

## PROGRAMMER EN PYTHON

### FICHE 4 : MODÉLISER L'ÉVOLUTION TEMPORELLE D'UN SYSTÈME, SIÈGE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

La partie « cinétique » du programme de la spécialité physique-chimie de la classe de terminale aborde la modélisation de l'évolution temporelle d'un système chimique à deux échelles, macroscopique et microscopique, et vise ainsi à répondre aux questions suivantes :

1. À l'échelle macroscopique, comment mesurer la vitesse de formation (ou de disparition) d'une espèce ? De quels paramètres dépend une telle vitesse ? Peut-on caractériser cette dépendance sur le plan mathématique ?
2. À l'échelle microscopique, comment modélise-t-on le déroulement d'une transformation et explique-t-on l'influence des paramètres identifiés à l'échelle macroscopique sur les vitesses de formation ou disparition d'espèces chimiques ?

Les entités étant inaccessibles aux sens, les chimistes utilisent les données acquises à l'échelle macroscopique afin d'élaborer des modèles pour rendre compte du déroulement de la transformation à l'échelle microscopique.

#### *Modélisation à l'échelle macroscopique*

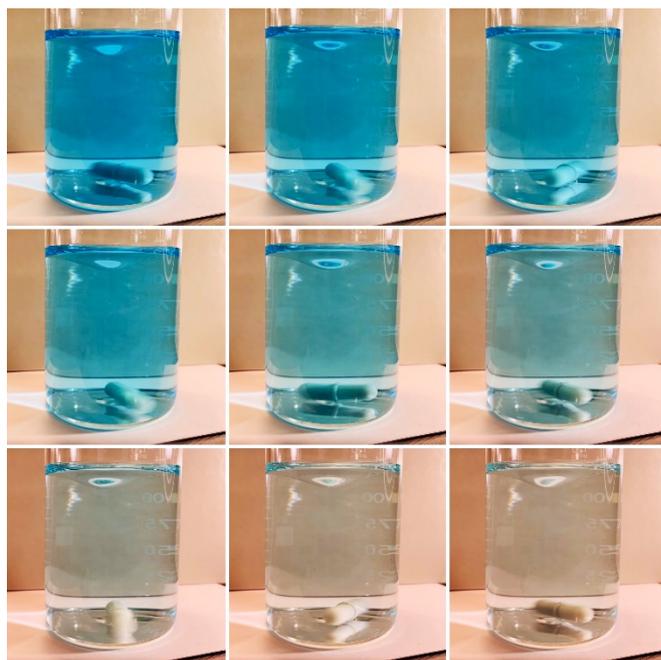
#### Facteurs cinétiques et catalyse

Le premier objectif de cette partie est d'introduire la notion de facteurs cinétiques. Des manipulations qualitatives sont l'occasion de faire remarquer l'influence de paramètres intensifs comme la température ou les concentrations sur les vitesses de formation ou de disparition d'espèces chimiques. Par exemple, l'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène ou la décomposition d'un colorant alimentaire par les ions hypochlorite s'accompagnent pour l'une d'une coloration progressive du milieu, pour l'autre de sa décoloration.

### Dégradation d'un colorant par les ions hypochlorite

Un bécher contient 25 mL d'une solution aqueuse d'érioglaurine (colorant bleu E133) à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À l'instant  $t = 0$ , un volume de 1 mL d'eau de Javel diluée (concentration en quantité de matière des ions hypochlorite de l'ordre de  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est introduit dans le bécher sous agitation.

L'expérience est reproduite avec un volume plus important d'eau de Javel, puis à une température légèrement plus élevée, pour remarquer l'influence de la concentration de l'eau de Javel et celle de la température sur la durée nécessaire à la décoloration.



La dismutation du peroxyde d'hydrogène peut également servir à introduire la notion de catalyseur : un dégagement gazeux attestant du déroulement de la transformation n'est visible qu'en présence d'un catalyseur comme le platine, les ions fer(III) ou une enzyme.

### Vitesse de formation ou une vitesse de disparition d'une espèce

Le second objectif est de caractériser numériquement la rapidité de l'évolution du système par la mesure d'une vitesse de formation ou de disparition d'une espèce<sup>1,2</sup>.

