

# Changement de couleur et réaction chimique

Quelle grandeur permet au chimiste de suivre l'évolution d'une réaction chimique ?

## 1) Comment décrire l'évolution d'un système chimique ?

→ T.P. : Avancement d'une réaction chimique

Avec l'exemple de la réaction chimique du T.P.

### 1) Réactif limitant :

La réaction met en jeu le diiode  $I_2$  (aq) et les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  comme réactifs.

Les produits formés sont les ions iodures  $I^-$  (aq) et les ions  $S_4O_6^{2-}$ . Le diiode est la seule espèce colorée. La réaction a pour équation :



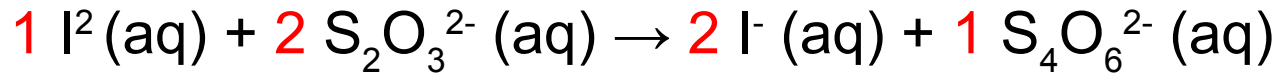
► La solution finale de l'**expérience n° 2** est **incolor**e ; elle ne contient plus de diiode . Le diiode a totalement réagi, c'est le **réactif limitant**.

► La solution finale de l'**expérience n° 3** est **orangée** ; elle contient encore du diiode . Le diiode n'a pas totalement réagi ; c'est le réactif en **excès**. La réaction chimique se déroulant jusqu'à ce que l'un des réactifs ait totalement réagi, le réactif limitant de l'expérience n° 3 est, dans ce cas, l'ion thiosulfate.

Conclusion : Dans une réaction chimique, le réactif limitant est le réactif qui est totalement consommé.

## 2) Stœchiométrie :

L'équation de la réaction étudiée peut s'écrire :



Les nombres **1**, **2**, **2** et **1** sont les nombres **stœchiométriques**. **1** mole de  $\text{I}_2$  réagit avec **2** moles d'ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pour donner **2** moles d'ions  $\text{I}^-$  et **1** mole d'ions  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ .

Les réactifs réagissent toujours ds les mêmes proportions. Cette propriété est appelée **stœchiométrie de la réaction**.

## 3) Avancement et tableau d'avancement :

L'avancement d'une réaction, noté  $x$ , est une grandeur, exprimée en mole, qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique.

Par exemple, pour notre réaction, l'avancement  $x$  est égal à la quantité de diiode consommée. Initialement, lorsque les réactifs sont mélangés, mais avant que la réaction ne débute, l'avancement est nul :  $x = 0$  mol. Puis au cours de la réaction, la valeur de l'avancement  $x$  augmente. En fin de réaction, lorsque le réactif limitant est totale<sup>t</sup> consommé, l'avancement atteint sa valeur maximale, notée  $x_{\text{max}}$ .

Le tableau d'avancement décrit l'évolution des quantités de matière d'un système de l'état initial à l'état final, en fonction de l'avancement  $x$ .  
 Les nombres placés devant l'avancement  $x$  sont **égaux** aux **nombre stœchiométrique** de l'équation. Ils sont précédés d'un signe « - » pour les réactifs et d'un signe « + » pour les produits.

Remarque : Le nombre stœchiométrique 1 n'est pas écrit.

Exemple : le tableau d'avancement de notre réaction chimique :

Équation chimique		$1 \text{ I}_2 (\text{aq}) + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ I}^- (\text{aq}) + 1 \text{ S}_4\text{O}_6^{2-} (\text{aq})$			
État du système	Avancement (mmol)	$n(\text{I}_2)$	$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	$n(\text{I}^-)$	$n(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$
État initial	$x = 0$	0,10	0,40	0	0
État intermédiaire	$x$	$0,10 - 1x$	$0,40 - 2x$	$0 + 2x$	$0 + 1x$
État final	$x_{\text{max}}$	$0,10 - 1x_{\text{max}}$	$0,40 - 2x_{\text{max}}$	$0 + 2x_{\text{max}}$	$0 + 1x_{\text{max}}$

**Pour le diiode  $\text{I}_2$**

$$\begin{aligned} n_1 &= C_1 \cdot V_1 = 1,0 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} \\ &= 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 0,10 \text{ mmol} \end{aligned}$$

**Pour les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

$$\begin{aligned} n_2 &= C_2 \cdot V_2 = 1,0 \times 10^{-2} \times 40 \times 10^{-3} \\ &= 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ &= 0,40 \text{ mmol} \end{aligned}$$

## 4) Avancement maximal $x_{\max}$ :

On détermine la valeur de  $x_{\max}$  pour l'expérience n° 2.

