde λ_{max} où l'absorbance est maximale (figure 5.3).
- choisir cette longueur d'onde pour la couleur de la source lumineuse du spectrophotomètre
- "faire le blanc", c'est-à-dire mesurer l'absorbance du solvant pur, qui servira de référence
- mesurer l'absorbance de la solution

Lors des mesures d'absorbances, il faut impérativement garder les faces des cuves propres et bien rincer une cuve ayant contenu une solution de forte concentration.

5.3 Exercices

Ex.6 p.90	Ex.7 p.90	Ex.8 p.90
Ex.10 p.90	Ex.11 p.91	Ex.13 p.91
Ex.14 p.91	Ex.16 p.92	Ex.18 p.92
Ex.19 p.93	Ex.21 p.94	

5.4 Corrections

Exercice 6 p.90 Voir table 5.2. Pour trouver l'avancement maximal, on résout les deux équations $5.0 - x_1 = 0.0$ et $8.0 - 2 \times x_2 = 0.0$ qui ont pour solution $x_1 = 5.0$ et $x_2 = 4.0$. On garde la plus petite valeur, donc $x_{max} = 4.0 \text{ mol}$ et HO^- est le réactif limitant.

Exercice 7 p.90 1. D'après la table 5.3, le réactif limitant est le dioxygène O_2 qui a totalement disparu quand l'avancement est maximal. 2. Voir table 5.3. 3. À l'état final $n_{Fe_2O_3} = 2.0 \text{ mol}$ donc $0.0 + 2 \times x_{max} = 2.0$ et donc $x_{max} = 1.0 \text{ mol}$. 4. Comme $n_{O_{20}} - 3 \times x_{max} = 0.0$ alors $n_{O_{20}} = 3.0 \text{ mol}$. 5. À l'état final il reste $10.0 - 4 \times x_{max} \text{ mol}$ de fer, donc $n_{Fe_{final}} = 10.0 - 4 \times 1.0 = 6.0 \text{ mol}$.

Exercice 8 p.90 1. Voir table 5.4. 2. On calcule les valeurs de x_{max} pour la disparition de chaque réactif, on garde la valeur la plus petite, et on trouve que $x_{max} = 2.5 \text{ mol}$. 3. Le réactif limitant est $S_2O_3^{2-}$. 4. Il reste du diiode, le mélange reste coloré, mais en étant un peu plus transparent.

Exercice 10 p.90 1. C'est de diiode I_2 . 2. Pour I^- , on a $V = 50 \text{ mL}$ et $C = 0.50 \text{ mol.L}^{-1}$ donc $n_{I^-} = C \times V = 0.50 \times 50 \times 10^{-3} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Pour le peroxydisulfate un calcul similaire donne $n_{peroxo} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$. 3. Voir table 5.5. 4. La plus petite valeur de x_{max} est obtenue pour $S_2O_8^{2-}$ et $x_{max} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$. 5. Voir dernière ligne de la table 5.5.

Exercice 11 p.91 1.a On lit sur le graphique les quantités de matière à l'état initial, c-à-d quand $x = 0 \text{ mol}$. Graphe a) : $n_{Al_0^{3+}} = 1.5 \text{ mol}$, $n_{HO_0^-} = 6.0 \text{ mol}$, graphe b) : $n_{Al_0^{3+}} = 2.0 \text{ mol}$, $n_{HO_0^-} = 6.0 \text{ mol}$. 1.b L'avancement maximal arrive quand un des réactifs a une quantité de matière nulle (disparition) et donc pour le graphe a), $x_{max} = 1.5 \text{ mol}$ et pour le graphe b) $x_{max} = 2.0 \text{ mol}$. 1.c Graphe a) Al^{3+} est le réactif limitant, pour le graphe b), les proportions sont stœchiométriques, disparition simultanée de tous les réactifs. 2. Voir réponse précédente.

Éq.	$1 \text{ Cu}^{2+} + 2 \text{ HO}^- \longrightarrow 1 \text{ Cu(OH)}_2$		
x (mol)	$n_{\text{Cu}^{2+}}$	n_{HO^-}	$n_{\text{Cu(OH)}_2}$
0	5.0	8.0	0.0
x	$5.0 - 1 \times x$	$8.0 - 2 \times x$	$0.0 + 1 \times x$
$x_{\max}$ $= 4.0$	1.0	0.0	4.0

Table 5.2 – Exercice 6 p.90

Éq.	$4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$		
x (mol)	n_{Fe}	n_{O_2}	$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$
0	10.0	$n_{\text{O}_{20}}$	0.0
x	$10.0 - 4 \times x$	$n_{\text{O}_{20}} - 3 \times x$	$0.0 + 2 \times x$
$x_{\max}$ $= 1.0$	$10.0 - 4 \times x_{\max}$	0.0	$0.0 + 2 \times x_{\max}$