- vitesse de formation d'une espèce :  $v_{f,i} = \frac{dC_i}{dt}$
- vitesse de disparition d'une espèce :  $v_{d,i} = -\frac{dC_i}{dt}$

1. La notion de vitesse de réaction n'a pas été introduite dans les programmes pour éviter d'engendrer l'idée que l'avancement, grandeur de bilan, serait une grandeur temporelle. En réalité, les quantités de produits formés et celles des réactifs consommés peuvent être liées par l'avancement à condition qu'aucun intermédiaire réactionnel ne s'accumule dans le milieu, ce qui n'est pas valable à tous les instants d'une transformation.

2. Il pourrait être utile de choisir d'utiliser une vitesse de formation ou une vitesse de disparition pour limiter les grandeurs négatives et donner de l'importance au sens plutôt qu'à la technicité calculatoire.

### Quelles transformations suivre ?

La nécessité d'accéder aux concentrations permet de réinvestir la partie « Déterminer la composition d'un système par des méthodes physiques et chimiques ». L'accent est ici mis sur les méthodes physiques, non destructives, qui permettent un accès aisé, mais indirect, aux concentrations.

Dès lors, une distinction doit être faite entre les transformations qui peuvent faire l'objet d'un suivi cinétique et celles, parce que trop rapides ou trop lentes, qui ne le permettent pas. En effet, la mise en œuvre d'un suivi cinétique suppose des manipulations préliminaires de durée non négligeable (introduction des réactifs, homogénéisation du mélange, éventuellement prélèvement du milieu réactionnel, introduction dans l'appareil de mesure) qui empêchent tout suivi si la transformation est trop rapide. Au contraire, les transformations trop lentes n'engendrent pas de variation significative de la grandeur physique sur une durée d'étude raisonnable.

Le choix du capteur n'est pas indépendant de la transformation réalisée. L'apparition ou l'atténuation d'une coloration pourrait orienter vers la spectrophotométrie, la consommation d'ions hydroxyde HO<sup>-</sup> pourrait inciter à privilégier la conductimétrie, etc. Le temps de réponse du capteur doit alors être pris en compte pour envisager un suivi. Ce dernier est à comparer au temps caractéristique de la transformation.

Dans tous les cas, des manipulations qualitatives préliminaires permettent de se rendre compte des conditions opératoires compatibles avec un suivi cinétique dans une durée raisonnable.

### Mesurer une vitesse de formation ou de disparition pour modéliser l'évolution du système

La mesure d'une vitesse de formation ou de disparition peut se faire :

- à partir d'une courbe de concentration en fonction du temps, par le tracé d'une tangente en point, puis à la détermination de son coefficient directeur<sup>3</sup> ;
- à partir de la donnée de valeurs numériques, par le calcul de taux de variation locaux entre deux points de mesure successifs.

La méthode numérique permet un traitement automatisé de valeurs expérimentales et fournit une liste des valeurs des vitesses instantanées. Ces valeurs peuvent ensuite être utilisées pour modéliser l'évolution du système, en testant la pertinence des lois de vitesse. De tels modèles, une fois validés, permettent de décrire l'évolution de systèmes chimiques au moyen d'équations différentielles, dont la résolution fournit des lois horaires pour les différentes concentrations.

### Modélisation cinétique macroscopique d'une transformation

L'expérience de décoloration du colorant E133 décrite précédemment est reproduite.

#### Choix du capteur

A l'oeil nu, la transformation s'accompagne d'une décoloration du milieu, ce qui oriente vers l'utilisation de la spectrophotométrie dans le visible.

La décoloration totale nécessite une dizaine de minutes, ce qui est compatible avec l'utilisation de la spectrophotométrie :

- durées de mélange et d'homogénéisation largement inférieures à la durée de la transformation ;
- temps de réponse de l'appareil largement inférieur à la durée de la transformation.

### Réglages préliminaires

Réalisation d'un spectre d'absorption pour identifier la longueur d'onde de travail (l'eau est utilisée pour réaliser le blanc) : le maximum d'absorbance est observé à 630 nm.

Détermination du coefficient d'absorption molaire par la réalisation (ou l'exploitation) d'une courbe d'étalonnage dans la gamme de concentrations utilisées lors du suivi cinétique, c'est-à-dire environ  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> :  $\varepsilon = 9,8.10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

### Réalisation du suivi cinétique

Un bécher contient 25 mL d'une solution d'érioglaurine à la concentration de  $1,0.10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

À l'instant  $t = 0$ , un volume de 1 mL d'eau de Javel (concentration de 0,4 mol.L<sup>-1</sup> en ions hypochlorite) est introduit dans le bécher sous agitation.

