

Chapitre VI. Etude d'exemples complets : modélisation et ajustement

1. Préliminaires
2. Discrimination entre deux mécanismes
 - 2.1. Traitement d'une expérience unique
 - 2.2. Traitement simultané de trois expériences
3. Photodégradation d'un filtre UV
4. Etude d'un photochrome
 - 4.1. Irradiation à une seule longueur d'onde
 - 4.2. Deux irradiations à des longueurs d'onde différentes
5. Réaction de Bazsa et Lengyel
6. Réduction de MnO_4^- par l'acide oxalique en milieu sulfurique
 - 6.1. Analyse spectroscopique des intermédiaires
 - 6.2. Dissociation des di-acides sulfurique et oxalique
 - 6.3. Mécanisme de réduction du Mn(III)
 - 6.4. Mécanisme de réduction du Mn(IV)
 - 6.5. Proposition d'un mécanisme de réduction du MnO_4^-
7. Conclusion

VI. ETUDE D'EXEMPLES COMPLETS : MODELISATION ET AJUSTEMENT

1. Préliminaires

Nous nous sommes intéressés jusqu'ici aux fondements des équations cinétiques, qui constituent un *modèle* permettant de *simuler* quantitativement le comportement au cours du temps d'un mécanisme réactionnel donné. Ce modèle comprend deux parties : la *structure* même des équations, traduisant directement le mécanisme, et l'ensemble des *paramètres cinétiques* qui interviennent dans la vitesse de chacune des réactions constitutives. Aux paramètres cinétiques, on doit le plus souvent adjoindre d'autres paramètres, qui interviennent dans les relations entre grandeurs mesurées et concentrations, par exemple les coefficients d'extinction molaire lorsque la réaction est suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible. L'intégration numérique de ces équations, avec certains jeux de paramètres, nous a permis de dégager et de comprendre quelques comportements typiques de mécanismes courants et de constituer une sorte de boîte à outils conceptuelle.

Il s'agit maintenant d'utiliser cette boîte à outil dans les conditions d'une étude cinétique expérimentale. Comme nous l'avons déjà dit au [chapitre I](#), cela se fait en général par un certain nombre d'aller-retours :

- proposer un mécanisme, et par conséquent un modèle, à partir de premières données expérimentales, en utilisant les connaissances sur la réactivité chimique et sur les mécanismes généraux

- confronter les données simulées aux données expérimentales afin d'accepter ou de rejeter le modèle, et d'en préciser éventuellement les paramètres

- si le modèle est rejeté, en proposer un nouveau

- s'il est accepté, imaginer, souvent grâce à la simulation, de nouvelles expériences, et les réaliser afin de le valider plus rigoureusement, ou de le rejeter à son tour si ces nouvelles expériences ne peuvent pas être ajustées

et ainsi de suite, jusqu'à obtenir une description jugée satisfaisante.

La confrontation d'un modèle à des données expérimentales, son ajustement sur celles-ci, peut s'effectuer manuellement : on se donne des valeurs de paramètres, par tâtonnement et en utilisant ses connaissances cinétiques, de façon à reproduire au mieux ces données.

Mais, de même qu'elle nous permet de simuler, notamment par l'intégration numérique, tout type de modèles, l'informatique nous permet de réaliser automatiquement l'ajustement, par des méthodes d'*optimisation*. Il sera cependant toujours nécessaire de donner manuellement des valeurs de départ des paramètres, réalistes et suffisamment proches de la réalité pour que l'optimisation se déroule correctement.

Complément : Optimisation

Ce chapitre nous a semblé plus naturellement à sa place immédiatement après l'étude des réactions composées typiques, c'est pourquoi l'exposé des techniques de mesure permettant d'obtenir des données cinétiques expérimentales a été reporté au chapitre VII suivant, qui peut être consulté indépendamment de l'ensemble du cours.

Nous traiterons ici quelques exemples complets, c'est-à-dire pour lesquels on dispose de données expérimentales, issus de nos travaux de recherche. Mais auparavant il est nécessaire de se familiariser avec la tâche d'ajustement. C'est l'objet des deux exercices préliminaires qui suivent, constituant à la fois une initiation à l'ajustement et une suite du tutoriel de Sa.

L'exercice 16 propose des ajustements simples, minimisant l'erreur résiduelle entre des données calculées et une seule variable expérimentale.

Sa : Exercice 16 ajustement d'une courbe expérimentale (suite du tutoriel Sa)

Nous avons vu que la plupart des réactions sont **multi-variables**, c'est à dire nécessitent pour leur description la prise en compte des concentrations de plusieurs

espèces indépendantes. Il est alors nécessaire de suivre expérimentalement plusieurs grandeurs, fonctions des concentrations de ces différentes espèces, par exemple l'absorbance UV-Visible à plusieurs longueurs d'onde. Et l'ensemble des paramètres du modèle doit être ajusté sur l'ensemble de ces données expérimentales.

De plus, il est souvent indispensable, pour confirmer ou infirmer la validité d'un modèle, d'effectuer un traitement global non seulement sur plusieurs variables mais aussi sur **plusieurs expériences indépendantes**, effectuées dans des conditions différentes.

L'exercice 17 illustre un tel **traitement global**, d'abord simplement multi-variables, puis multi-expériences.

Sa : Exercice 17
ajustement global de plusieurs courbes
(suite du tutoriel Sa)

2. Discrimination entre deux mécanismes

Stabilité de complexes de ruthénium à ligand phosphinidène terminal.

La chimie des phosphinidènes (analogues phosphorés des carbènes) connaît un essor important en raison de nombreuses possibilités d'application dans différents domaines de la synthèse. Cependant, leur utilisation reste délicate car les phosphinidènes sont des espèces transitoires particulièrement réactives. Un moyen de les stabiliser est la complexation par des métaux de transition. Les travaux menés dans l'équipe de Fabien Delpech ont permis de préparer une nouvelle série de composés complexés par le ruthénium.

La cinétique de substitution du groupement cyclohexylphosphine (Cy_3P ou X) du réactif R par différents groupements complexants (par exemple la triphénylphosphine, PPh_3 ou Y) a été étudiée afin d'évaluer la stabilité du complexe résultant Q.

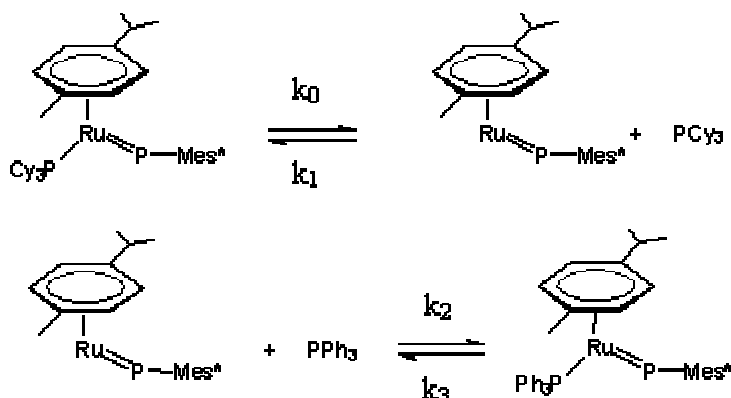
Ruthenium-Stabilized Low-Coordinate Phosphorus Atoms. *p*-Cymene ligand as Reactivity Switch. Richard Menye-Biyogo, Fabien Delpech, Annie Castel, Véronique Pimienta, Heinz Gornitzka and Pierre Rivière. *Organometallics* **2007**, 26, 5091-5101

Il a été établi que la réaction est **globalement réversible**, car la même distribution finale entre le complexe cyclohexylphosphine R et le complexe triphénylphosphine Q peut être obtenue en partant d'un mélange de R et de PPh₃ ou de Q et de PCy₃.

La décroissance de la concentration de R a été suivie par RMN du proton au cours de la réaction dans le sens R → Q .

Pour ce type de réaction d'échange, deux types de mécanismes peuvent être envisagés :

1 - un mécanisme dit dissociatif, où le réactif se dissocie d'abord du groupement PCy₃ (X) avant de s'associer au nouveau groupement PPh₃ (Y) (ou l'inverse si la réaction est effectuée dans le sens Q → R) :



ou



dont les équations cinétiques sont

$$dR/dt = -k_0 R + k_1 A.X \quad (1)$$

$$dA/dt = k_0 R - k_1 A.X - k_2 A.Y + k_3 Q \quad (2)$$

$$dX/dt = k_0 R - k_1 A.X \quad (3)$$

$$dY/dt = -k_2 A.Y + k_3 Q \quad (4)$$

$$dQ/dt = k_2 A.Y - k_3 Q \quad (5)$$

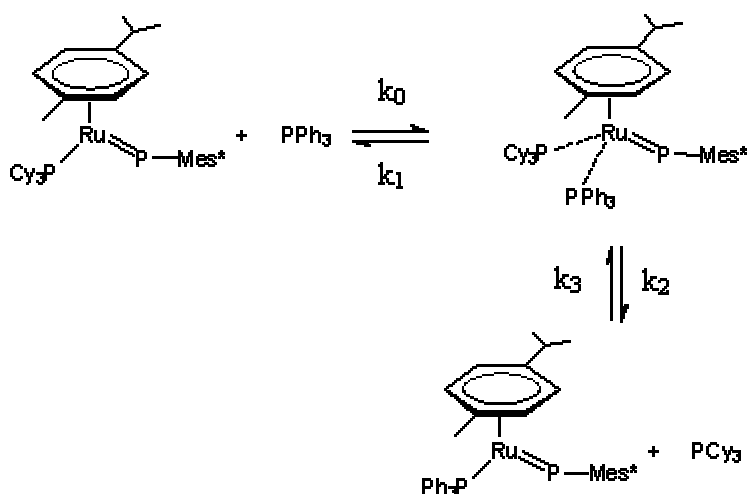
La matrice des coefficients stœchiométriques est de rang 2 : il s'agit en fait d'un système à deux variables indépendantes. Si l'on choisit pour celles-ci R et Y, par exemple, les équations de conservation donnent :

$$X = R_0 - R \quad (6)$$

$$Q = Y_0 - Y \quad (7)$$

$$A = R_0 - R - Y_0 + Y \quad (8)$$

2 - un mécanisme dit associatif, où le réactif entier s'associe au nouveau groupement PPh₃ (Y), puis libère le groupement PCy₃ (X) (ou l'inverse si la réaction est effectuée dans le sens Q → R) :



ou



dont les équations cinétiques sont

$$dR/dt = -k_0 R.Y + k_1 B \quad (11)$$

$$dY/dt = -k_0 R.Y + k_1 B \quad (12)$$

$$dB/dt = k_0 R.Y - k_1 B - k_2 B + k_3 Q.X \quad (13)$$

$$dX/dt = k_2 B - k_3 Q.X \quad (14)$$

$$dQ/dt = k_2 B - k_3 Q.X \quad (15)$$

La matrice des coefficients stœchiométriques est encore de rang 2 et il s'agit également d'un système à deux variables indépendantes et on peut écrire des relations de dépendance, comme pour le modèle dissociatif.

Le but principal recherché est de préciser lequel de ces deux mécanismes est réellement impliqué.

2.1 Traitement d'une expérience unique

En un premier temps les deux modèles ont été testés sur une seule expérience, réalisée en présence de 1 équivalent de PPh₃. Tous deux ont permis un ajustement relativement correct, comme indiqué sur la [figure 1](#).

