

AN : L'informatique au service du chimiste : Suivi cinétique d'une réaction catalysée

La cinétique chimique n'a donc pas comme seul objectif d'optimiser les réactions dans l'industrie chimique, l'un de ces domaines d'application est de valider ou non les mécanismes de réactions proposés et ainsi améliorer la compréhension des réactions chimiques.

Confronter la théorie et l'expérience fait partie du quotidien d'un chercheur spécialisé dans la cinétique chimique. Pour cela il s'appuie sur des programmes informatiques afin de résoudre les systèmes d'équations différentielles données par les mécanismes réactionnels, insolubles par l'homme, et pour vérifier que la modélisation correspond aux valeurs expérimentales.

Document 1 : Etude de la réaction non catalysée

On étudie la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodures I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

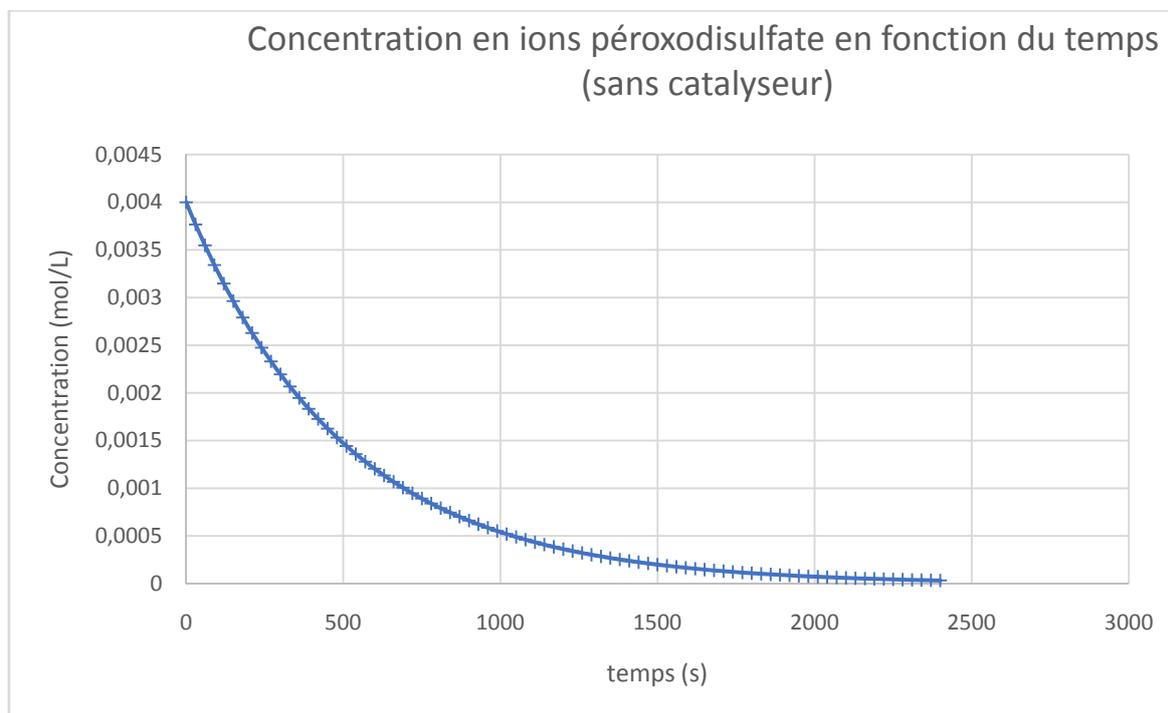
◇ Solutions aqueuses mise à disposition :

- S_1 : iodure de potassium ($K^+(aq) + I^-(aq)$) de concentration en quantité de matière $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.
- S_2 : peroxydisulfate de sodium ($2Na^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$) de concentration molaire $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- S_3 : sulfate de fer (II) ($Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$) de concentration molaire $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

◇ Le protocole suivant a été mis en œuvre pour étudier la réaction sans catalyseur :

- On prélève 20,0 mL de solution S_2 et les introduire dans un bécher A.
- Dans un bécher B, introduire environ 20mL de solution S_1
- On verse le mélange obtenu dans une cuve que l'on introduit dans le spectrophotomètre réglé sur une longueur d'onde de 470nm.
- On lance l'acquisition automatique de l'absorbance toutes les 20secondes durant 10 minutes .

◇ Résultats de l'expérience sans catalyseur : courbe suivante



Document 2 : Etude de la réaction catalysée:

- ◇ On suit le même protocole que le celui du document 1 mais on ajoute **0,5mL de solution S_3 contenant le présumé catalyseur Fe^{2+}** .
- ◇ On obtient un fichier CSV contenant les données de l'acquisition qui sera utilisé par le programme python

Document 3 : Le mécanisme proposé :

Une étude montre que les catalyseurs lors d'une réaction modifient le mécanisme réactionnel, ils peuvent notamment décomposer des étapes de la réaction lentes en plusieurs étapes rapides.

Ici, les couples oxydants-réducteurs suggèrent que le catalyseur Fe^{2+} décompose la réaction en deux étapes :



Dans l'hypothèse où ce mécanisme est correct, deux options sont possibles :

- Option 1 : L'étape 1 impose sa vitesse à la réaction, dans ce cas la loi de vitesse prévoit que l'ordre de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ soit de 1.
- Option 2 : L'étape 2 impose sa vitesse à la réaction, dans ce cas la loi de vitesse prévoit que l'ordre de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ soit de 0.