L'absorbance est mesurée toutes les 20 secondes pendant 8 minutes.

### Traitement des mesures

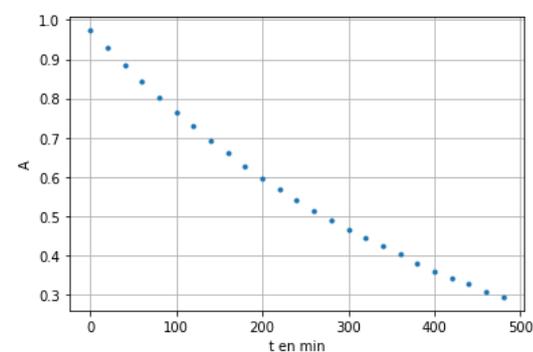
Après importation de la bibliothèque matplotlib.pyplot, les valeurs des temps de mesure et des absorbances sont entrées sous forme de listes.

```
import matplotlib.pyplot as plt

# Listes des valeurs expérimentales temps et absorbance mesurée
t=[0,20,40,60,80,100,120,140,160,180,200,220,240,260,280,300,320,340,360,380,400,420,440,460,480]
A=[0.973,0.930,0.884,0.842,0.803,0.765,0.729,0.693,0.660,0.628,0.598,0.570,0.5429,0.515,0.489,0.46
```

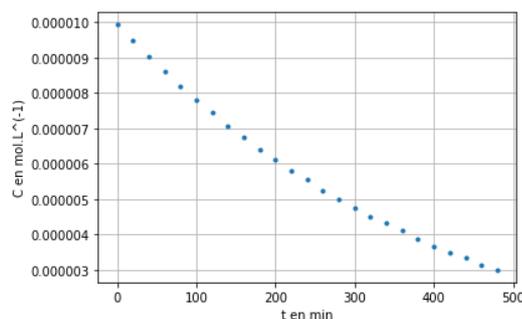
La courbe expérimentale de l'absorbance mesurée en fonction du temps est tracée :

```
plt.figure(1)
plt.plot(t,A,'.')
plt.xlabel('t en min')
plt.ylabel('A')
plt.grid()
plt.show()
```



Une manipulation de la liste des valeurs d'absorbance permet d'obtenir les valeurs successives de la concentration du colorant au cours du temps (loi de Beer-Lambert) :

```
C=[k/9.8E4 for k in A]
plt.figure(2)
plt.plot(t,C,'.')
plt.xlabel('t en min')
plt.ylabel('C en mol.L(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```

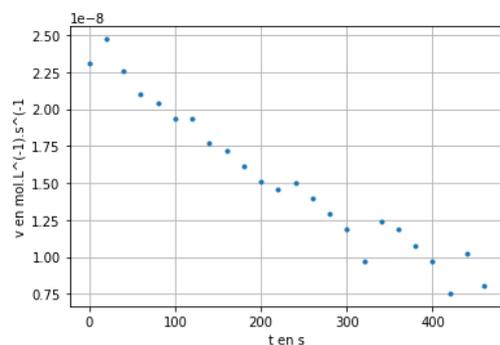


Le temps de demi-réaction peut être évalué graphiquement. Il est de l'ordre de  $2,8 \cdot 10^2$  s.

Les taux de variations locaux permettent d'obtenir une valeur approchée de la vitesse de disparition du colorant au cours du temps. Il faut cependant faire attention à enlever un terme à la liste des temps, car le dernier point de mesure ne permet pas l'évaluation d'un taux de variation.

```
v=[]
t2=[]
i=0
while i<len(t)-1 :
    t2.append(t[i])
    v.append(-(C[i+1]-C[i])/(t[i+1]-t[i]))
    i=i+1

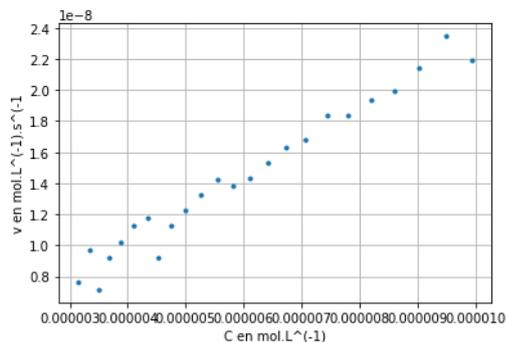
plt.figure(3)
plt.plot(t2,v,'.')
plt.xlabel('t en min')
plt.ylabel('v en mol.L(-1).s(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```



La vitesse de disparition du colorant n'est manifestement pas constante, mais elle décroît au cours du temps, au même titre que la concentration en colorant décroît au cours du temps. Pour tester l'existence d'une relation entre la vitesse de disparition du colorant et sa concentration, il est possible de tracer la courbe de la vitesse de disparition en fonction de la concentration.