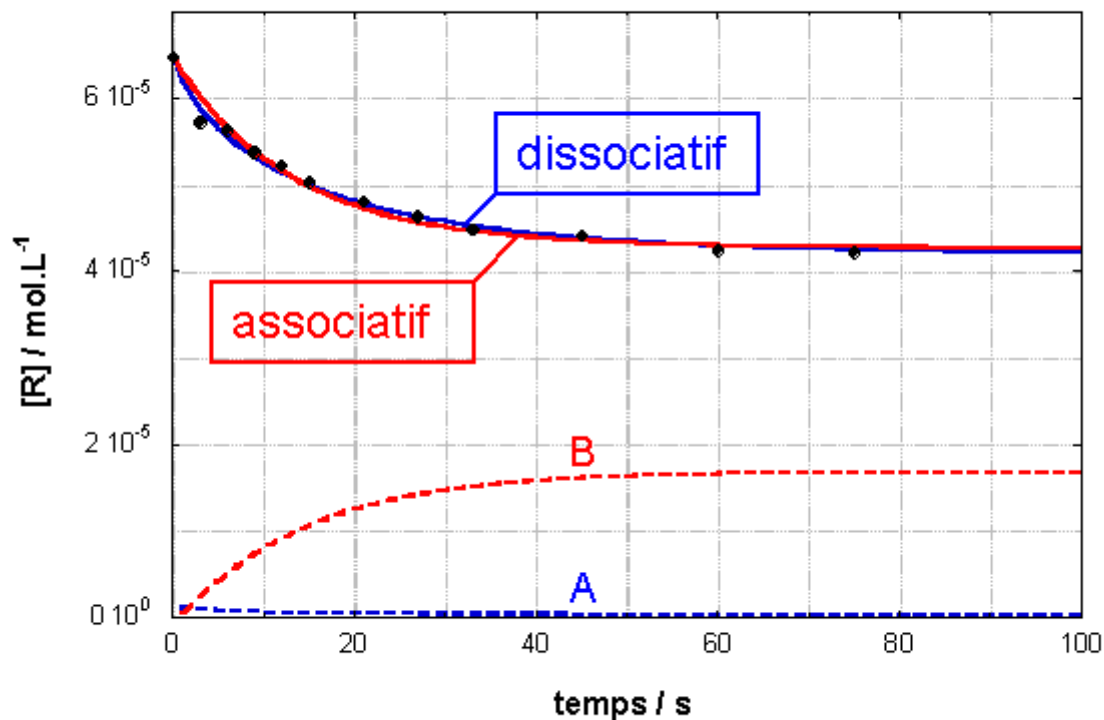


Fig. VI.1 Ajustement sur une seule expérience

$$R_0 = [\text{PPh}_3]_0 = 6.47 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Intermédiaire A (modèle dissociatif) $< 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Intermédiaire B (modèle associatif) $\approx 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

(Fig. VI.1) Paramètres ajustés

modèle	k_0	k_1	k_2	k_3	erreur résiduelle
dissociatif	$4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.2 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$2.4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$1.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	4.5×10^{-13}
associatif	$3.9 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6.6 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$4.3 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	9×10^{-13}

Toutefois, l'ajustement avec le modèle associatif est légèrement moins bon : l'erreur résiduelle reste deux fois plus grande qu'avec le modèle dissociatif. Mais surtout, un tel ajustement n'est obtenu qu'au prix d'une accumulation de l'intermédiaire B, jusqu'à une concentration de $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, en total désaccord avec l'observation expérimentale. Le jeu de paramètres indiqués sur la figure 1 est celui avec lequel l'erreur résiduelle a été trouvée minimum, mais d'autres jeux, assez différents, donnent une erreur résiduelle à peine supérieure.

Avec le modèle dissociatif, l'ajustement n'est possible qu'avec des paramètres k_1 et k_2 supérieurs ou égaux aux valeurs indiquées [figure 1](#), pour lesquelles l'intermédiaire A ne s'accumule pas. Pour des valeurs supérieures, l'ajustement est toujours possible, avec une erreur résiduelle identique, le rapport k_2/k_1 restant voisin de 10 et les paramètres k_0 et k_3 variant relativement peu. Le modèle dissociatif se cale de lui-même de telle sorte que l'intermédiaire A reste très petit.

Ainsi, la comparaison des deux ajustements, et surtout des concentrations d'intermédiaire qu'ils impliquent, permet déjà de pencher en faveur du modèle dissociatif.

2.2 Traitement simultané de trois expériences

Afin de discriminer définitivement entre ces deux modèles, deux expériences supplémentaires ont été réalisées, avec des concentrations initiales de R quasiment identiques mais en présence de 2 et 3 équivalents en PPh_3 . En effet, on peut s'attendre, selon le modèle dissociatif ([r 1](#)), à ce que cela ne modifie pas la vitesse initiale, tandis que cela doit la multiplier par 2 ou 3, respectivement, selon le modèle associatif ([r 2](#)).

Lors de l'ajustement simultané de ces trois expériences, l'erreur résiduelle obtenue avec le modèle dissociatif est environ 10 fois plus petite qu'avec le modèle associatif, les vitesses initiales étant effectivement quasiment identiques, à la précision expérimentale près ([figure 2](#)).

Noter que l'ajustement individuel de chaque courbe, même avec le modèle dissociatif est moins bon que sur l'ajustement d'une seule expérience ([figure 1](#)), cela est tout à fait normal. En effet, l'ajustement tend toujours à compenser l'erreur expérimentale, relativement importante ici. En présence d'une seule expérience, cette compensation (qui se traduit en réalité par des paramètres un peu faux) est plus facile qu'en présence de plusieurs, les erreurs n'étant pas alors forcément dans le même sens. C'est ce qui explique également que les valeurs des paramètres ajustés, sur une expérience ou sur les trois, ne soient pas exactement les mêmes. Dans la mesure où l'ajustement sur trois expériences est globalement correct, les paramètres qui en résultent sont plus justes puisqu'ils satisfont à des critères beaucoup plus sévères : à la fois la forme des courbes et leur échelonnement correct en fonction de la concentration en PPh_3 .

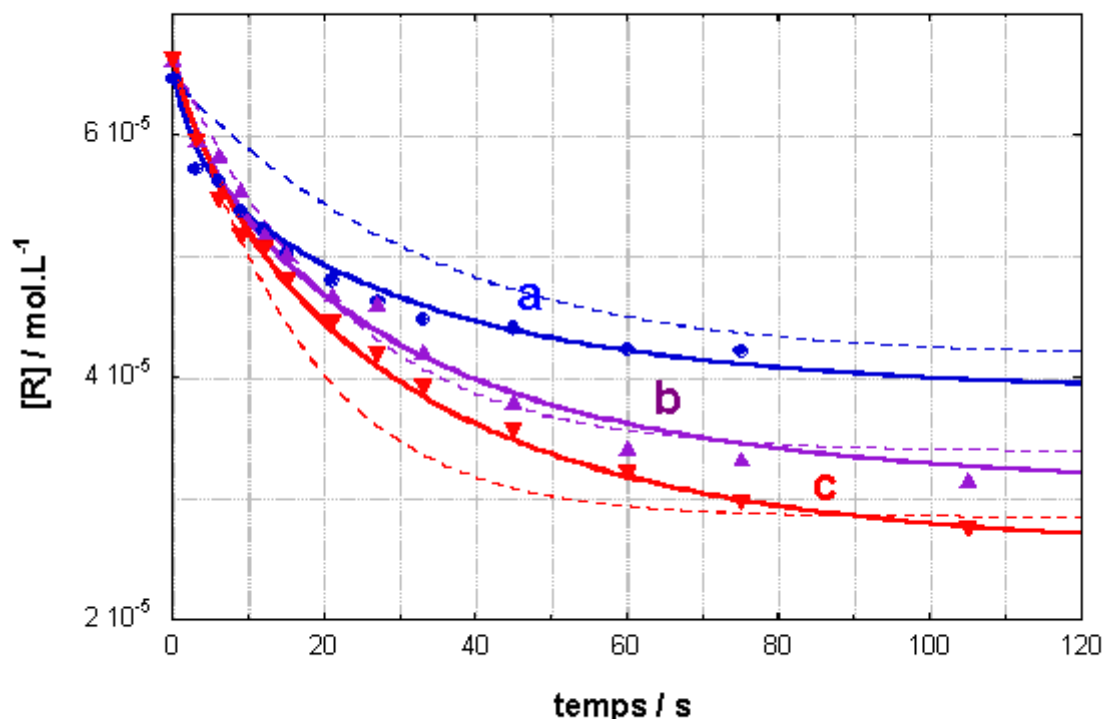


Fig. VI.2 Ajustement sur trois expériences

- a :** $R_0 = 6.47 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{PPh}_3]_0 = 6.47 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
b : $R_0 = 6.63 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{PPh}_3]_0 = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (2 équivalents)
c : $R_0 = 6.63 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{PPh}_3]_0 = 1.99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (3 équivalents)

L'ajustement a été réalisé avec des points expérimentaux jusqu'à 180 s, non représentés pour une plus grande clarté de la figure.

Les paramètres k_1 et k_2 (modèle dissociatif) ne sont donnés que comme exemple de valeurs obtenues lors de l'ajustement mais en réalité seul le rapport $k_2/k_1 \approx 12$ est déterminé. Toutefois, on n'obtient plus d'ajustement correct avec $k_1 < 2 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. D'autre part, pour des valeurs inférieures à celles mentionnées dans le tableau ci-dessus, l'intermédiaire A commence à s'accumuler.

(Fig. VI.2) Paramètres ajustés

modèle	k_0	k_1	k_2	k_3	erreur résiduelle
dissociatif	$3.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.4 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$2.9 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	10^{-2} s^{-1}	1.5×10^{-12}
associatif	$1.5 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	$5.7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	$2.4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	1.2×10^{-11}

L'ajustement global sur ces trois expériences confirme donc que **le modèle associatif ne peut certainement pas être retenu.**

Le modèle dissociatif, par contre, semble correct, et nous avons donc répondu à la question posée. Nous avons de plus déterminé les constantes de vitesse k_0 et k_3 , mais il n'a pas été possible de déterminer k_1 et k_2 : seul le rapport k_2/k_1 a pu l'être.

Il est fréquent d'être confronté à des indéterminations sur certains paramètres comme ci-dessus. C'est le plus souvent le cas en présence d'une ou plusieurs réactions réversibles mettant en jeu des échelles de temps très différentes, les réactions lentes déterminant la vitesse globale. L'indétermination peut concerner les constantes de vitesse directe et inverse d'une même réaction réversible, ou, comme ici, des constantes de réactions différentes couplées. Il faudrait alors pouvoir effectuer des expériences se déroulant à des échelles de temps plus rapides pour lever l'indétermination, si le but poursuivi était la détermination de tous les paramètres.

En conséquence, il est toujours indispensable de **tester l'unicité** (ou non) d'une solution trouvée par optimisation, et de préciser la nature des résultats obtenus : valeur réelle d'un paramètre ou valeur relative par rapport à d'autres paramètres. On est ainsi souvent amené à fixer arbitrairement certaines valeurs de paramètres (constantes de vitesse élevées généralement).

Les défauts qui subsistent dans l'ajustement peuvent s'expliquer par l'erreur expérimentale, ou par un léger défaut du modèle (par exemple la négligence de réactions de dégradation du complexe).

Un des avantages, et non des moindres, du traitement numérique complet tel que nous le préconisons, est que l'on obtient nécessairement, au cours des calculs, l'évolution des **concentrations de toutes les espèces** participant à la réaction. Cela permet très souvent une meilleure compréhension du comportement du mécanisme étudié, et une critique plus pertinente des calculs et de l'optimisation effectués. Par exemple, ici, la concentration de l'intermédiaire réactionnel A ou B doit rester très petite. La [figure 3](#) donne les concentrations (simulées avec les paramètres ajustés) correspondant à l'expérience **b**.

