

A - La transformation d'un système chimique est-elle toujours rapide ? (2 TP, 9 HCE)

L'objectif de cette partie consiste à sensibiliser l'élève à l'importance du paramètre **temps** en chimie. Les transformations chimiques ne sont pas toutes rapides comme cela a été envisagé jusqu'à présent ; elles peuvent même être très lentes. Il est parfois souhaitable d'accélérer ces transformations, par exemple quand on veut optimiser le coût ou réduire la durée de synthèses chimiques, ou bien lorsqu'il s'agit d'éliminer des matériaux usés. Il est parfois souhaitable de les ralentir, par exemple dans le but de conserver des aliments ou d'éviter les phénomènes de corrosion. Il est possible d'intervenir sur différents facteurs tels que la température ou la concentration des réactifs, introduits expérimentalement puis interprétés à l'aide d'un modèle microscopique.

D'un point de vue quantitatif, la transformation chimique est suivie à l'aide de courbes traduisant l'évolution temporelle de la quantité de matière d'une espèce du système. Ces courbes sont utilisées pour évaluer la vitesse de réaction au cours de la transformation. A cette transformation est associée un temps de demi-réaction qui contraint le choix de la technique d'analyse. Les techniques préconisées sont le titrage d'oxydoréduction et la spectrophotométrie.

EXEMPLES D'ACTIVITÉS	CONTENUS	COMPÉTENCES EXIGIBLES
<p>Expériences mettant en évidence qualitativement des transformations lentes et rapides et les facteurs cinétiques, température et concentration des réactifs, à l'aide :</p> <ul style="list-style-type: none"> - d'observations visuelles : $H_2O_2 + I^-$ et $S_2O_8^{2-} + H^+$, tests caractéristiques utilisant le réactif de Fehling, le réactif de Tollens, par exemple, - d'un capteur de pression, d'une balance, d'un conductimètre, etc. <p>Illustrations dans la vie courante : cuisson à l'autocuiseur, conservation des aliments par le froid, etc.</p>	<p>1. Transformations lentes et rapides</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mise en évidence expérimentale de transformations lentes et rapides. - Mise en évidence expérimentale des facteurs cinétiques : température et concentration des réactifs. - Rappels sur les couples oxydant/réducteur et sur l'écriture des équations de réactions d'oxydoréduction. 	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation de la réaction associée à une transformation d'oxydoréduction et identifier dans cette équation les deux couples mis en jeu. - Définir un oxydant et un réducteur. - Montrer, à partir de résultats expérimentaux, l'influence des facteurs cinétiques sur la vitesse de réaction.
<p>Suivi de l'évolution temporelle d'une transformation :</p> <ul style="list-style-type: none"> - par prélèvements successifs et titrages, par exemple réaction de H_2O_2 et I^-, dismutation de H_2O_2, réaction de $S_2O_8^{2-}$ et I^-, - par utilisation d'un manomètre, d'un conductimètre, ou d'un spectrophotomètre. <p>Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps.</p> <p>Utilisation d'un tableur-grapheur pour tracer la courbe $x = f(t)$ par exemple et déterminer la vitesse à différentes dates.</p> <p>Détermination de $t_{1/2}$ à partir de résultats expérimentaux.</p> <p>Expériences qualitatives illustrant le phénomène d'absorption en lumière visible.</p> <p>Observation du spectre d'absorption d'une espèce colorée en solution.</p> <p>Étude expérimentale de la relation entre la concentration effective d'une espèce colorée en solution et l'absorbance pour une longueur d'onde donnée, dans un domaine de concentration donné.</p> <p>Suivi d'une transformation chimique par comparaison avec une échelle de teintes et/ou par spectrophotométrie.</p>	<p>2. Suivi temporel d'une transformation</p> <ul style="list-style-type: none"> - Tracé des courbes d'évolution de quantité de matière ou de concentration d'une espèce et de l'avancement de la réaction au cours du temps : utilisation du tableau descriptif d'évolution du système chimique, exploitation des expériences. - Vitesse de réaction : Définition de la vitesse volumique de réaction exprimée en unité de quantité de matière par unité de temps et de volume. $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$ <p>où x est l'avancement de la réaction et V le volume de la solution.</p> <p>Evolution de la vitesse de réaction au cours du temps.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Temps de demi-réaction noté $t_{1/2}$: Définition et méthodes de détermination. - Choix d'une méthode de suivi de la transformation selon la valeur de $t_{1/2}$. - Une nouvelle technique d'analyse, la spectrophotométrie : L'absorbance A, grandeur mesurée par le spectrophotomètre. Relation entre l'absorbance et la concentration effective d'une espèce colorée en solution, pour une longueur d'onde donnée et pour une épaisseur de solution traversée donnée. - Suivi de la cinétique d'une transformation chimique par spectrophotométrie. 	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier les différentes opérations réalisées lors du suivi de l'évolution temporelle d'un système ; exploiter les résultats expérimentaux. - Définir l'équivalence lors d'un titrage et en déduire la quantité de matière de réactif titré. - À partir de mesures expérimentales et du tableau descriptif de l'évolution du système, représenter, en fonction du temps, la variation des quantités de matière ou des concentrations d'un réactif ou d'un produit et de l'avancement de réaction. - Savoir que la vitesse de réaction augmente en général avec la concentration des réactifs et avec la température. - Interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées. - Connaître la définition du temps de demi-réaction $t_{1/2}$. - Déterminer le temps de demi réaction à l'aide de données expérimentales ou en exploitant des résultats expérimentaux*. - Savoir utiliser, à une longueur d'onde donnée, la relation entre la concentration d'une espèce colorée en solution et l'absorbance.
<p>Illustration des événements au niveau microscopique.*</p>	<p>3. Quelle interprétation donner au niveau microscopique ?</p> <p>Interprétation de la réaction chimique en termes de chocs efficaces.</p> <p>Interprétation de l'influence de la concentration des entités réactives et de la température sur le nombre de chocs et de chocs efficaces par unité de temps.</p>	

* Activités pouvant donner lieu à utilisation des technologies de l'information et de la communication.