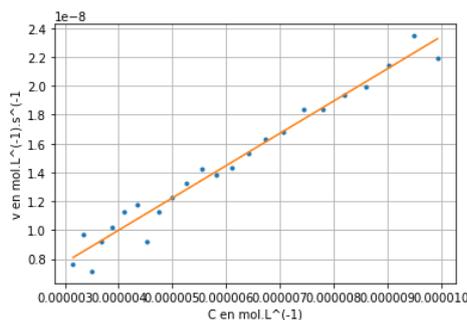
Retrouvez éducol sur



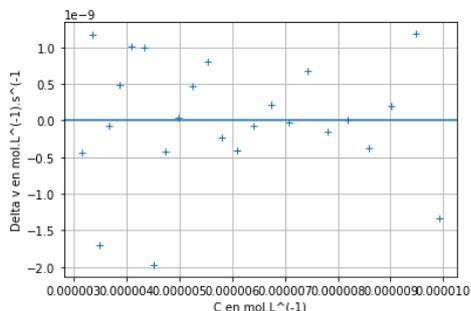


En première approximation, le nuage de points ressemble à une droite. L'utilisation d'une régression linéaire, le tracé de la courbe de tendance associée et celui des résidus permettent de préciser la validation du modèle.

```
R,a,b=reg_lin(C1,v)
Mod1=[a*k+b for k in C1]
plt.figure(4)
plt.plot(C1,v, '.')
plt.plot(C1,Mod1, '-')
plt.xlabel('C en mol.L^(-1)')
plt.ylabel('v en mol.L^(-1).s^(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```