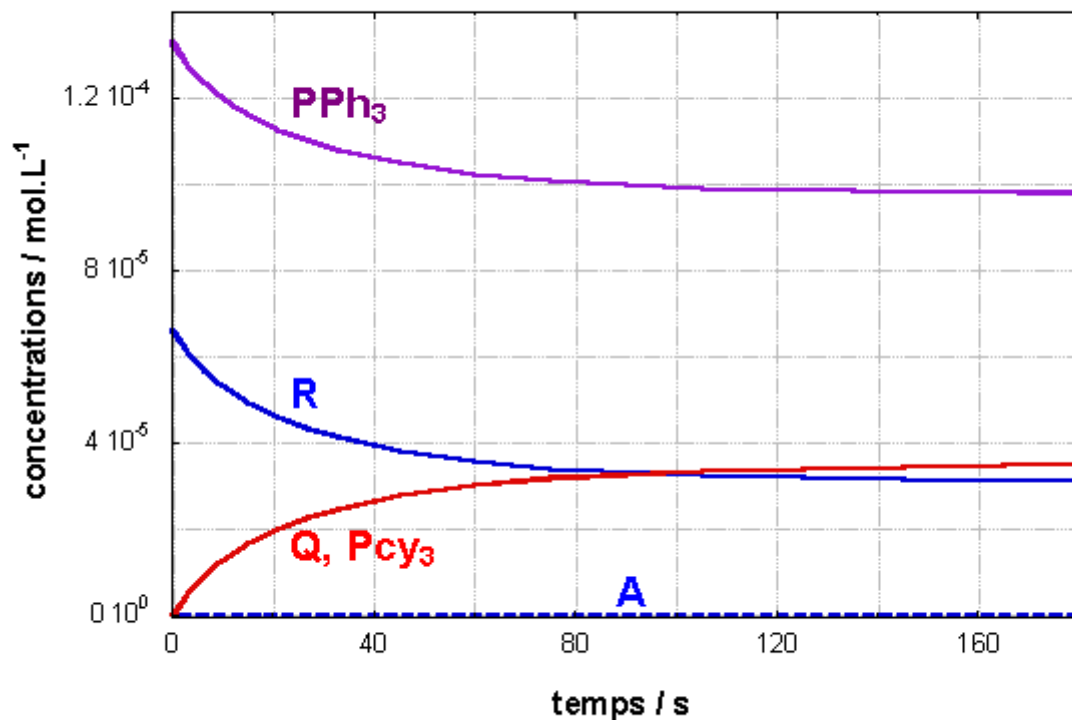


Fig. VI.3 Evolution des concentrations de toutes les espèces (Modèle dissociatif, expérience b à 2 équivalents de PPh₃)

La concentration de l'intermédiaire A reste inférieure à $4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.

(paramètre du tableau [figure 2](#))

Exercice 18

Discrimination entre mécanisme dissociatif et associatif

3. Photodégradation d'un filtre UV

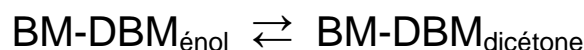
Le **C10-DBM** (1-(4-*tert*-butylphenyl)-2-decanyl-3-(4'-methoxyphenyl)-propane-1,3-dione) est un nouveau **filtre UV** utilisé en cosmétique. Il est obtenu par greffage d'une chaîne aliphatique à dix carbones sur un autre filtre UV très connu, le BM-DBM (4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane). Le but recherché est d'en diminuer la photodégradation.

Photochemical Behavior of a New Long-chain UV Absorber Derived from 4-*tert*-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane.

Fabienne Wetz, Corinne Routaboul, Dominique Lavabre, Jean-Christophe Garrigues, Isabelle Rico-Lattes, Ingrid Pernet and Alain Denis. *Photochemistry and Photobiology*, **2004**, 80, 316-321

(l'étude cinétique présentée ici est une version légèrement simplifiée de l'étude originale)

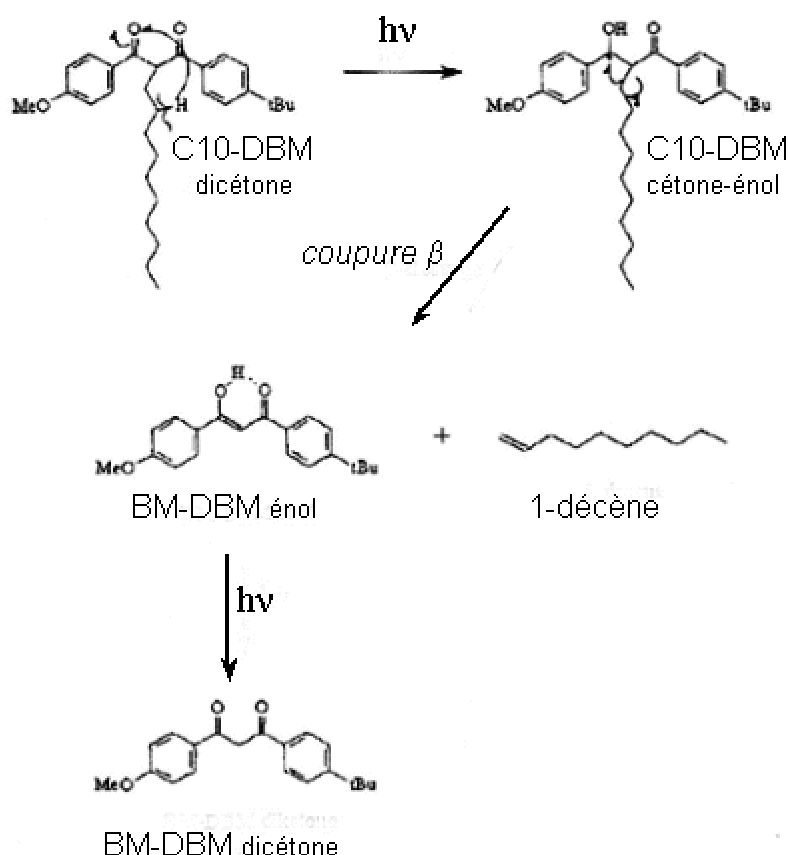
Une étude par HPLC et spectrométrie de masse du BM-DBM a montré qu'en l'absence d'irradiation il se présente sous deux formes, énoI et dicétone, en équilibre



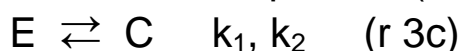
et que sous irradiation, l'équilibre est déplacé vers la forme dicétone. Les spectres d'absorption UV-Visible montrent que, lorsque l'irradiation cesse, le BM-DBM revient vers la forme énoI.

Une étude analogue du C10-DBM a montré, d'une part, qu'en l'absence d'irradiation, celui-ci se présente uniquement sous la forme dicétone, et d'autre part, qu'après irradiation on obtient du 1-décène, résultant de la perte de la chaîne carbonée, et du BM-DBM sous les deux formes énoI et cétone.

L'ensemble de ces observations et des connaissances sur ces composés (voir la référence ci-dessus) suggère le mécanisme suivant pour expliquer la *photodégradation* du C10-DBM :



La réaction dite de *coupure β* est supposée très rapide, de sorte que, désignant respectivement par C10, E et C le C10-DBM et les formes émol et dicétone du BM-DBM, on utilisera le mécanisme simplifié :



L'étude cinétique du C10-DBM a été effectuée dans le but, d'abord de vérifier la validité de ce mécanisme, et d'en estimer l'efficacité. La photodégradation du BM-DBM dicétone sera négligée d'une part parce qu'on utilisera des temps d'irradiation relativement courts, d'autre part parce que celle-ci sera très faible en UV-C (c'est-à-dire de longueur d'onde inférieure à 280) où la forme dicétone absorbe le plus (voir [figure VI.4](#)).

En effet, ce composé étant destiné à être utilisé comme écran solaire, afin de se rapprocher d'une exposition à la lumière naturelle, l'irradiation a été effectuée en lumière polychromatique : lampe xénon associée à un filtre laissant passer l'UV-A ($320 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) et B ($280 \text{ nm} < \lambda < 320 \text{ nm}$). On a utilisé cependant les équations correspondant à une irradiation monochromatique, les coefficients d'extinction molaire à la longueur d'onde d'irradiation étant considérés comme des

coefficients "moyens" (que nous noterons ε') sur la plage de longueur d'onde utilisée, et les rendements quantiques étant des "pseudo-rendements quantiques" (φ'). Soit, en appliquant l'AEQS sur les états excités :

$$r_1 = \varphi'_1 I_0 (1 - 10^{-Abs}) Abs_{C10}/Abs \quad (16)$$

$$r_2 = \varphi'_2 I_0 (1 - 10^{-Abs}) Abs_E/Abs \quad (17)$$

$$r_3 = k_1 E \quad (18)$$

$$r_4 = k_2 C \quad (19)$$

avec

$$Abs = \ell (\varepsilon'_{C10} C_{10} + \varepsilon'_E E + \varepsilon'_C C) \quad (20)$$

$$Abs_{C10} = \ell \varepsilon'_{C10} C_{10} \quad (21)$$

$$Abs_E = \ell \varepsilon'_E E \quad (22)$$

d'où :

$$dC_{10}/dt = -r_1 \quad (23)$$

$$dE/dt = r_1 - r_2 - r_3 + r_4 \quad (24)$$

$$dC/dt = r_2 + r_3 - r_4 \quad (25)$$

La réaction a été effectuée avec une solution de C10-DBM dans de l'hexane ($3.9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Visible à deux longueurs d'onde : 262 et 350 nm, la première correspondant à la forme dicétone, la seconde à la forme énoil. L'irradiation a été maintenue pendant 180 minutes, directement dans une cellule de mesure placée dans un spectrophotomètre à barrettes de diodes, permettant l'enregistrement quasi instantané de son spectre d'absorption toutes les 5, puis 10 et 15 minutes (figure 4). Puis la relaxation thermique de la même solution a été suivie pendant 20 heures, toutes les 10 minutes au début, puis toutes les heures.

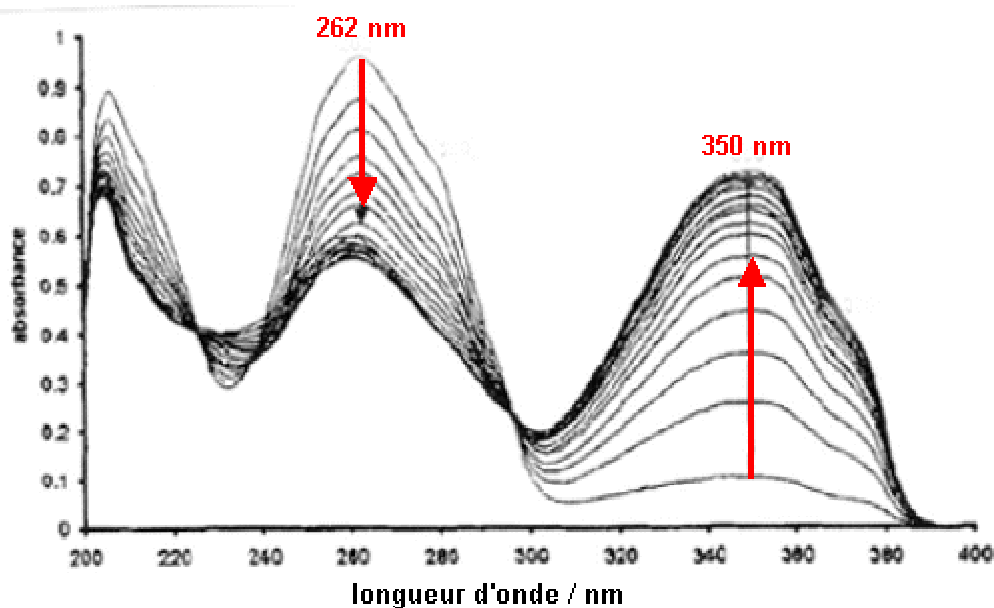


Fig. VI.4 Spectres UV-Visible pendant la photodégradation du C10-DBM.