– Si  $I_2$  est le réactif limitant :  $n(I_2) = 0,10 - x_{\max} = 0$  mmol, soit :

$$x_{\max} = 0,10 \text{ mmol.}$$

La quantité finale d'ions  $S_2O_3^{2-}$  est alors :

$$n(S_2O_3^{2-}) = 0,40 - 2 x_{\max} = 0,20 \text{ mmol.}$$

– Si  $S_2O_3^{2-}$  est le réactif limitant,  $n(S_2O_3^{2-}) = 0,40 - 2 x_{\max} = 0$  mmol, soit :

$$x_{\max} = 0,20 \text{ mmol.}$$

La quantité finale de  $I_2$  est alors :  $n(I_2) = 0,10 - x_{\max} = -0,10$  mmol.

Or, une quantité de matière ne peut pas être **négative**. La valeur de  $x_{\max}$  retenue est donc  $x_{\max} = 0,10$  mmol . C'est la **plus petite des deux valeurs de  $x_{\max}$  calculées**. Le réactif limitant est le diiode.

Conclusion : Pour déterminer la valeur de l'avancement  $x_{\max}$ , on calcule les valeurs de l'avancement qui annulent les quantités de chacun des réactifs.

La plus petite de ces valeurs fournit l'avancement maximal  $x_{\max}$ . Le réactif qui lui est associé est le **réactif limitant**

## 5) État final :

La valeur de l'avancement maximal  $x_{\max}$  permet de calculer les quantités finales des espèces chimiques dans le mélange réactionnel.

► L'état final de l'**expérience n° 2** est caractérisé par les valeurs suivantes :

<b>Équation chimique</b>		$I_2 (aq)$	$+ 2 S_2O_3^{2-} (aq)$	$\rightarrow$	$2 I^- (aq)$	$+ S_4O_6^{2-} (aq)$
<b>État final</b>	$x_{\max} = 0,10 \text{ mmol}$	$0,10 - x_{\max} = 0,00 \text{ mmol}$	$0,40 - 2x_{\max} = 0,20 \text{ mmol}$		$2x_{\max} = 0,20 \text{ mmol}$	$x_{\max} = 0,10 \text{ mmol}$

Ce résultat est conforme aux observations expérimentales : le mélange final étant incolore, il ne contient plus de diiode

## 6) Cas d'un mélange initial stœchiométrique :

Un **mélange initial est stœchiométrique** si les quantités initiales des réactifs sont **dans les proportions des nombres stœchiométriques** de ces réactifs. Dans l'état final, les **quantités des réactifs sont nulles**, seuls sont présents les produits de la réaction.

## 2) Comment déterminer la concentration d'une espèce colorée en solution ?

### 1) Absorbance

À l'aide d'un prisme, on réalise la décomposition de la lumière blanche et on observe le spectre sur un écran. On intercale entre le prisme et l'écran une cuve transparente contenant une solution diluée de permanganate de potassium de couleur violette. Le spectre présente alors une **bande sombre** pour des radiations allant du vert à l'orange.

Ainsi, une **solution colorée absorbe certaines radiations** de la lumière blanche et le spectre obtenu est son **spectre d'absorption**.

Conclusion : La couleur d'une solution résulte de la superposition des radiations non absorbées de la lumière blanche.

La proportion de lumière absorbée par une solution, à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, est son absorbance A.

C'est une grandeur additive : l'absorbance d'une solution est la somme des absorbances de toutes les espèces qu'elle contient. Elle se mesure avec un spectrophotomètre.

