



Transformations "lentes et rapides"

chap.1

Jallu Laurent

I.	Rappels d'oxydo-réduction.....	2
•	L'oxydo-réduction.....	2
II.	Avancement de la transformation	2
•	Rappels	2
•	Avancement et titrage.....	3
III.	Vitesse d'une transformation chimique.....	3
•	« Lente » ou « rapide ».....	3
•	Vitesse de la transformation	4
•	Facteurs cinétiques	4
	Remarque	4



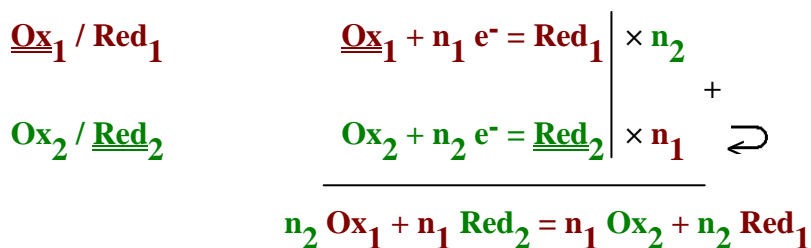
Transformations « lentes et rapides »

I. Rappels d'oxydo-réduction

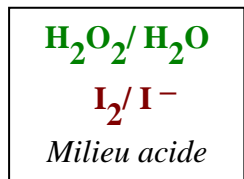
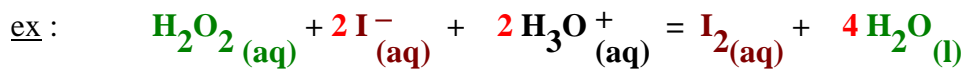
- L'oxydo-réduction

Il s'agit de transferts d'électrons entre deux espèces chimiques :

- Une oxydation est une perte d'un ou plusieurs e^- .
- Une réduction est un gain d'un ou plusieurs e^- .
- Un oxydant capte un ou plusieurs e^- , il subit une réduction.
- Un réducteur cède un ou plusieurs e^- , il subit une oxydation.



- Cette transformation est **spontanée** entre le plus Oxydant et le plus Réducteur.
- Elle nécessite parfois la présence du milieu acide ou basique.
- Elle n'a lieu qu'entre deux couples rédox distincts.



Réduction de l'eau oxygénée par l'iode

II. Avancement de la transformation

- Rappels

L'avancement « x » (mol) au cours d'une transformation, traduit l'évolution des quantités de matière des espèces présentes.

Le tableau d'avancement présente la transformation à différents instants.

ex :

		$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$				
<i>État initial</i>	$x = 0$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0$	$n_{\text{I}^-}^0$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0$	$n_{\text{I}_2}^0$	Excès
<i>État intermédiaire</i> « t »	$x = x(t)$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - x$	$n_{\text{I}^-}^0 - 2x$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 - 2x$	$n_{\text{I}_2}^0 + x$	
<i>État final</i>	$x = x_f$	$n_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 - x_f$	$n_{\text{I}^-}^0 - 2x_f$	$n_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 - 2x_f$	$n_{\text{I}_2}^0 + x_f$	



• Avancement et titrage

- Le réactif limitant est celui qui a disparu à l'état final :

- $n_{\text{limitant}}^0 - x_f = 0$ soit $x_f = x_{\text{max}} = n_{\text{limitant}}^0$ ($x_{\text{max}} = C V$ ou $\frac{m}{M}$)
- Le ou les autres réactifs sont « en excès ».

- Si les réactifs ont tous disparu, ils ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

- $n_{\text{réactif}_1}^0 - x_f = n_{\text{réactif}_2}^0 - x_f = 0$ soit $x_f = n_{\text{réactif}_1}^0 = n_{\text{réactif}_2}^0$
- C'est « l'équivalence » où $n_1^0 = n_2^0 = C_1 V_{1E} = C_2 V_2$

burette graduée : C_1
À l'équivalence V_{1E}

Agitateur

becher : C_2, V_2

$$\frac{S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}}{I_2 / I^-}$$

Dosage ou titrage volumétrique :

$$n_2^0 = C_1 V_{1E} \text{ ou } C_2 = \frac{C_1 V_{1E}}{V_2}$$

La réaction support du dosage est nécessairement totale.
ex : $2 S_2O_3^{2-} (aq) + I_2 (aq) \rightarrow S_4O_6^{2-} (aq) + 2 I^- (aq)$

À l'équivalence :

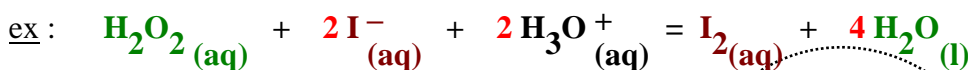
$$n_{I_2}^0 = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^E}{2} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{1E}}{2}$$

III. Vitesse d'une transformation chimique

• « Lente » ou « rapide »

Relativement à la technique d'observation, une réaction est « lente » si durant la mesure, l'avancement « x » ne varie pas de façon significative. Sinon, on la dit « rapide ».

Suivre une transformation nécessite qu'elle soit « lente ». Le choix de la technique de suivi est fonction du temps caractéristique de la transformation, **temps de demi réaction $t_{1/2}$** .



$$x(t) = n_{H_2O_2}^0 - n_{H_2O_2}(t) = \frac{n_{I^-}^0 - n_{I^-}(t)}{2} = \frac{n_{H_3O^+}^0 - n_{H_3O^+}(t)}{2} = n_{I_2}(t) - n_{I_2}^0$$

↗

Suivi conductimétrique

$$\sigma = \sum_1^n \lambda_i X_i$$

↗

Suivi pHmétrique

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

↗

Suivi colorimétrique

$$A = k [X_i]$$

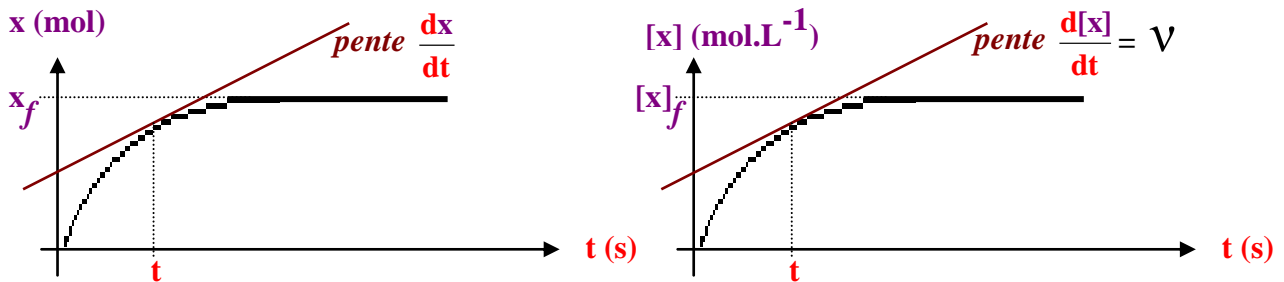


• Vitesse de la transformation

$$V = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

(mol.L⁻¹.s⁻¹) → (mol) → (s) → L

! « V » volume supposé constant de la solution.



• Facteurs cinétiques

La statistique des chocs efficaces montre que la vitesse varie avec :

- La température (l'agitation thermique augmente les chocs efficaces) ;
- La concentration (modifie la fréquence des chocs efficaces) ;
- La catalyse (favorise les chocs).

Remarque

Immanquablement la vitesse décroît au cours d'une transformation chimique (avec la disparition des réactifs, les chocs efficaces sont de moins en moins fréquents). Elle est plus grande lors d'un chauffage. La transformation peut être considérée stoppée par l'eau glacée.