$[C10-DBM]_0 = 3.9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les flèches indiquent les longueurs d'onde retenues pour le traitement. Elles indiquent de plus la direction de l'évolution en début d'irradiation (cette direction s'inverse par la suite, voir [figure VI.5](#)).

Les données acquises pendant ces deux périodes (irradiation et relaxation thermique) ont été traitées simultanément comme une seule expérience au cours de laquelle l'irradiation est éteinte, à un temps donné. Cette façon de faire revient à traiter en fait deux expériences différentes, avec et sans irradiation, mais présente un avantage important : les valeurs initiales de la deuxième sont automatiquement données par la première et ne constituent donc pas des paramètres inconnus supplémentaires. En fait, il n'est pas possible de déterminer tous les paramètres en traitant uniquement la partie sous irradiation.

Une première difficulté vient ici du nombre relativement important de paramètres :

I_0 , qui est de plus polychromatique

k_1, k_2

ϕ'_1, ϕ'_2 , pseudo-rendements quantiques

$\epsilon'_{C10}, \epsilon'_E, \epsilon'_C$, coefficients d'extinction molaire "moyens" aux longueurs d'onde d'irradiation

$\epsilon_{C10}^{262}, \epsilon_E^{262}, \epsilon_C^{262}, \epsilon_{C10}^{350}, \epsilon_E^{350}$ et ϵ_C^{350} , coefficients d'extinction molaire aux longueurs d'onde d'observation.

Les coefficients d'extinction molaire du C10-DBM, à 262 et 350 nm, sont calculés, et fixés, à partir des absorbances et de la concentration initiales. Ceux de E et C doivent être ajustés, mais l'allure des spectres enregistrés permet d'en contrôler la cohérence (l'échelonnement).

Pour les coefficients "moyens", ε'_{C10} , ε'_E et ε'_C , il convient de remarquer que l'irradiation se fait principalement dans la bande dont le maximum est à 350 nm (UV-A et B). Il est donc raisonnable d'estimer ces coefficients comme une certaine fraction des coefficients réels à 350 nm :

$$\varepsilon'_{C10} = \alpha \varepsilon_{C10}^{350} ; \varepsilon'_E = \alpha \varepsilon_E^{350} ; \varepsilon'_C = \alpha \varepsilon_C^{350}$$

α étant un facteur supposé constant et identique pour les trois composés, qui doit être ajusté.

Il est en général nécessaire, ou en tout cas très utile, dans le traitement d'une réaction photochimique, de suivre l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation. Cela n'a évidemment pas de sens en irradiation polychromatique, cependant, l'artifice ci-dessus permet de pallier partiellement ce défaut.

Une mesure actinométrique indépendante a permis d'estimer I_0 à 5×10^{-4} einstein.L⁻¹.min¹, à une longueur d'onde "moyenne" de 320 nm. Cela permet d'ajuster les pseudo-rendements quantiques ϕ'_1 , ϕ'_2 et non leur produit par I_0 seulement.

Ainsi, il reste neuf paramètres inconnus. Leur ajustement sur l'absorbance à 262 et 350 nm au cours du temps est montré sur la [figure VI.5](#).

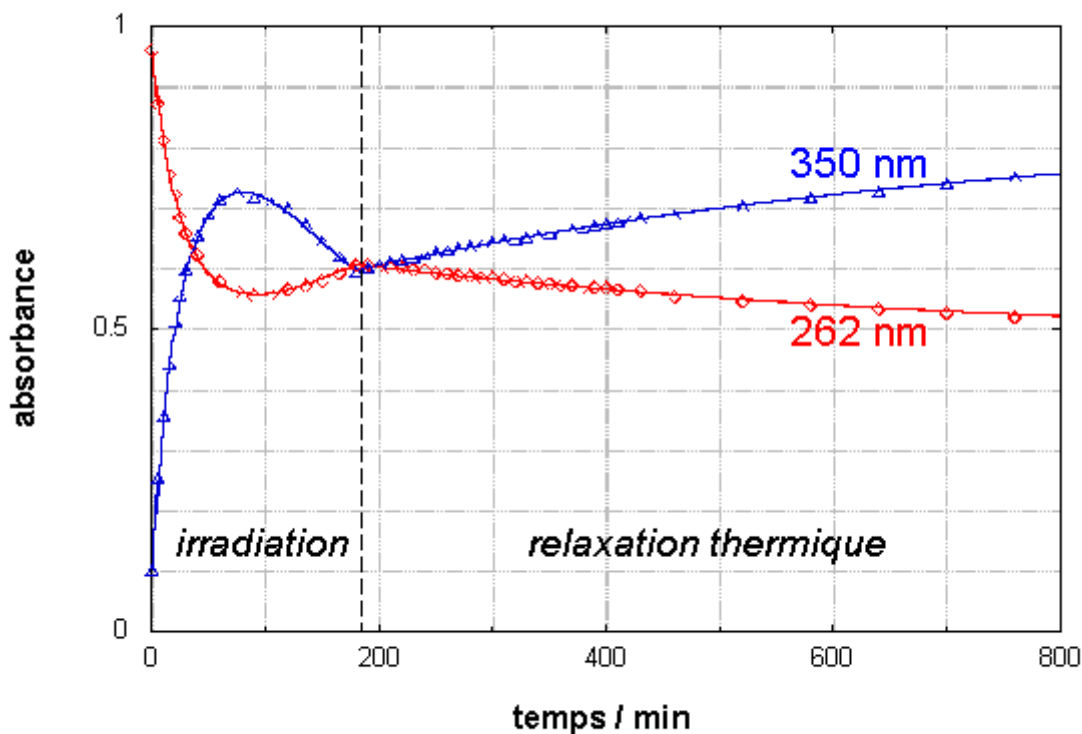


Fig. VI.5 Ajustement simultané des phases irradiation et relaxation thermique.

(Fig. VI.5) Paramètres ajustés :

$$k_1 = 9.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$\epsilon_E^{262} < 250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$k_2 = 6.9 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$\epsilon_C^{262} = 1.85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varphi'_1 = 8.8 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon_E^{350} = 4.34 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varphi'_2 = 5.9 \times 10^{-4}$$

$$\epsilon_C^{350} = 9.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\alpha = 1.04$$

L'ajustement est satisfaisant, malgré les approximations faites par rapport à l'irradiation polychromatique et la négligence de la photodégradation du BM-DBM. Les profils de concentration correspondants ([figure VI.6](#)) montrent que près de 90% de C10-DBM a été transformé en BM-DBM. Sous irradiation, la forme énole de ce dernier passe par un maximum puis décroît en se transformant en forme dicétone.

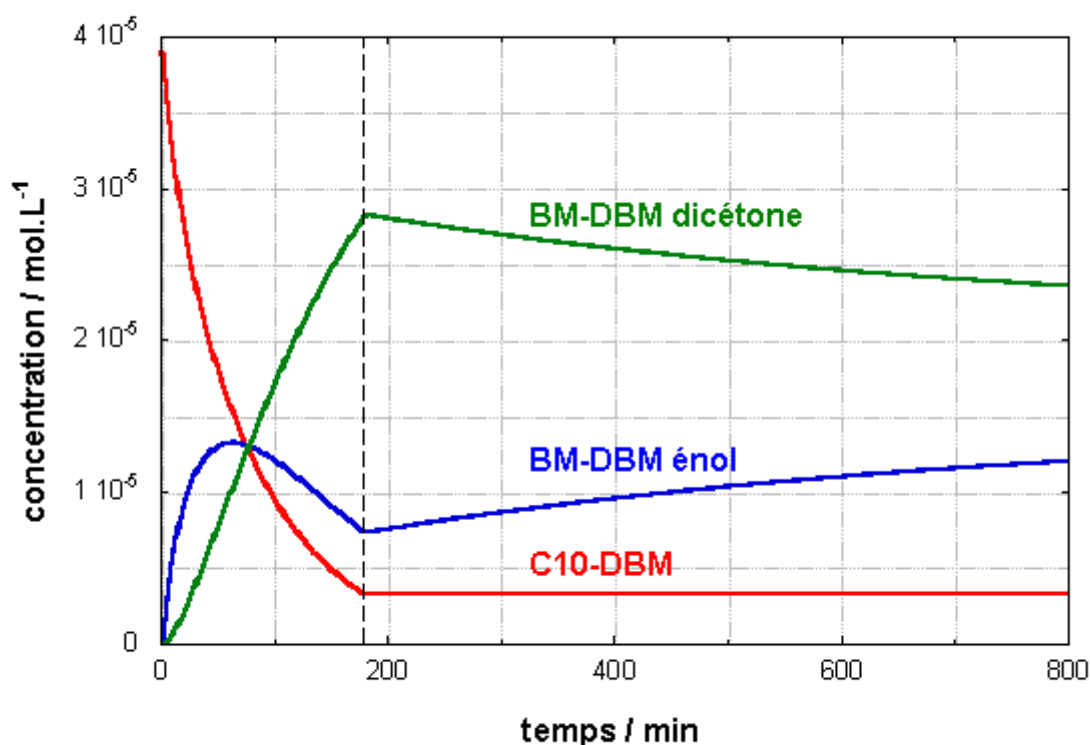


Fig. VI.6 Evolution des concentrations

(paramètres ajustés de la figure VI)

Ces résultats répondent à la première question posée : le mécanisme ([r 3a-c](#)) rend compte quantitativement de l'expérience. Les constantes de vitesse de la relaxation thermique, k_1 et k_2 , sont déterminées, et la constante d'équilibre qui en résulte est en accord avec d'autres études. Les pseudo-rendements quantiques ϕ'_1 et ϕ'_2 n'ont pas de signification physique rigoureuse, mais ils permettent de prévoir le comportement du C10-DBM, et surtout de disposer d'un paramètre de comparaison avec le composé de départ, le BM-DBM.

Une étude plus rigoureuse supposerait une irradiation monochromatique, à différentes longueurs d'onde et avec un suivi à ces longueurs d'onde, des temps d'irradiation variables pour obtenir un avancement plus important de la photochimie proprement dite, et la prise en compte de la photodégradation de BM-DBM.

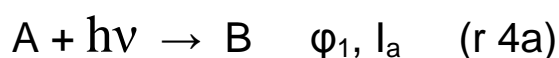
Exercice 19

Ajustement simultané :
photochimie et relaxation thermique

4. Etude d'un photochrome

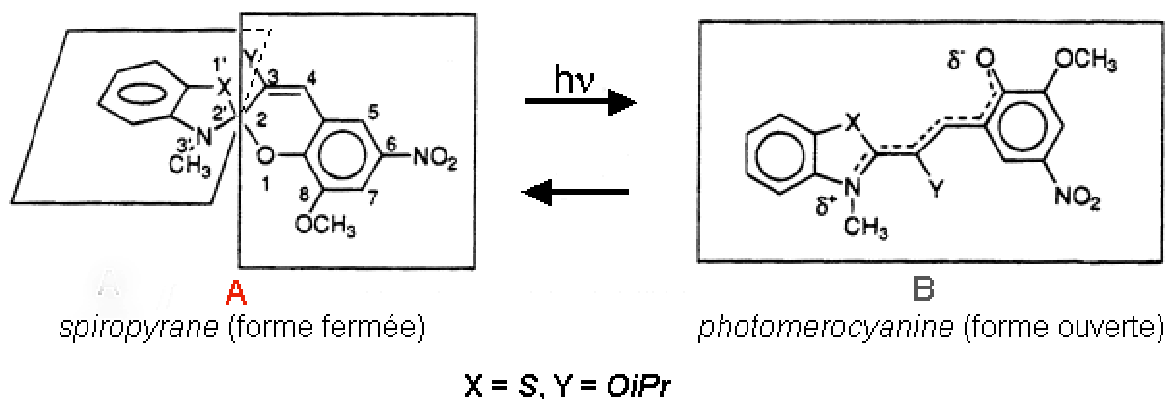
Sous l'action de la lumière, certains composés se transforment en photoisomères dont le spectre d'absorption UV-Visible est fortement déplacé, vers le rouge en général, ce qui se traduit par un changement important de couleur, d'où le nom de **photochromisme** de ce phénomène. Lorsque l'irradiation cesse, le composé retourne en général, plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement, à sa forme initiale.