Document 4 : L'ordre d'une réaction :

En chimie, une réaction admet un ordre par rapport à un réactif A si la loi de vitesse est de la forme :

$$V = k [A]^n$$

n : ordre du réactif (nombre entier).

k : constante de vitesse de la réaction.

A partir de cette loi de vitesse et de la définition de la vitesse on peut établir que :

- Si n = 0 (ordre 0) : alors la concentration de A en fonction du temps est une fonction affine décroissante :

$$[A] = -k t + [A]_0$$

- Si n = 1 (ordre 1) : alors la concentration de A en fonction du temps est une fonction exponentielle décroissante :

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

Document 5 : Extrait du programme python et graphe

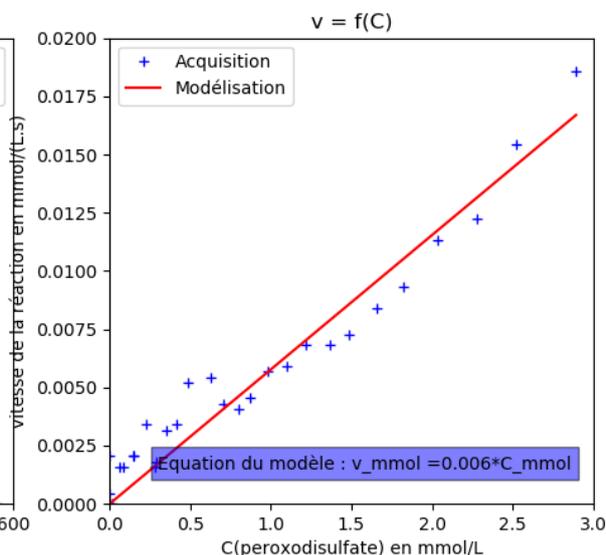
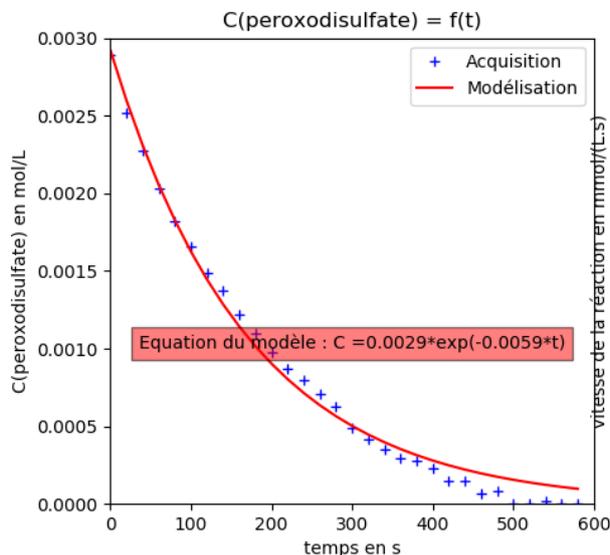
```
#Initialisation des listes vides
Temps=[]
Absorbance=[]
Concentration=[] #Concentration en ion peroxodisulfate en mol/L
C_mmol=[] #Concentration en ion peroxodisulfate en mmol/L

20 Co = float(4.0E-3) #Concentration initiale en ion peroxodisulfate en mol/L
l = 1 #Largeur de la cuve en cm

#Construction des listes
for row in Lecteur:
    Absorbance.append(float(row[0]))
    Temps.append(float(row[1]))

epsilon = float(Absorbance[-1]/Co) #Coefficient d'extinction molaire du diode pour la longueur d'onde de travail en L.mol-1.cm-1

30 for i in range(len(Absorbance)):
    C=Co-Absorbance[i]/(epsilon*l)
    Concentration.append(C)
    C_mmol.append((10E2)*C)
```



Questions :

- 1) A partir des couples d'oxydoréduction donnés, retrouver l'équation de la réaction étudiée ici.
Equation : $S_2O_8^{2-}(aq) + 2 I^-(aq) \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-}(aq) + I_2(aq)$; Couples : $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ et I_2 / I^-
- 2) Déterminer la concentration initiale notée $[S_2O_8^{2-}]_0$ en ions peroxydisulfate dans le mélange réalisé pour la réaction catalysée et vérifier sa valeur dans l'extrait du programme Python.
- 3) Sachant que le diiode est la seule espèce chimique colorée présente dans le mélange, établir la relation entre l'absorbance A de la solution et la concentration en diiode notée $[I_2]$.
- 4) Compléter le tableau d'avancement ci-dessous et trouver l'expression de la concentration en ions peroxydisulfate à un instant quelconque en fonction de l'absorbance de la solution. Retrouver cette expression dans l'extrait du programme Python.

		+	→	+
État initial (x = 0)				
État intermédiaire (x)				

- 5) On peut définir la vitesse de réaction V comme la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate. Donner l'expression de la vitesse de réaction V en fonction de la concentration en ion peroxydisulfate à un instant quelconque.
- 6) Après avoir redéfini le temps de demi-réaction, déterminer approximativement sa valeur pour la réaction avec et sans la présence des ions Fe^{2+} . Conclure sur le rôle présumé de catalyseur des ions Fe^{2+} .
- 7) Quel est l'ordre de réaction par rapport aux ions peroxydisulfate ?
- 8) Dans l'hypothèse que le mécanisme proposé dans le document 3 est correct, en déduire quelle étape impose sa vitesse à la réaction.