


Terminale Spécialité Physique-Chimie	Thème : Constitution et transformations de la matière	M.KUNST-MEDICA MAJ 07/2024					
Chapitre 13 : Modélisation macroscopique de l'évolution d'un système.							
Feuille d'évaluation à rendre obligatoirement avec la copie							
<u>Activité expérimentale n°13.2 : Suivi temporel d'une transformation chimique - l'informatique au service du chimiste</u> (inspiré du travail de Marieke Bonnaffé-Moity / Marie-Anne Dejoan)							
Questions		Compétence visée	Niveaux validés				Points attribués
			A	B	C	D	
Appel n°1		Réaliser (1-2-3-4-5)					/2,5
Appel n°2		Réaliser					/2
Appel n°3		Réaliser					/2
Appel n°4		Analyser-Valider					/3
Devoir global	Rendre compte à l'écrit en utilisant un vocabulaire scientifique adapté et présenter son travail sous une forme appropriée et être vigilant vis-à-vis de l'orthographe	Communiquer					/0,25
Total 1 :	Remarques :		/9,75				

Notation individuelle :

CLASSE :		Numéro de paillasse :		Élève n° 1 :		Élève n° 2 :		Élève n° 3 :	
.....		
Activité	Capacités attendues	Compétence visée	Points attribués	Signatures	Points attribués	Signatures	Points attribués	Signatures	
Séance en groupe	Travailler en équipe, partager des tâches, s'engager dans un dialogue constructif, respecter ses camarades, son professeur et les lieux de travail ...	Être autonome et faire preuve d'initiative	/0,25		/0,25		/0,25		
TOTAL 2			/0,25		/0,25		/0,25		
Total 1 + 2			/10		/10		/10		

La cinétique chimique n'a 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.

Aujourd'hui, vous allez vous glisser dans la peau d'une docteure en cinétique chimique :
Enfilez votre blouse
Mettez vos lunettes de protection
Fermez les yeux prenez une grande inspiration !

De : vassasadnan@ChemTechlasalleavignon.fr

Envoyé le : vendredi 18 novembre 2022 20:27

À : maellefosco@ChemTechlasalleavignon.fr

Objet : Étude de la réaction d'oxydation des ions peroxodisulfate

Bonjour Dr FOSCO Maëlle,

Un nouveau client désire étudier la réaction d'oxydation des ions peroxodisulfates par les iodures. Il souhaite notamment :

- Que l'on vérifie que la réaction puisse être catalysée par les ions fer (II)
- Que l'on détermine l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxodisulfate
- Que l'on détermine si le mécanisme est correct et si c'est le cas quelle est la bonne option.

Vous trouverez les détails dans la pièce-jointe.

Je veux votre rapport dans 2h.

Bien cordialement,

Adnan VASSAS

Ça y est, vous êtes Docteure Maëlle FOSCO, spécialiste de la cinétique chimique pour l'entreprise ChemTechlasalleavignon. Votre patron M. Adnan VASSAS vous a envoyé par mail un nouveau travail urgent ...

Pour étudier la réaction demandée, l'acquisition de l'absorbance en fonction du temps permettra de suivre la réaction car le diiode qui se forme est une espèce colorée, mais pour accéder à l'ordre de la réaction un certain nombre de calculs sont nécessaires c'est pourquoi vous choisirez de traiter les données via un programme Python à compléter.

Documents joints dans le mail :