Table 5.3 – Exercice 7 p.90

Éq.	$1 \text{ I}_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{ I}^- + 1 \text{ S}_4\text{O}_6^{2-}$			
x (mol)	n_{I_2}	$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	n_{I^-}	$n_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}$
0	3.0	5.0	0.0	0.0
x	$3.0 - 1 \times x$	$5.0 - 2 \times x$	$0.0 + 2 \times x$	$0.0 + 1 \times x$
$x_{\max}$ $= 2.5$	0.5	0.0	5.0	2.5

Table 5.4 – Exercice 8 p.90

Éq.	$2 \text{ I}^- + 1 \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow 1 \text{ I}_2 + 2 \text{ SO}_4^{2-}$			
x (mol)	n_{I^-}	$n_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$	n_{I_2}	$n_{\text{SO}_4^{2-}}$
0	2.5×10^{-2}	5×10^{-3}	0.0	0.0
x	$2.5 \times 10^{-2} - 2 \times x$	$5 \times 10^{-3} - 1 \times x$	$0.0 + 1 \times x$	$0.0 + 2 \times x$
$x_{\max}$ $= 5 \times 10^{-3}$	1.5×10^{-2}	0.0	5.0×10^{-3}	1.0×10^{-2}

Table 5.5 – Exercice 10 p.90

Exercice 13 p.91 1. L'absorbance étant maximale dans le bleu, la solution absorbe donc davantage dans le bleu. 2. En réglant la longueur d'onde vers 430 nm , on se place au niveau du pic d'absorbance, où le signal est le plus fort. La mesure sera alors plus précise. 3. La couleur de la solution sera complémentaire à la couleur absorbée. Comme on absorbe le bleu, il restera le rouge et le vert dont le mélange donne du jaune : la solution de diiode est jaune.

synthétisée grâce au réchauffement et à l'ensoleillement du printemps. 5. La chlorophylle disparaît de la feuille car elle n'est plus synthétisée à cause de la baisse des températures et de l'ensoleillement. 6. Les spectres d'absorbances sont superposés dans le bleu. 7. a) vers 430 nm , b) vers 450 nm .

Exercice 14 p.91 1. Le dichromate est jaune, il absorbe donc essentiellement dans le bleu. On choisit donc 400 nm qui est dans la zone bleue-violette du spectre. Le signal d'absorbance sera plus important. 2. On constate que l'absorbance est proportionnelle à la concentration. La loi de Beer Lambert est donc vérifiée. 3. Après la lecture graphique, on en déduit que $C' = 3.7\text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice 16 p.92 1. Le réactif limitant est l'ion permanganate car il disparaît complètement et la solution devient incolore. 2.

$$n_1 = C_1 \times V_1 = 0.50 \times 20.0 \times 10^{-3} = 0.01\text{ mol}$$

$$n_2 = C_2 \times V_2 = 0.40 \times 5.0 \times 10^{-3} = 0.002\text{ mol}$$

3. Voir table 5.6 . L'ion permanganate est le réactif limitant. 4. La solution sera incolore car l'ion permanganate coloré a totalement disparu.

Exercice 18 p.92 1. Il faut tracer la courbe $A = f(C)$. 2. La courbe $A = f(C)$ étant une droite passant par l'origine, on vérifie la loi de Beer Lambert où $A = k \times C$. 3. Par lecture graphique, on trouve $C = 0.75\text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$. 4. On se place au maximum d'absorbance pour avoir un signal d'absorbance le plus fort possible, afin d'améliorer la précision de la mesure.

Exercice 19 p.93 1. C'est le domaine de l'ultra violet. 2. On se place toujours à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance. 3. Le café contenant le plus de caféine sera le plus excitant. Il aura également le spectre d'absorbance le plus grand. Donc ici, la boisson 2 est la plus concentrée en caféine. 3. Pour $A_2 = 0.53$, on lit environ $t = 16\text{ mg.L}^{-1}$.

Exercice 21 p.94 1. La chlorophylle a absorbe le bleu et le rouge, elle est donc verte. Pour la chlorophylle b : même conclusion. 2. Le bêta - carotène absorbe le bleu et laisse passer le rouge et le vert : sa couleur est donc jaunâtre. 3. En ajoutant les absorbances, seul le vert subsiste. La feuille est verte. 4. La chlorophylle est présente dans la feuille, elle est

Éq.	$2 MnO_4^- + 5 H_2C_2O_4 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Mn^{2+} + 10 CO_2 + 8 H_2O$					
x (mol)	$n_{MnO_4^-}$	$n_{H_2C_2O_4}$	n_{H^+}	$n_{Mn^{2+}}$	n_{CO_2}	n_{H_2O}
0	0.002	0.01	excès	0.0	0.0	solvant
x	$0.002 - 2 \times x$	$0.01 - 5 \times x$	excès	$0.0 + 2 \times x$	$0.0 + 10 \times x$	solvant
x_{max} $= 0.001$	0.0	0.005	excès	0.002	0.01	solvant

Table 5.6 – Exercice 16 p.92