Commentaires

Le système chimique a été défini par des quantités de matière présentes à l'état initial, à un état intermédiaire et à l'état final, toutes reliées à l'avancement x . La fonction $x(t)$ donne donc directement accès à l'évolution du système. La détermination de $x(t)$ se fait à partir de mesures de grandeurs reliées aux quantités de matière ou aux concentrations. Les qualificatifs "lent" et "rapide" n'ont pas de valeur absolue. Ils dépendent de la question que l'on se pose sur le système, et de l'instrumentation utilisée pour y répondre. Si l'on se contente d'un suivi à l'œil, des modifications de couleurs ou d'aspect s'effectuant à l'échelle du dixième de seconde (durée de la persistance rétinienne) paraîtront quasi-instantanées. Cette échelle de temps serait en revanche inadaptée si l'on s'intéressait aux mécanismes réactionnels. De façon générale, la résolution en temps d'une évolution suppose que le temps de réponse de l'instrument d'analyse soit petit par rapport au temps de relaxation du système vers l'état final.

La spectrophotométrie ne fait l'objet d'aucun développement théorique ni technique (elle s'intègre bien dans les rappels sur la mesure en chimie, dans la continuité du cours d'optique de seconde, de première et de terminale scientifiques). Il s'agit simplement de montrer et d'utiliser le fait que l'absorbance A , grandeur mesurée par le spectrophotomètre, est proportionnelle à la concentration de l'espèce colorée dans des conditions précises, pour des solutions suffisamment diluées et pour une longueur d'onde donnée.

La vitesse volumique de réaction est définie à partir de l'avancement. Cette définition présente l'avantage de ne pas être attachée à un réactif ou un produit particulier. Elle est également indépendante du volume utilisé. Dans le cas d'une réaction mettant en jeu une espèce colorée, elle est directement reliée à l'évolution de la concentration de cette espèce donc à l'absorbance. La détermination de la valeur des vitesses ne doit pas donner lieu à des calculs ; il s'agit seulement de comparer ces vitesses (à l'aide des coefficients directeurs des tangentes des courbes si l'on ne dispose pas de tableur).

Le temps de demi-réaction correspond au temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale. Dans le cas d'une transformation considérée comme totale, il correspond au temps nécessaire pour qu'il y ait disparition de la moitié de la quantité de matière du réactif limitant.

Les éléments d'interprétation microscopique sont conçus pour permettre à l'élève de dépasser ses perceptions physiologiques et d'enrichir ses représentations dans un cadre purement qualitatif. La réaction chimique nécessite la rencontre des entités réactives et s'effectue à l'occasion d'un choc entre ces entités ; cette image permet d'interpréter qualitativement l'effet de la concentration (agissant sur le nombre de chocs par unité de temps) et de la température (agissant sur le nombre de chocs par unité de temps et sur leur efficacité). La réaction chimique se produit à l'occasion d'un choc efficace entre entités réactives ou produites. Les notions de réaction directe et inverse, de même que la notion d'équilibre, peuvent ainsi être dégagées de façon intuitive.

Cette sensibilisation peut être réalisée à l'occasion d'un jeu, d'une simulation, pouvant donner lieu à une collaboration avec le professeur de mathématiques. La double approche microscopique-macroscopique, initiée en classe de seconde et de première scientifique est ainsi réactivée en terminale.

NB : à propos du niveau "microscopique", le choix a été fait de conserver cette appellation utilisée habituellement en chimie, dès lors que l'on se place au niveau des atomes, ions, molécules. Néanmoins, l'enseignant fait remarquer qu'en sciences de la vie et de la Terre, le terme "microscopique" n'a pas la même signification.

B - La transformation d'un système chimique est-elle toujours totale ? (4 TP, 9 HCE)

L'objectif de cette partie est de faire découvrir qu'une transformation chimique n'est pas toujours totale. Les exemples sont pris dans le domaine des réactions acido-basiques, ce qui justifie l'introduction du pH et de son outil de mesure, le pH-mètre.

Cette situation, nouvelle pour l'élève, amène à modifier l'écriture de la réaction chimique pour rendre compte qu'elle s'effectue dans les deux sens. Un retour sur le niveau microscopique permet d'interpréter l'état final du système comme un état d'équilibre dynamique et non comme un état figé, comme la simple observation pourrait le suggérer.

Une approche expérimentale fondée sur l'étude de la composition d'états d'équilibre permet de montrer que si les concentrations finales en réactifs et en produits dépendent de l'état initial du système, il existe une fonction de ces concentrations, le **quotient de réaction**, dont la valeur numérique dans l'état d'équilibre ne dépend pas de la composition initiale du système ; à une équation de réaction chimique donnée peut ainsi être associée une constante, appelée **constante d'équilibre**.

Des applications sont développées sur des produits de la vie courante : titrages par pH-métrie, conductimétrie ou spectrophotométrie.