Document 1 : Etude de la réaction non catalysée

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

◇ *Solutions aqueuses mise à disposition :*

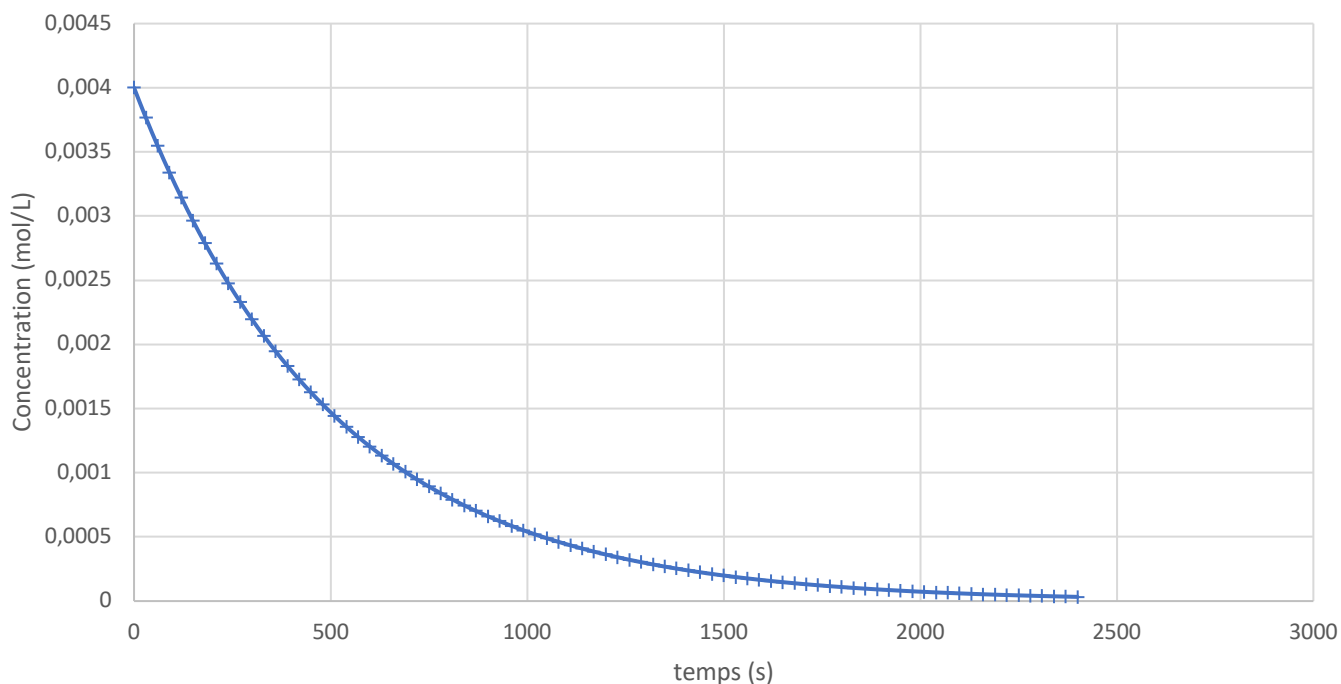
- S_1 : iodure de potassium ($K^+(aq) + I^-(aq)$) de concentration molaire $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.
- S_2 : peroxodisulfate de sodium ($2Na^+(aq) + S_2O_8^{2-}(aq)$) de concentration molaire $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- S_3 : sulfate de fer (II) ($Fe^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$) de concentration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

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

- Prélever précisément 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
- Réalisation du montage « Construction d'un spectrophotomètre avec un microcontrôleur » présenté dans l'annexe 1.
- Verser B dans A. Exécuter le programme Python. Transvaser le mélange dans la cuve. Suivre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps à 470 nm .

◇ Résultats de l'expérience sans catalyseur : (Page suivante)

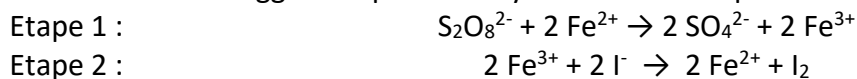
Concentration en ions peroxydisulfate en fonction du temps (sans catalyseur)



Document 2 : 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 3 : 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 :

$$v = k [\text{A}]^n$$

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 :

$$[\text{A}] = -k t + [\text{A}]_0$$

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

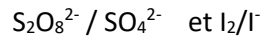
$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-kt)$$

Partie 1 : Préparation du programme informatique de modélisation : (40min)

Ouvrir le programme Python : Suivi_cinetique.py

Ce programme est incomplet, il faut renseigner les informations de la réaction étudiée :

- 1) **Écrire** l'équation de la réaction qui a lieu sachant que les couples oxydants réducteurs mis en jeu sont :



.....
.....
.....
.....

- 2) **Déterminer** la concentration initiale en ions peroxodisulfate dans le mélange et **entrer** sa valeur dans le programme Python (ligne 20).

.....
.....
.....
.....

- 3) **Établir** la relation entre l'absorbance et la concentration en diiode.

.....
.....
.....
.....

- 4) **Compléter** le tableau d'avancement ci-dessous et **établir** l'expression de la concentration en ions peroxodisulfate en fonction de de l'absorbance. **Compléter** le programme Python (ligne 31).

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

.....
.....
.....
.....