```
R,a,b=reg_lin(C1,v)
Mod1=[a*k+b for k in C1]
plt.figure(4)
plt.plot(C1,v, '.')
plt.plot(C1,Mod1, '-')
plt.xlabel('C en mol.L^(-1)')
plt.ylabel('v en mol.L^(-1).s^(-1)')
plt.grid()
plt.show()
```



Les points semblent aléatoirement répartis de part et d'autre de la droite de régression. Il paraît raisonnable de valider une loi d'ordre 1 pour modéliser l'évolution de cette transformation.

Dès lors, la vitesse de disparition du colorant peut être assimilée à la loi obtenue pour faire apparaître une équation différentielle :

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot C \Rightarrow \frac{dC}{dt} + k \cdot C = 0$$

Les solutions de l'équation différentielles sont de la forme :

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

expression que l'on peut faire valider aux élèves en leur demandant de vérifier qu'elle est solution de l'équation différentielle.

Il apparaît que la constante  $k$  s'identifie au coefficient directeur de la courbe précédente (vitesse de disparition du colorant en fonction de sa concentration) :

$$k = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Ce qui permet de calculer la valeur du temps de demi-réaction à partir du modèle mathématique :

$$t_{12} = \frac{\ln 2}{k} = 3,2 \cdot 10^2 \text{ s}$$

#### Conclusion

La modélisation proposée conduit à une évaluation raisonnable du temps de demi-réaction. Un tel modèle permet d'évaluer la concentration du colorant au cours du temps sans avoir à faire de mesures supplémentaires, à condition de travailler dans des conditions comparables à celles mises en œuvre ici : même température et même rapport des concentrations en réactifs (le colorant et l'hypochlorite). Cela peut être mis à profit par un industriel pour évaluer des durées de décoloration d'une solution.

## Modélisation à l'échelle microscopique

Les entités n'étant pas visibles à l'œil nu, les modèles établis à l'échelle macroscopique servent à élaborer des mécanismes réactionnels, modèles visant à rendre compte du déroulement de la transformation à l'échelle moléculaire.

### Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?

Un mécanisme réactionnel est un mode de représentation des modifications subies à l'échelle microscopique par les entités au cours d'une transformation. Un mécanisme réactionnel peut être décrit comme une succession d'étapes, nommées actes élémentaires, dont l'occurrence à l'échelle moléculaire est postulée.

L'élaboration d'un mécanisme fait suite à l'identification, à l'échelle macroscopique, des espèces chimiques produites lors de la transformation. D'autre part, diverses techniques permettent de détecter la présence dans le milieu d'espèces, aux durées de vie plus ou moins importantes, appelées intermédiaires réactionnels.

Les intermédiaires réactionnels ne sont pas introduits dans le milieu par l'expérimentateur, ni observés à la fin de la transformation. Ils sont nécessairement formés et consommés au cours de la transformation. De ce fait, ils n'apparaissent pas dans l'écriture de la réaction qui modélise la transformation à l'échelle macroscopique.

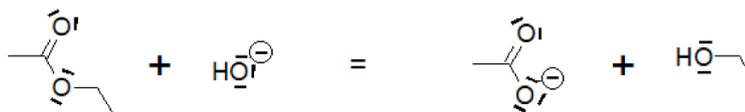