Ainsi, le mécanisme du photochromisme comporte, le plus souvent, une réaction photochimique et la réaction thermique inverse :



Mais il peut être plus compliqué et, en particulier, comporter également des processus de *photodégradation*. Les applications technologiques de ces composés sont nombreuses : verres à transmission variable, interrupteurs et mémoires optiques, etc. Il est donc très important de connaître avec précision les mécanismes sous-jacents et les paramètres correspondant.

Le photochrome que nous étudions ici est un *spiropyrane* (**A**), le spiro[benzothiazoline-2',2-benzopyran], molécule composée de deux hétérocycles situés dans des plans orthogonaux, liés par une jonction *spiro*. Il absorbe dans l'UV proche, en dessous de 400 nm ([Fig. VI.7](#), spectre rouge). Sous l'action de la lumière, la jonction *spiro* s'ouvre pour donner une *photomérocyanine* (**B**), plane, dont le spectre d'absorption présente une bande intense entre 550 et 750 nm, et une autre vers 400 nm ([Fig. VI.7](#), spectre noir) :



Le photochromisme de ce spiropyrane a été étudié en solution dans du toluène.

Kinetic Analysis of Photochromic Systems under Continuous Irradiation. Application to Spiropyrans. V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy, A. Samat, R. Guglielmetti and J.C. Micheau. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4485-4490

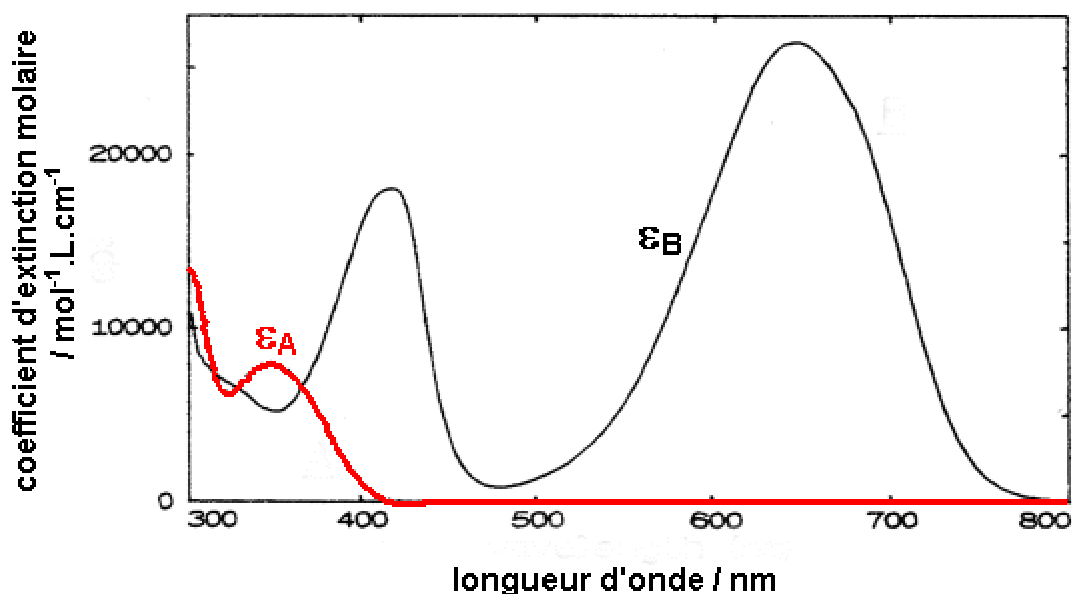


Fig. VI.7 Spectres d'absorption du spiropyrane et de la photomérocyanine

(en solution dans du toluène)

Le spectre du spiropyrane A, stable, est obtenu normalement. Le spectre de la photomérocyanine, B, ne peut pas être obtenu expérimentalement : sous irradiation on ne peut obtenir que des spectres de mélanges de A et B. Le spectre ϵ_B montré ici est le **résultat d'un calcul** à partir d'un spectre pris au cours de l'irradiation et de la simulation du mécanisme de la réaction ([voir ci-dessous](#)).

Pré-détermination de la constante de retour thermique

Contrairement à l'exemple précédent, la constante de vitesse du retour thermique ([r 4b](#)) a été préalablement déterminée à partir de la cinétique de retour dans l'obscurité, après une période d'irradiation, de la photomérocyanine vers le spiropyrane. Nous la considérerons donc comme un paramètre connu : $k = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Pré-détermination du flux lumineux

L'étude a été effectuée sous irradiation continue, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression, de filtres interférentiels et d'une fibre optique amenant la lumière dans la cellule de mesure d'un spectrophotomètre à barrette de diodes, perpendiculairement au faisceau de mesure. L'intensité lumineuse a été mesurée par une actinométrie indépendante, dans des conditions strictement identiques : $I_0 = 5.9 \times 10^{-6}$ einstein.L⁻¹.s⁻¹. Il sera donc possible d'accéder directement au rendement quantique.

4.1 Irradiation à une seule longueur d'onde

Dans un premier temps, afin de tester le mécanisme "minimum" ([r 4a-b](#)), dont les équations cinétiques sont

$$dA/dt = -\phi_1 I_0 (1 - 10^{-Abs}) Abs_A / Abs + k B \quad (26)$$

avec

$$B = A_0 - A \quad (27)$$

on a irradié le spiropyrane A, en solution dans du toluène, en lumière monochromatique à 366 nm.

La cinétique a été suivie en enregistrant le spectre de la solution entre 300 et 800 nm, toutes les 10 s. La longueur d'onde d'irradiation (366 nm) et celle du maximum du spectre de la photomérocyanine (646 nm) ont été choisies pour l'ajustement ([Fig. VI.8](#)).

Il se trouve que l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation est ici constante, la longueur d'onde 366 nm étant un [point isosbestique](#). Sa prise en compte pour l'ajustement n'en est pas moins très importante pour déterminer le coefficient d'extinction molaire inconnu de la photomérocyanine, qui intervient dans la vitesse de la réaction ([26](#)).

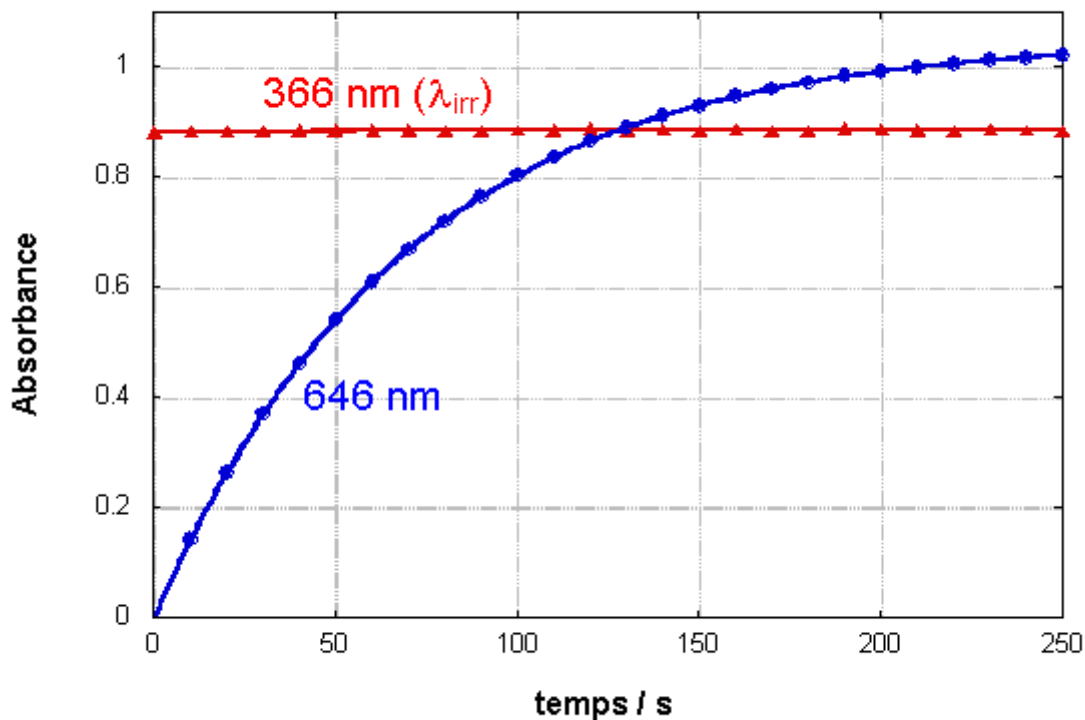


Fig. VI.8 Ajustement sur l'absorbance à deux longueurs d'onde,

Modèle (r 4a-b) (une seule longueur d'onde d'irradiation $\lambda_{irr} = 366$ nm)

Paramètres ajustés :

$$\phi_1 = 0.13 \quad (\text{avec } I_0 = 5.9 \times 10^{-6} \text{ einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$$

$$\epsilon_B^{366} = 6 \times 10^3 ; \epsilon_B^{646} = 2.26 \times 10^4 \quad (\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1})$$

Autres paramètres (déterminés par des expériences ou des mesures indépendantes) :

$$I_0 = 5.9 \times 10^{-6} \text{ einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1} ; k = 10^{-2} \text{ s}^{-1} ; \epsilon_A^{366} = 5.88 \times 10^3 \text{ et } \epsilon_A^{646} = 0 \quad (\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}) ;$$

$$A_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

L'ajustement ne présente aucun défaut et la solution trouvée est unique. Tout laisse donc croire, à ce stade, que le mécanisme (r 4a-b) est correct et qu'on en a déterminé les paramètres.

4.2 Deux irradiations à des longueurs d'onde différentes

En plus de l'expérience précédente, il a été réalisé une irradiation à une longueur d'onde (monochromatique) différente : 400 nm. La cinétique de photocoloration a été suivie de la même manière (enregistrement du spectre d'absorption toutes les 10 s).

Les longueurs d'onde retenues pour l'ajustement sont toujours 366 et 646 nm pour la première expérience, et 400 et 646 nm pour la nouvelle.

On doit maintenant ajuster ϕ_1 , ϵ_B^{366} , ϵ_B^{400} et ϵ_B^{646} , sur ces deux expériences. La [figure VI.9](#) montre le meilleur ajustement possible.