- 5) On peut définir la vitesse de réaction comme la dérivée de l'avancement x par rapport au temps. **Établir** l'expression de la vitesse de réaction v en fonction de la concentration en ion peroxodisulfate. **Dégriser** et **relever** les 2 lignes d'instruction réalisant ce calcul dans le programme Python.

.....
.....
.....
.....
.....

Appel n°1 du professeur pour validation

Mise en œuvre expérimentale :

- **Préparer** les béchers décrits dans le protocole du document 1. (NE PAS MELANGER LES DEUX BECHERS DE SUITE)
- **Ajouter 0,5mL de solution S₃ contenant le présumé catalyseur Fe²⁺.**

Préparer le colorimètre Color 1G-7 :

- Placer une cuve contenant le solvant utilisé dans l'emplacement pour cuve. Bien enfoncer la cuve. (Note : bien respecter le sens de la cuve, les stries doivent être placées sur les côtés, comme l'indique le schéma sur le color 1G-7)
- Placer le cache au-dessus de la cuve.
- Sélectionner la longueur d'onde 470nm (bleu) à l'aide de la molette. Pour cela placer le rectangle pointillé au-dessus de la longueur d'onde voulue. Valider par un appui au centre de la molette. Une fois sélectionnée, le rectangle passe au noir.
- à l'aide de la molette, placer le rectangle pointillé sur le type de mesure choisie : ici absorbance.
- Faire un appui au centre de la molette.
- Sélectionner **Etalonner**.
- Faire à nouveau un appui sur le centre de la molette pour valider l'étalonnage.
- La valeur affichée indique alors 0 pour l'absorbance.

Appel n°2 du professeur pour validation du montage et du programme Python avant de mélanger le contenu des deux béchers.

- Après validation, **mélanger** le bécher B dans A et déclencher le programme Python au même moment. Transférer dans la cuve et placer la cuve à son emplacement. VOUS DISPOSEZ DE 20 SECONDES !
- **Réaliser** l'acquisition de l'absorbance toutes les 20 secondes durant 10 minutes. Se référer à la notice du colorimètre pour la numérisation des mesures via l'interface FOXY (voir annexe)

Résultats :

- **Créer** un fichier CSV contenant les données de l'acquisition en utilisant la méthode donnée p 36 du cahier Python : enregistrer votre fichier sous le nom : « Abs_Temps_catalyseur.csv »
- **Exécuter** le programme et **reproduire** ci-dessous les courbes obtenues en notant les équations des modélisations associées.

Appel n°3 du professeur pour validation

Compléter le rapport à rendre à votre supérieur pour répondre aux objectifs énoncés dans son mail :

Rapport : d'oxydoréduction entre les ions iodures I^- et les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$.

Par Dr Maëlle FOSCO

1) Efficacité des ions Fe^{2+} comme catalyseurs :

La détermination graphique des temps de demi-réactions pour la réaction avec et sans catalyseur donne les résultats suivants :

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Par conséquent, nous pouvons affirmer que les ions Fe^{2+} sont

.....
.....

2) Ordre de la réaction :

L'expérience a permis d'établir que la réaction est d'ordre en effet, les graphiques montrent que

.....
.....
.....
.....
.....

3) Mécanisme de la réaction :

La confrontation entre les résultats expérimentaux et les lois de vitesse prévues par les différentes options du mécanisme permet d'affirmer que

.....
.....
.....
.....
.....