D'autre part, un mécanisme réactionnel peut servir à rendre compte de l'action d'un éventuel catalyseur sur la cinétique d'évolution de la transformation. Le catalyseur modifie la vitesse de formation ou de consommation d'une espèce chimique sans modifier le bilan de la transformation. De ce fait, il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction, mais intervient dans le mécanisme réactionnel.

À la différence d'un intermédiaire réactionnel, le catalyseur est introduit par l'expérimentateur dans le milieu, mais subit des modifications pendant la transformation. De ce fait, il doit être régénéré dans l'écriture du mécanisme.

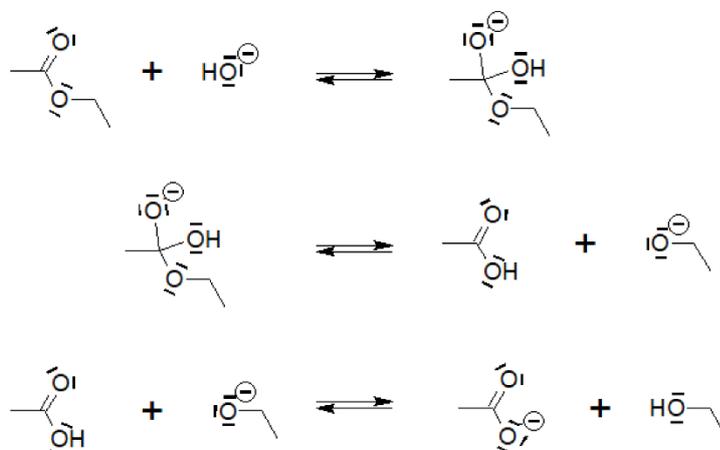
Intermédiaire réactionnel	Non introduit	Formé puis consommé
Catalyseur	Introduit	Consommé puis régénéré

### Mécanisme de l'hydrolyse basique des esters

L'hydrolyse basique des esters (ou saponification) est une transformation au cours de laquelle un ester est converti en ion carboxylate et en alcool sous l'action des ions hydroxyde. La transformation est modélisée à l'échelle macroscopique par la réaction :

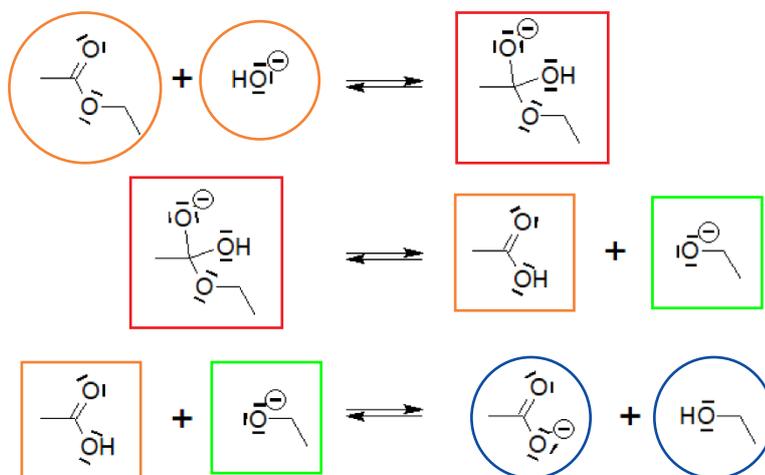


Le mécanisme proposé pour modéliser le déroulement microscopique est :



Ce mécanisme est constitué de trois actes élémentaires.

Il est possible d'y identifier les espèces réactives (encerclées en orange) et celles produites (encerclées en bleu) afin de reconnaître, par élimination, les intermédiaires réactionnels (encadrés).

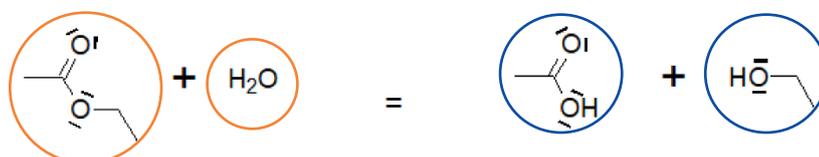


Au cours du mécanisme, les intermédiaires réactionnels sont formés, puis consommés.

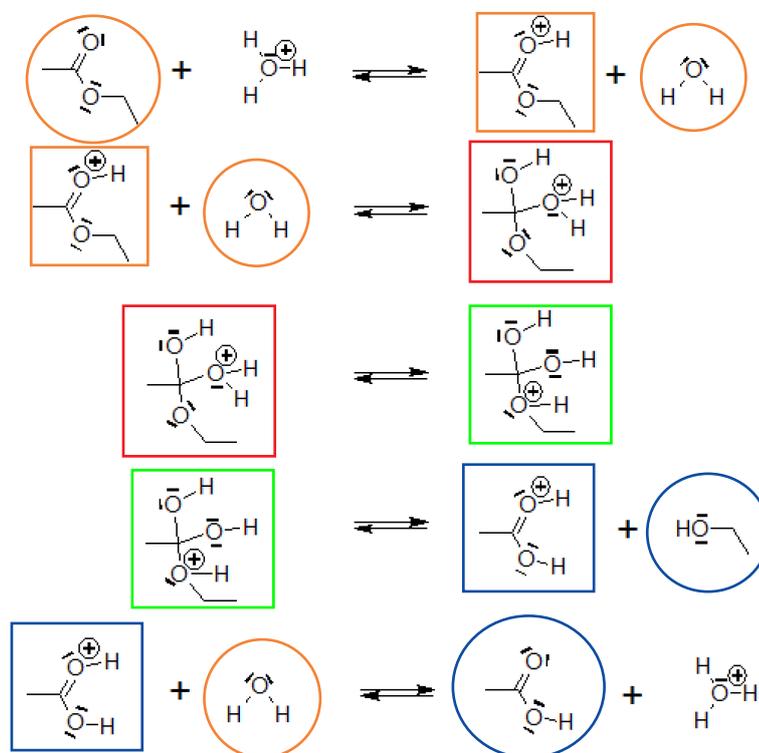
La combinaison des actes élémentaires (ici la somme) permet de retrouver l'équation de la réaction en ne faisant pas apparaître les intermédiaires réactionnels.

#### Mécanisme de l'hydrolyse des esters en milieu acide

L'hydrolyse des esters convertit un ester en acide carboxylique et en alcool sous l'action de l'eau. La transformation est catalysée par les acides. La transformation est modélisée à l'échelle macroscopique par la réaction :



Le mécanisme proposé est reproduit ci-dessous :



Ici encore, la somme des actes élémentaires permet de retrouver l'équation de la réaction sans faire apparaître les intermédiaires réactionnels.

Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  jouent le rôle de catalyseur : ils n'apparaissent pas dans la réaction, mais interviennent au cours du mécanisme, tout en étant régénérés.

### Symbolisme de la flèche courbe

Au cours d'un acte élémentaire, les modifications des structures électroniques sont limitées. Par exemple, il se produit une rupture de liaison covalente, ou une formation de liaison covalente, ou encore, une formation et une rupture de liaisons simultanément.

Pour rendre compte de ces modifications de la structure électronique des entités, les chimistes ont proposé de matérialiser les déplacements de doublets<sup>4</sup> au moyen de flèches courbes. Dès lors, ces flèches partent d'un doublet d'électrons déplacé vers un site d'arrivée. Ces flèches sont placées sur le mécanisme après analyse des structures du(des) réactif(s) et du(des) produit(s) de l'acte élémentaire.

La notion d'électronégativité, introduite en classe de première, peut être réinvestie pour justifier le « sens » d'écriture des flèches courbes.

Lors de la rupture d'une liaison, le doublet liant est toujours conservé par l'atome de la liaison qui est le plus électronégatif.

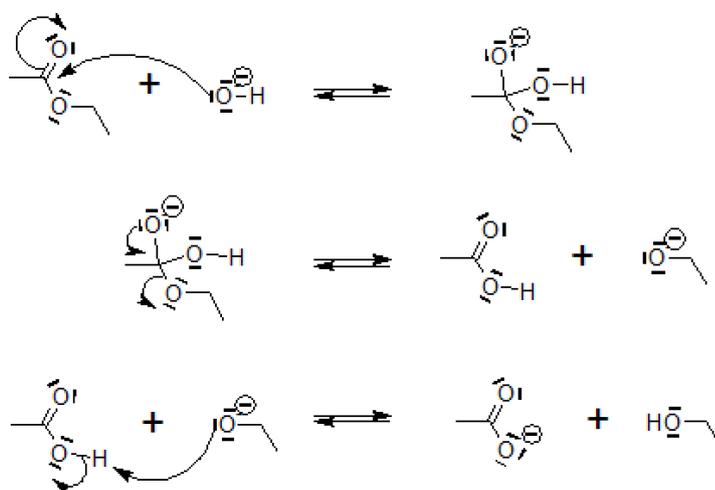