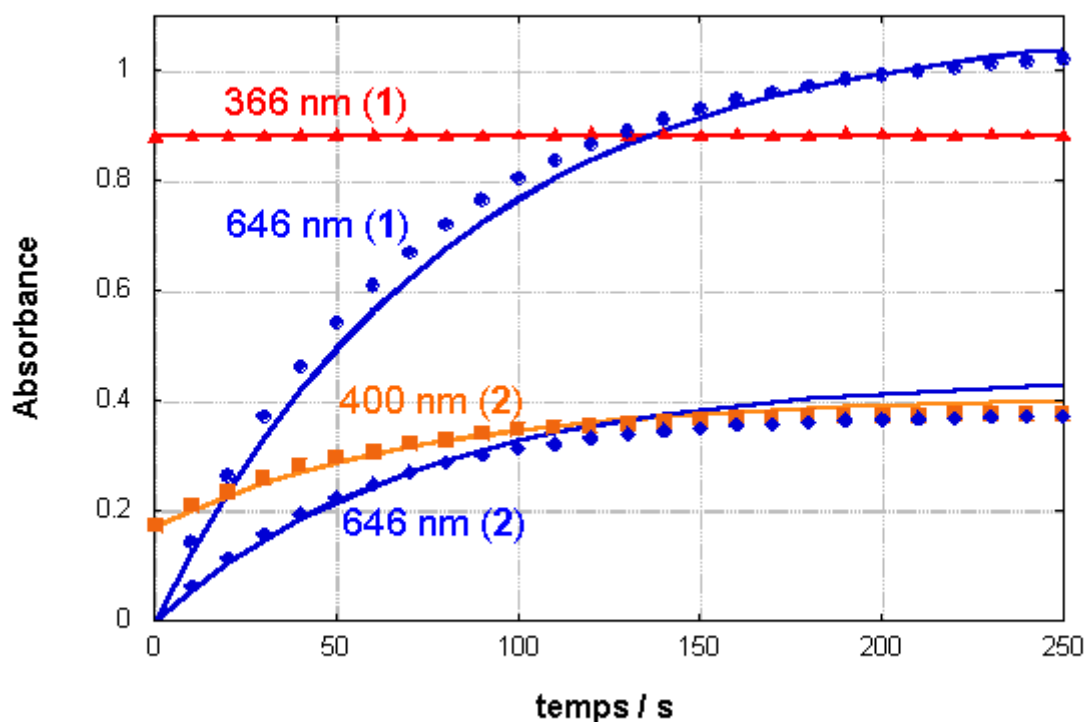


Fig. VI.9 Ajustement des deux expériences avec le modèle ([r 4ab](#))

Le modèle ([r 4ab](#)) ne permet pas d'ajuster correctement deux expériences réalisées avec deux longueurs d'onde d'irradiation différentes (366 et 400 nm)

La Fig. [VI.9bis](#) montre les tracés des résiduels correspondants :

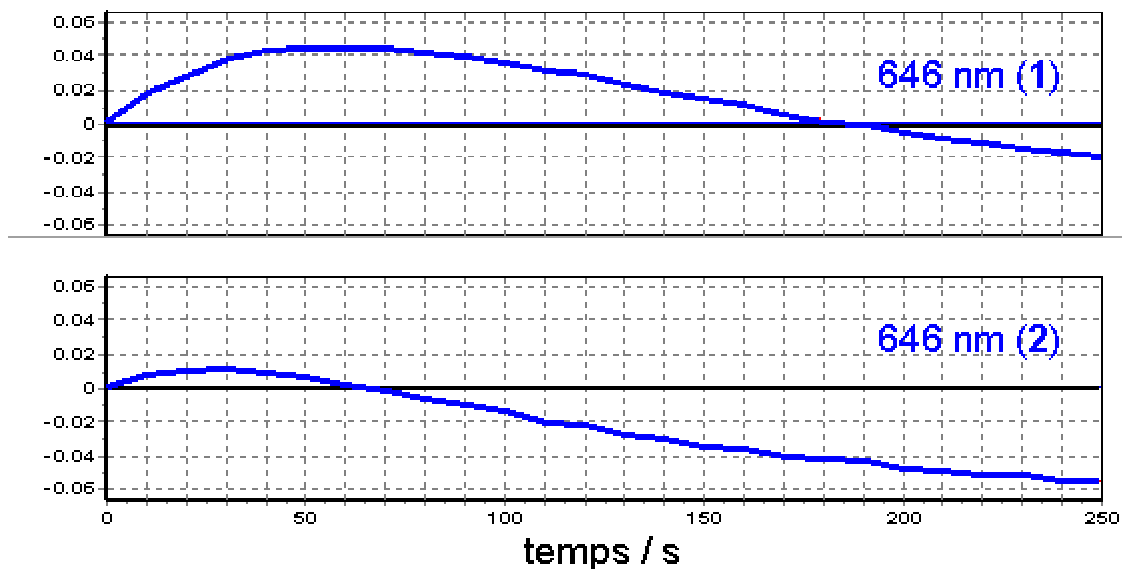


Fig. VI.9bis Tracé des résiduels (modèle [\(r 4ab\)](#))

D'une part, les résiduels atteignent des valeurs importantes, supérieures à l'erreur expérimentale sur des mesures d'absorbance. Mais surtout, **ils ne sont pas répartis aléatoirement** : il existe des régions entièrement positives, puis négatives, manifestant un défaut évident du modèle.

(les résiduels à 366 nm (1) et 400 nm (2) ont des formes semblables)

Il apparaît donc que le mécanisme [\(r 4ab\)](#) est **mis en défaut** par cette deuxième expérience et est donc faux ou insuffisant.

Expérience qualitative complémentaire

En fait, l'examen des spectres d'absorption sous irradiation montre que la photomérocyanine absorbe également, de façon non négligeable, dans la région 300 à 450 nm. On peut donc se demander s'il n'existe pas aussi une voie de **retour photochimique** :



Pour le vérifier, on a procédé à une irradiation en lumière visible bleue (vers 400 nm), non absorbée par le spiropyrane, pendant une petite période du retour thermique ([Fig. VI.10](#)). On a observé alors une accélération du retour (**c**), qui a cessé lorsque cette irradiation a cessé (**b'**). Or, si seule la réaction photochimique dans le sens direct ([r 4a](#)) avait lieu, il ne pourrait y avoir, au contraire, qu'un ralentissement du

retour dans la mesure où la lumière bleue serait partiellement absorbée par le spiropyrane.

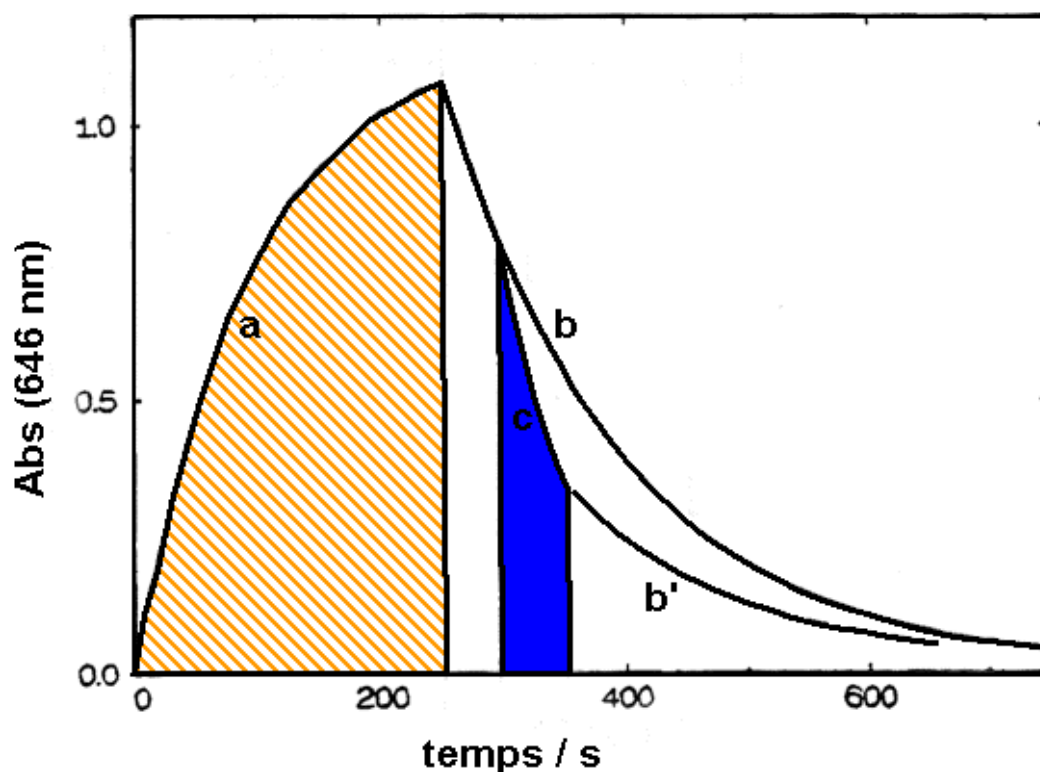


Fig. VI.10 Irradiation en lumière visible pendant le retour thermique

L'absorbance à 646 nm a été suivie pendant les phases suivantes :

a : pré-irradiation monochromatique à 366 nm

b : retour thermique dans l'obscurité

c : irradiation en lumière bleue (retour accéléré), suivi de **b'**, retour dans l'obscurité.

Cette petite expérience indique donc que le mécanisme ([r 4ab](#)), bien qu'il soit capable de rendre compte d'une expérience unique ([figure VI.8](#)), doit être complété, au minimum, par une réaction telle que ([r 4c](#)).

Ajout d'un retour photochimique au modèle

Considérant le modèle complété ([r 4ab+c](#)), les équations cinétiques sont maintenant :

$$dA/dt = -\varphi_1 I_0 (1 - 10^{-Abs}) Abs_{SA} / Abs + kB + \varphi_2 I_0 (1 - 10^{-Abs}) Abs_{SB} / Abs \quad (28)$$

avec toujours

$$B = A_0 - A \quad (27)$$

et en remarquant que I_0 sera différent pour chaque expérience ($I_{0,1} = 5.9 \times 10^{-6}$ einstein. $L^{-1}.s^{-1}$; $I_{0,2} = 7.2 \times 10^{-6}$ einstein. $L^{-1}.s^{-1}$ (mesuré par actinométrie indépendante, comme $I_{0,1}$).

L'ajustement devient excellent avec le modèle complété, comme le montre la [figure VI.11](#). La solution trouvée est unique et les paramètres ajustés φ_1 , φ_2 , ε_B^{366} , ε_B^{400} et ε_B^{646} sont bien déterminés.