Appel n°4 du professeur pour validation

Annexe 1 : Programme Python

```
#Auteurs : Marieke Bonnaffé-Moity et Marie-Anne Dejoan - Académie de la Guyane -
Juin 2020

#Evolution temporelle de la concentration en ions peroxydisulfate et vitesse d'une
réaction d'ordre 1
#Les valeurs mesurées de l'absorbance et du temps sont extraites d'un fichier .csv

#Importation des bibliothèques
from scipy.optimize import curve_fit
from pylab import * #Importer la bibliothèque pylab qui permet d'utiliser de
manière aisée les bibliothèques NumPy et matplotlib
import csv

Source = open('Abs_Temps_catalyseur_bleu.csv','r')
Lecteur = csv.reader(Source,delimiter=";")

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

Co = float(4.0E-3) #Concentration initiale en ion peroxydisulfate 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

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

#Modélisation de l'évolution de la concentration en ion peroxydisulfate au cours du
temps
def exponentielle_decroissant(t,a,b,c):
    return a*exp(-t*b)

params1,covar1 = curve_fit(exponentielle_decroissant,Temps,Concentration)

C_modele = []
for val in Temps:
    C_modele.append(exponentielle_decroissant(val,*params1))

#Vitesse de réaction et modélisation
dt = Temps[2]-Temps[1]
v_mmol = -gradient(C_mmol,dt) #v_mmol : vitesse de la réaction exprimée en
mmol.L^(-1).s^(-1)

def lineaire(x,k):
    return k*x
```

```

params2, covar2 = curve_fit(lineaire,C_mmol,v_mmol)

coef = params2[0]                                #Coefficient directeur de la droite modélisée

fenetre1 = plt.figure('Fenetre 1')
#Tracé de la concentration en ions peroxydisulfate en fonction du temps
graph1 = fenetre1.add_subplot(121)
graph1.plot(Temps,Concentration,'b+',label="Acquisition")
#Tracé du résultat de la modélisation
graph1.plot(Temps,C_modele,'r-',label="Modélisation")
xlabel('temps en s')
ylabel('C(peroxydisulfate) en mol/L')
axis([0,600,0,0.003])
title ('C(peroxydisulfate) = f(t)')
plt.text(35,0.001,"Equation du modèle : C =" +str(round(params1[0],4))+"*exp(-"
+" +str(round((params1[1]),4))+"*t)",bbox=dict(facecolor='red', alpha=0.5))
graph1.legend()
graph1.grid

#Tracé de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en ion
peroxydisulfate
graph2 = fenetre1.add_subplot(122)
graph2.plot(C_mmol,v_mmol,'b+',label="Acquisition")
#Tracé du résultat de la modélisation
X = array([min(C_mmol),max(C_mmol)])           #Pour tracer une droite, 2 points sont
suffisants
graph2.plot(X,coef*X,'r-',label="Modélisation")
xlabel('C(peroxydisulfate) en mmol/L')
ylabel('vitesse de la réaction en mmol/(L.s)')
axis([0,3,0,0.02])
title ('v = f(C)')
plt.text(0.3,0.0015,"Equation du modèle : v_mmol
=" +str(round(coef,3))+"*C_mmol",bbox=dict(facecolor='blue', alpha=0.5))
graph2.legend()
graph2.grid

show()