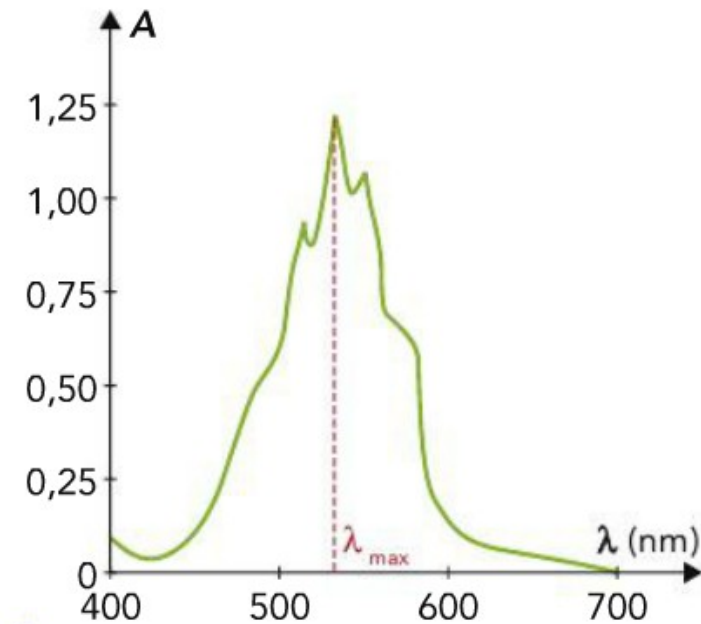
## 2) Spectre d'absorption, $A = f(\lambda)$

Le **spectre d'absorption** d'une solution est le graphe de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (**doc. 10**).

L'étude du spectre permet de déterminer la longueur d'onde notée  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale.

Pour réaliser des mesures d'absorbance, le spectrophotomètre est généralement réglé sur la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du spectre de la solution étudiée.

À cette longueur d'onde, la valeur de l'absorbance étant la plus grande, l'incertitude sur la mesure est la plus petite.



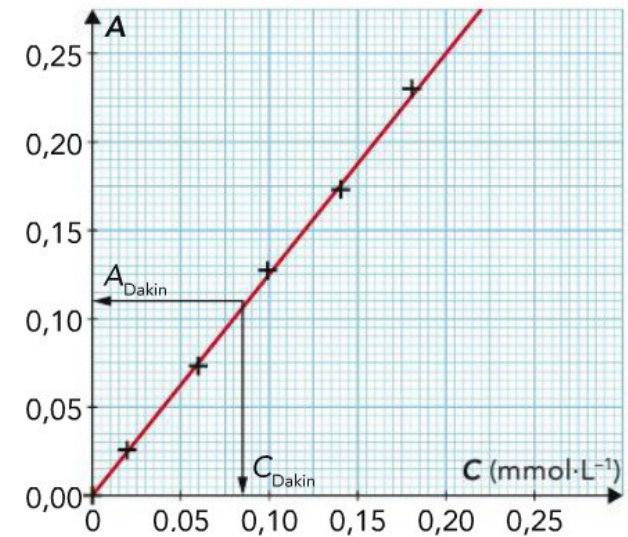
**Doc. 10** Spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium. L'absorbance maximale est obtenue pour  $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ .

## 3) Courbe d'étalonnage, $A = f(C)$

→ T.P. : Dosage d'une espèce colorée en solution



L'absorbance des solutions étudiées est proportionnelle à leur concentration, car le graphe est une droite passant par l'origine. Ainsi  $A = k \cdot C$ .



Courbe d'étalonnage :  
absorbance,  $A$ , pour  $\lambda = 540 \text{ nm}$ ,  
des solutions filles en permanganate  
de potassium en fonction de la  
concentration,  $C$ .

### 3) La loi de Beer-Lambert

Pour une même espèce colorée, la proportion de lumière absorbée croît quand l'épaisseur de solution colorée traversée croît. La relation entre l'absorbance, l'épaisseur de solution traversée et la concentration molaire de l'espèce absorbante constitue la loi de Beer-Lambert.

L'absorbance  $A$  d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à la concentration molaire  $C$  de cette espèce et à l'épaisseur  $\ell$  de la solution traversée :

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C$$

avec  $A$  sans unité,  $\ell$  en cm,  $C$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $\varepsilon$  en  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Le coefficient  $\varepsilon$  est appelé **coefficient d'extinction molaire**. Il dépend de la nature de l'espèce, de la longueur d'onde de la radiation utilisée, du solvant et de la température.

La loi de Beer -Lambert permet de doser une espèce chimique colorée dans une solution.