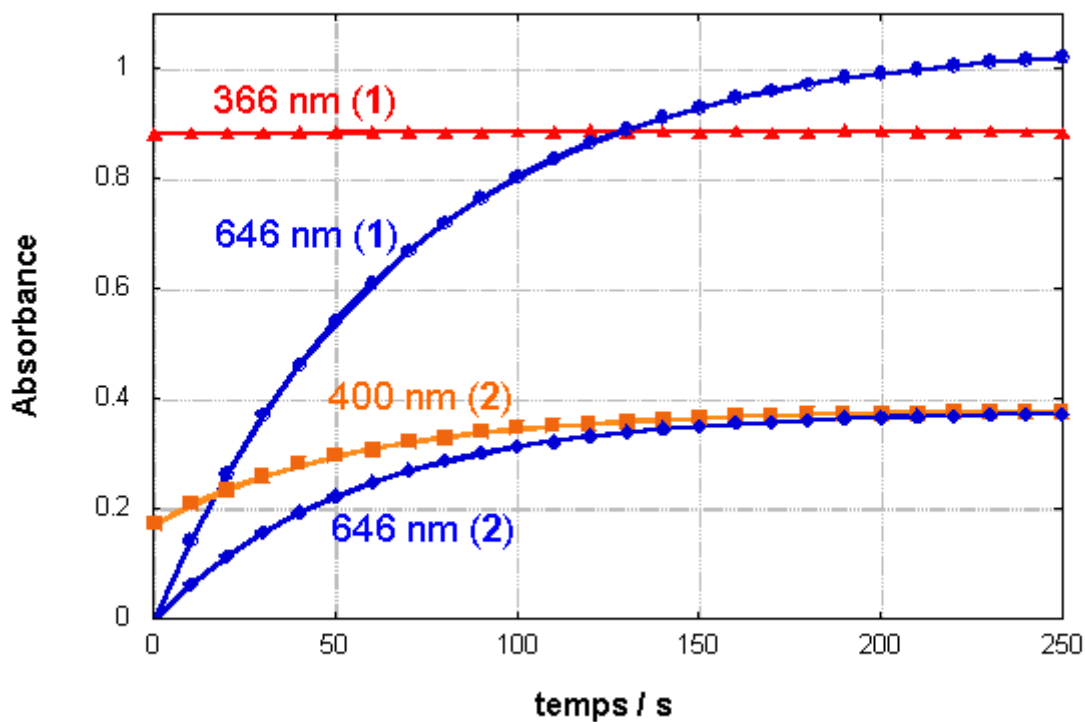
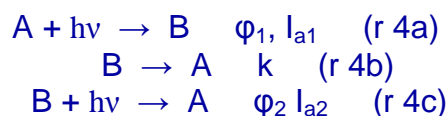


Fig. VI.11 Ajustement des deux expériences avec le modèle ([r 4ab+c](#))



Paramètres ajustés :

$$\varphi_1 = 0.11 ; \varphi_2 = 0.02$$

$$\varepsilon_B^{366} = 5.9 \times 10^3 ; \varepsilon_B^{400} = 1.6 \times 10^4 ; \varepsilon_B^{646} = 2.7 \times 10^4 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

Autres paramètres :

$$I_{0,1} = 5.9 \times 10^{-6} \text{ einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; I_{0,2} = 7.2 \times 10^{-6} \text{ einstein} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 10^{-2} \text{ s}^{-1} ; \varepsilon_A^{366} = 5.88 \times 10^3 ; \varepsilon_A^{400} = 1.15 \times 10^3 ; \varepsilon_A^{646} = 0 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$$

$$A_0 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ pour les deux expériences.}$$

La [Fig. VI.11bis](#) montre l'un des tracés des résiduels obtenu avec le modèle complété.

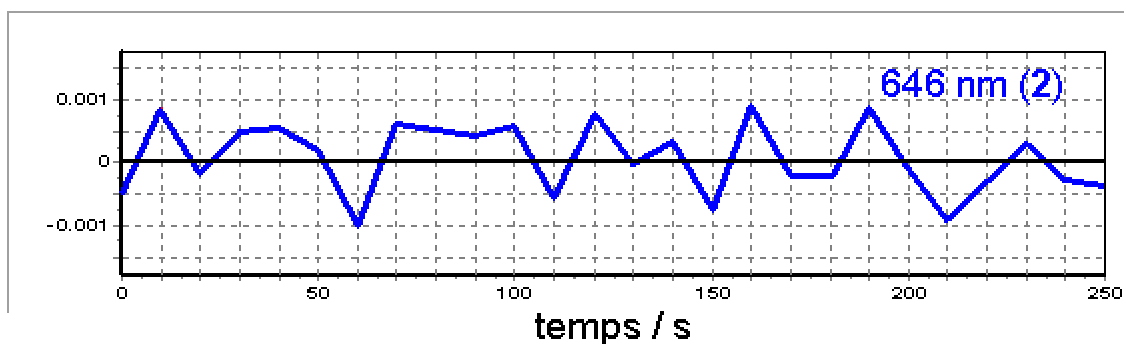


Fig. VI.11bis Tracé des résiduels (modèle (r 4ab+c))

(les formes sont identiques aux autres longueurs d'onde)

Comparer à la [Fig. VI.9bis](#) : les valeurs moyennes sont plus de dix fois inférieures et de l'ordre de grandeur de l'erreur sur l'absorbance, et, surtout, elles sont **réparties aléatoirement**.

Calcul du spectre d'absorption de la photomérocyanine

La simulation permet d'avoir les concentrations de A et de B à tout instant. Ainsi, à partir du spectre du mélange à un instant t_1 donné (de préférence vers la fin de l'irradiation pour avoir le maximum d'amplitude de B), il est possible de calculer le spectre, $\varepsilon_B(\lambda)$, de la photomérocyanine, non isolable, puisqu'on a :

$$Abs(\lambda)_{t1} = \ell \left(\varepsilon_A(\lambda) A_{t1} + \varepsilon_B(\lambda) B_{t1} \right)$$

$$\varepsilon_B(\lambda) = \left(Abs(\lambda)_{t1} / \ell - \varepsilon_A(\lambda) A_{t1} \right) / B_{t1} \quad (29)$$

équation dont tous les termes du second membre sont maintenant connus, grâce à l'ajustement du modèle ([r 4ab+c](#)) sur les deux expériences, et dont l'application conduit au spectre ϵ_B , noir, de la [figure VI.7](#) .

Cet exemple montre qu'un modèle apparemment correct, c'est-à-dire rendant compte de certaines données expérimentales, n'est en fait pas toujours suffisant en présence de données plus complètes. On devrait d'ailleurs toujours dire qu'un modèle n'est correct que dans des circonstances données et jusqu'à preuve du contraire. Ainsi, le modèle ([r 4ab+c](#)) proposé ici n'est correct, en réalité, que tant que l'on peut négliger les processus de photodégradation, c'est à dire pour des temps d'irradiation relativement courts et des intensités lumineuses faibles, autorisant une réversibilité presque totale.

Il ne suffit pas cependant de multiplier les données et les expériences pour mettre en défaut un modèle. Par exemple, dans le cas présent, une deuxième expérience avec I_0 ou A_0 différent mais à la même longueur d'onde d'irradiation n'apporterait pas d'information supplémentaires. Les expériences doivent être choisies de façon à être discriminantes. S'il est quelquefois facile de concevoir de telles expériences, ce n'est pas toujours le cas et la simulation de différentes situations, ou avec différents modèles, peut s'avérer alors très utile.

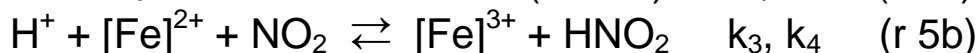
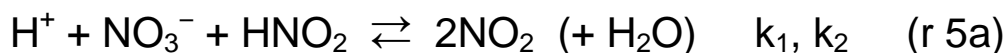
Exercice 20

Ajustement simultané :
irradiation à deux longueurs d'onde différentes

5. Réaction de Bazsa et Lengyel

La réaction de Bazsa et Lengyel a déjà été présentée au [chapitre IV.3.2](#) et, surtout, dans l'[exercice 9](#), plutôt sous un angle théorique. Nous rappellerons simplement ici

qu'il s'agit d'une réaction composée **autocatalytique** et **réversible**, se ramenant aux deux réactions résumant plusieurs réactions élémentaires :



où $[\text{Fe}]^{2+}$ (ou $[\text{Fe}^{\text{II}}]$) et $[\text{Fe}]^{3+}$ (ou $[\text{Fe}^{\text{III}}]$) désignent la [tris(1,10-phenantroline)] ferroïne et ferriïne, respectivement.

Le terme H_2O n'a pas d'effet cinétique en solution aqueuse puisque sa concentration reste très voisine de la concentration de l'eau pure (55 mol.L^{-1}). Il est écrit, cependant, pour respecter les lois de conservation. Nous utiliserons en réalité une constante de vitesse $k_2' = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]_0$. La concentration d' H_2O ne figurera pas dans les équations.

Les vitesses ont pour expressions :

$$r_1 = k_1 \cdot \text{H}^+ \cdot \text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_2 \quad (30)$$

$$r_2 = k_2' \cdot (\text{NO}_2)^2 \quad (31)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \text{H}^+ \cdot [\text{Fe}]^{2+} \cdot \text{NO}_2 \quad (32)$$

$$r_4 = k_4 \cdot [\text{Fe}]^{3+} \cdot \text{HNO}_2 \quad (33)$$

et les équations cinétiques :

$$d\text{H}^+/dt = -r_1 + r_2 - r_3 + r_4 \quad (35)$$

$$d\text{NO}_3^-/dt = -r_1 + r_2 \quad (36)$$

$$d\text{HNO}_2/dt = -r_1 + r_2 + r_3 - r_4 \quad (37)$$

$$d\text{NO}_2/dt = 2(r_1 - r_2) - r_3 + r_4 \quad (38)$$

$$d[\text{Fe}]^{2+}/dt = -r_3 + r_4 \quad (39)$$

$$d[\text{Fe}]^{3+}/dt = r_3 - r_4 \quad (40)$$

Nous reprenons ici cette réaction d'un point de vue expérimental.

Bazsa, Lengyel et leurs collaborateurs ont non seulement montré que le mécanisme ([r 5ab](#)) rend correctement compte de tous les effets observés, mais ils en ont déterminé les constantes de vitesse, de façon assez précise (voir [table 1](#)), en étudiant d'abord la réaction dans le sens $[\text{Fe}]^{2+}$ vers $[\text{Fe}]^{3+}$, par spectrophotométrie et potentiométrie, puis dans le sens $[\text{Fe}]^{3+}$ vers $[\text{Fe}]^{2+}$, par spectrophotométrie en flux stoppé (sauts de concentration).

Ils ont remarqué que les constantes k_2' et k_3 n'étaient pas entièrement déterminées.

- Kinetics and Mechanism of Autocatalytic Oxidation of $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ and $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ by Nitric Acid
I. Lengyel, T. Barna and G. Bazsa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, 84, 229-236

- Kinetic study of the Reaction between Ferriin and Nitrous Acid by a Concentration Jump-Stopped Flow Technique
G. Bazsa, I. Lengyel and W. Linert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85, 3273-3279

Bien qu'ils aient utilisé la simulation numérique pour vérifier des observations expérimentales, ils n'ont pas déterminé les constantes de vitesse par un ajustement direct sur les cinétiques expérimentales, mais par les méthodes classiques de la cinétique.

Il a donc semblé intéressant d'essayer un tel ajustement direct.

- Marie-Hélène Deniel, Thèse, Université Paul Sabatier (Toulouse) 1996

- Un exemple d'autocatalyse équilibrée : l'oxydation de la [tris(1,10-phénanthroline)] ferreuse par l'acide nitrique

M.H. Deniel, D. Lavabre, J.C. Micheau et G. Levy, *B.U.P.* 1996, 90, 1503-1516

La cinétique peut être suivie par l'absorbance à 508 nm, maximum d'absorption du complexe $[\text{Fe}]^{2+}$, rouge ($\epsilon_{[\text{Fe}]^{2+}}^{508} = 12000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et où le complexe $[\text{Fe}]^{3+}$, bleu, absorbe très peu ($\epsilon_{[\text{Fe}]^{3+}}^{508} \approx 100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). La [figure VI.12](#) donne un exemple de suivi spectroscopique de la réaction (voir également [Ex. 9 - photographie](#)). La présence des [points isobestiques](#) confirme l'absence d'intermédiaire en quantité détectable entre les formes ferroïne et ferriïne.