```


Annexe 2 : Notice colorimètre

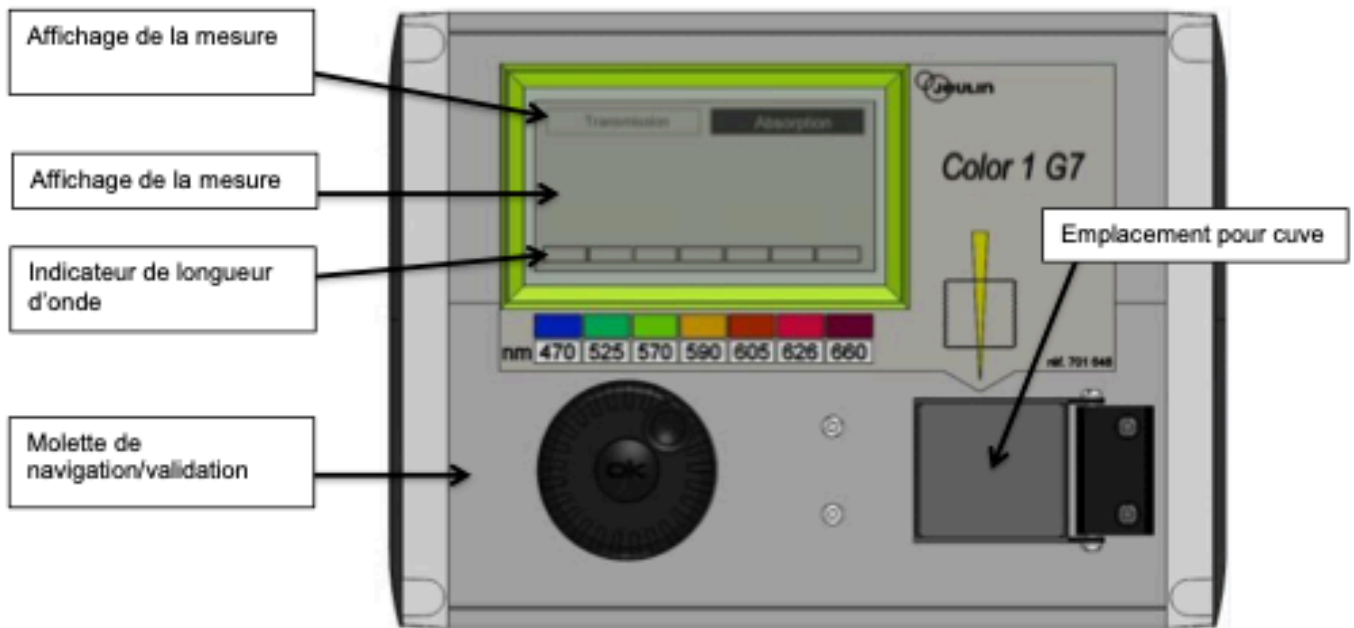


Figure 1 : Vue du dessus

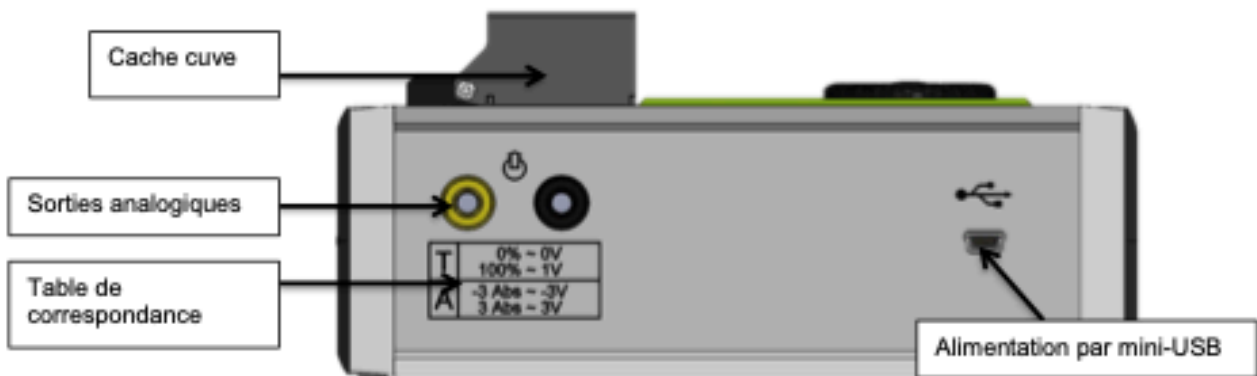


Figure 2 : Vue de dos

3. Réglage du zéro

Avant chaque mesure ou série de mesures selon une longueur d'onde, il convient de faire un réglage du zéro. Cette étape permet de définir l'intensité lumineuse de référence, c'est-à-dire l'intensité lumineuse reçue en présence du solvant.

- Placer une cuve remplie de solvant dans le porte-cuve
- A l'aide de la molette, placer le rectangle pointillé sur le type de mesure choisie (absorbance ou transmission)
- Faire un appui au centre de la molette
- Sélectionner **Etalonner**
- La valeur affichée indique alors 100 % pour la transmission ou 0 pour l'absorbance.

Cette opération est nécessaire à chaque changement de longueur d'onde. Par ailleurs, un temps de chauffe de 5 minutes est conseillé avant de procéder au réglage du zéro.

4. Sorties analogiques

Le Color 1G7 dispose de deux fiches bananes permettant la numérisation des mesures via une interface ExAO adéquate. Nous prendrons l'exemple d'une mise en service avec l'interface FOXY®.

- Relier la borne jaune du Color 1G7 à la borne rouge d'une entrée directe de la Foxy à l'aide d'un cordon banane
- Faire de même avec la borne noire.
- Dans le logiciel, placer l'icône de l'entrée directe en ordonnée
- Dans l'onglet Calibre, sélectionner $\pm 5V$
- Dans l'onglet personnalisé, donner un nom à la nouvelle grandeur et une unité.
- En fonction de la mesure choisie (absorbance ou transmission), renseigner la table de correspondance comme suit :

Grandeur	Mesure	Affichage	Personnalisé
Grandeur A			
Unité abs			
point n°1 0			
point n°2 3			

Absorbance

Grandeur	Mesure	Affichage	Personnalisé
Grandeur T			
Unité %			
point n°1 0			
point n°2 100			

Transmission

Note : Ces valeurs sont inscrites au dos du Color 1G7.

- Enregistrer le paramétrage en cliquant sur la disquette 