4. Une erreur fréquente chez les élèves est de vouloir utiliser les flèches courbes pour représenter des déplacements d'atomes.

Lors de la formation d'une liaison, un site riche en électrons partage un de ses doublets avec un site appauvri en électrons.

D'autre part, l'analyse de mécanismes est l'occasion de réinvestir les règles de stabilité (en référence aux configurations électroniques des atomes de gaz nobles) pour justifier dans certains actes élémentaires la rupture d'une liaison consécutivement à la formation d'une nouvelle liaison.

On sera attentif au fait que les flèches courbes n'ont pas de réalité physique : elles sont un moyen choisi par la communauté scientifique pour sous-tendre le développement de modèles permettant de rationaliser la réactivité des entités.

### Utilisation du symbolisme des flèches courbes sur le mécanisme de la saponification



Pour illustrer le type d'analyses relatives aux modifications de structures électroniques des entités, on peut remarquer que lors du premier acte élémentaire, l'ion hydroxyde partage un de ses doublets non liants avec l'atome de carbone fonctionnel du groupe ester, appauvri en électrons par la présence d'atomes d'oxygène dans son environnement. Le résultat est la formation d'une nouvelle liaison C-O qui impose la rupture d'une liaison existante sur le carbone fonctionnel afin de maintenir sur cet atome une configuration électronique d'atome de gaz noble.

On peut également remarquer que la rupture de liaison s'opère en faveur de l'oxygène, plus électronégatif que le carbone.

### Le mécanisme réactionnel, modèle pour rendre compte de l'influence des facteurs cinétiques

Le mécanisme réactionnel est utilisé par les chimistes pour donner du sens aux résultats obtenus à l'échelle macroscopique. Ainsi, les facteurs cinétiques identifiés à l'échelle macroscopique peuvent trouver une origine dans les interactions entre entités à l'échelle microscopique.

La réalisation de certains actes élémentaires nécessite la rencontre de deux entités (on qualifie ces actes élémentaires de bimoléculaires). Pour des actes élémentaires

Retrouvez éducol sur



bimoléculaires, il est possible de proposer une explication à l'influence de la température et des concentrations sur la probabilité de leur réalisation :

- plus les concentrations des espèces réactives sont élevées, plus la probabilité de rencontre entre deux entités est élevée, ce qui tend à faciliter la réalisation de l'acte élémentaire ;
- d'autre part, plus la température est élevée, plus le nombre d'entités animées d'une vitesse élevée augmente, ce qui accroît la fréquence des chocs entre entités.

### Validation d'un mécanisme réactionnel

La question de la validation d'un mécanisme réactionnel peut se poser dans la mesure où les entités sont inaccessibles à l'œil.

Un traitement mathématique associé à des hypothèses simplificatrices permettent généralement d'établir la loi de vitesse macroscopique à laquelle conduirait un mécanisme réactionnel. La confrontation de cette loi de vitesse calculée avec celle obtenue par des études cinétiques permet généralement, en association avec d'autres expériences (marquage isotopique, observations de sélectivités), de privilégier un mécanisme au détriment d'autres postulés.

Retrouvez éduscol sur