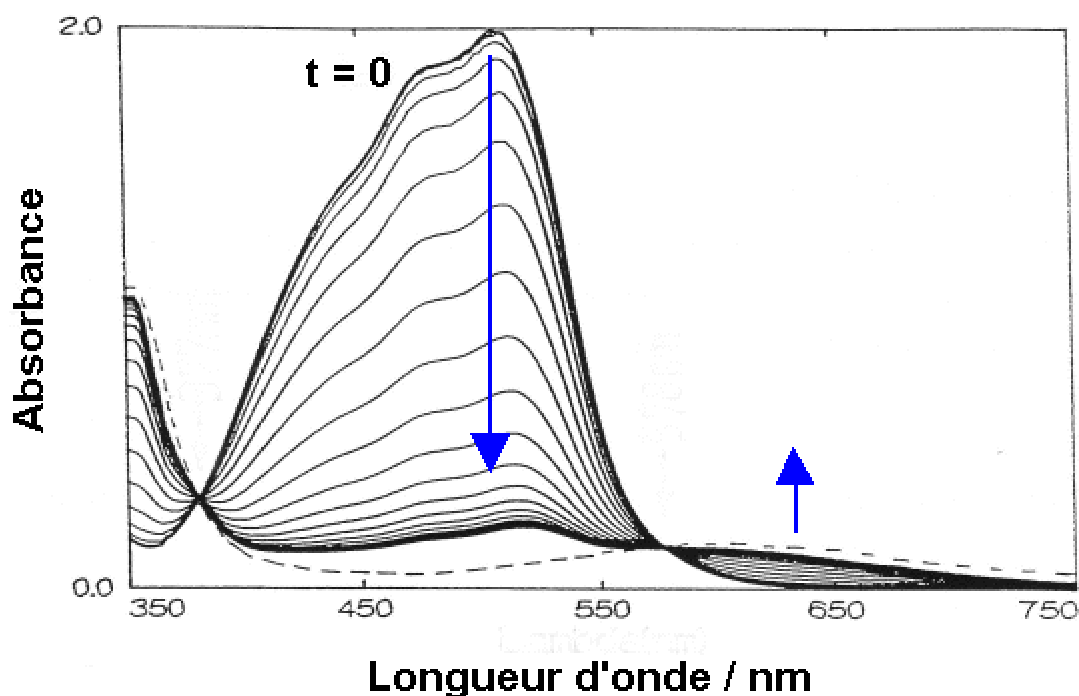
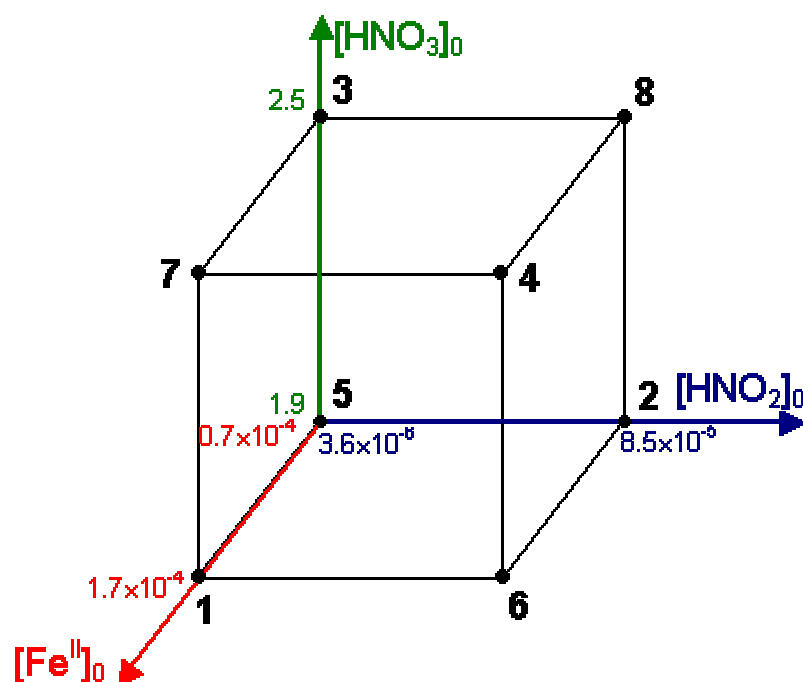


Fig. VI.12 Evolution des spectres de $[\text{Fe}]^{2+}$ et $[\text{Fe}]^{3+}$

Les concentrations initiales sont celles du point 1 du cube ci-dessous. La courbe en tirets est le spectre estimé du $[\text{Fe}]^{3+}$ pur.

Une première tentative, à l'aide d'une seule expérience, a montré que seule la constante k_1 peut être déterminée précisément, k_4 à peu près, tandis qu'une infinité de solutions sont possibles pour k_2' et k_3 . Trois exemples de telles solutions sont donnés dans la [table 1](#).



Cube des concentrations initiales (mol.L^{-1})

D'autre part, on peut observer que la forme de la cinétique dépend fortement des concentrations initiales des trois réactifs : HNO_3 , HNO_2 et $[\text{Fe}]^{2+}$ (dans le sens de la réaction dit direct, c'est-à-dire $[\text{Fe}]^{2+}$ vers $[\text{Fe}]^{3+}$, qui est autocatalytique). On peut donc espérer lever l'indétermination sur ces constantes en faisant varier ces concentrations initiales.

On a donc décidé de réaliser les huit expériences définies par le cube ci-contre, dans lequel chaque concentration initiale peut prendre deux valeurs différentes.

Le modèle ([r 5ab](#)) s'est montré capable de reproduire ces huit expériences avec un jeu unique de paramètres. Les ajustements sur les absorbances à 508 nm sont montrés sur la [figure VI.13](#). Les paramètres ajustés sont en fait très proches de ceux donnés par Bazsa et Lengyel ([table 1](#)).

Table 1				
	k₁ / mol ⁻² .L ² .s ⁻¹	k₂' / mol ⁻¹ .L.s ⁻¹	k₃ / mol ⁻² .L ² .s ⁻¹	k₄ / mol ⁻¹ .L.s ⁻¹
Bazsa et Lengyel	1.5×10 ⁻²	10 ⁷ à 10 ⁸	(1.7 à 5.5)×10 ⁴	20 à 30
1 expérience	1.34×10 ⁻²	4.18×10 ⁷	2.93×10 ⁴	28.9
		2.34×10 ⁷	2.19×10 ⁴	29.3
		1.94×10 ⁷	2.00×10 ⁴	29.5
8 expériences (cube)	1.35×10⁻²	(4.5 à 12.5)×10 ⁷	(3 à 5)×10 ⁴	27.5
		k₃² / k₂' ≈ 20 mol⁻³.L³		

Le coefficient d'extinction molaire du complexe [Fe]³⁺ a également été ajusté ($\epsilon_{[\text{Fe}]^{3+}}^{508} \approx 100 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Les ajustements des huit expériences sont excellents ([figure VI.13](#)), mais il reste une indétermination partielle sur k₂' et k₃ (en italique dans la table 1). En réalité, seul le rapport $k_3^2/k_2' \approx 20 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3$ est déterminé, k₃ devant rester dans une plage de (3 à 5)×10⁴ mol⁻².L².s. La prise en compte d'expériences supplémentaires, y compris de réactions effectuées dans le sens [Fe]³⁺ vers [Fe]²⁺ ne permet pas de lever cette indétermination.

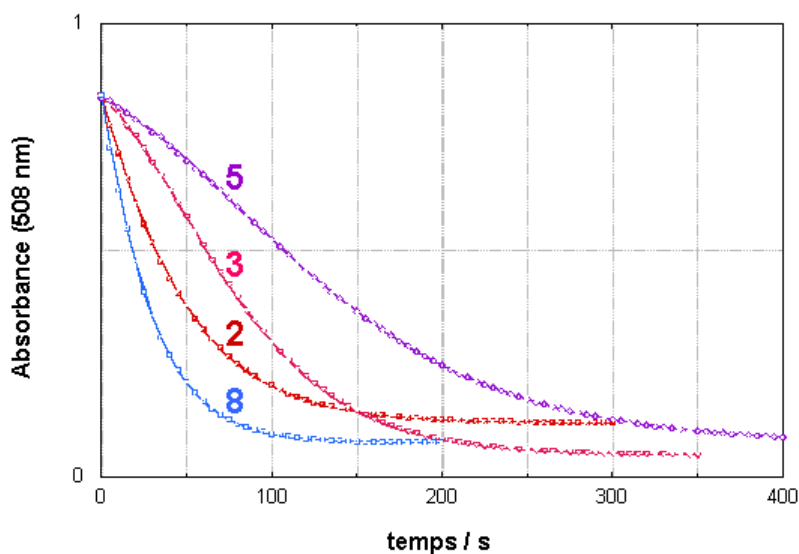
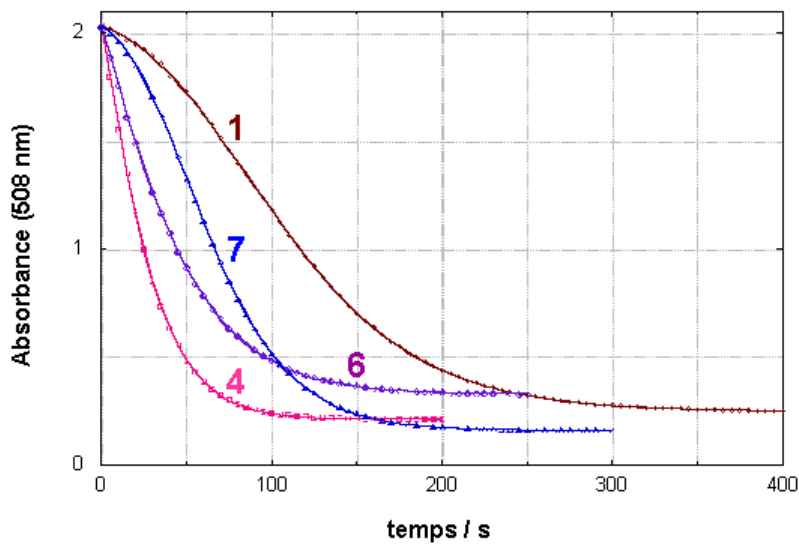


Fig. VI.13 Ajustement simultané sur huit expériences

Haut : $[Fe^{II}]_0 = 0.7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Bas : $[Fe^{II}]_0 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les numéros indiquent les concentrations initiales correspondantes sur le cube.

Dans cet exemple, l'ajustement direct des données cinétiques n'a permis finalement que de confirmer un mécanisme et d'en préciser très légèrement les constantes de vitesses. Malgré une base expérimentale étendue, il n'a pas permis, en particulier,

de déterminer complètement les constantes k_2' et k_3 , mais seulement un certain rapport entre elles. Ce genre d'indétermination, relativement fréquent, en particulier lorsque plusieurs réactions réversibles sont couplées (voir également section 2, [figure VI.2](#) et [note](#)), peut résulter d'une base expérimentale insuffisante ou, comme cela semble être le cas ici, d'échelles de temps de certaines réactions très différentes de celle de la réaction principale, déterminante. Cela confirme l'absolue nécessité de vérifier si la solution d'un ajustement est unique.

Exercice 21

Ajustement sur 8 expériences

6. Réduction de MnO_4^- par l'acide oxalique en milieu sulfurique

La réduction du permanganate de potassium, MnO_4^- violet, de l'état d'oxydation VII (Mn(VII)), par l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique ($\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$) conduit à Mn^{2+} (Mn(II)) incolore). Comme la précédente, cette réaction est autocatalytique, c'est-à-dire **accélérée par son produit Mn(II)** , mais elle n'est pas réversible. Elle présente les caractéristiques suivantes, qui laissent supposer un mécanisme relativement complexe :

- elle est accélérée par l'acide sulfurique
- elle est ralentie par l'acide oxalique à faible concentration ($< 6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)
- la disparition du permanganate est accélérée par l'acide oxalique à concentration élevée, tandis que celle des intermédiaires continue à être ralentie.

Elle présente en effet, de toute évidence, le passage par un ou plusieurs intermédiaires ayant un spectre d'absorption différent ([Fig. VI.14](#)). Le mécanisme peut donc être très grossièrement schématisé :



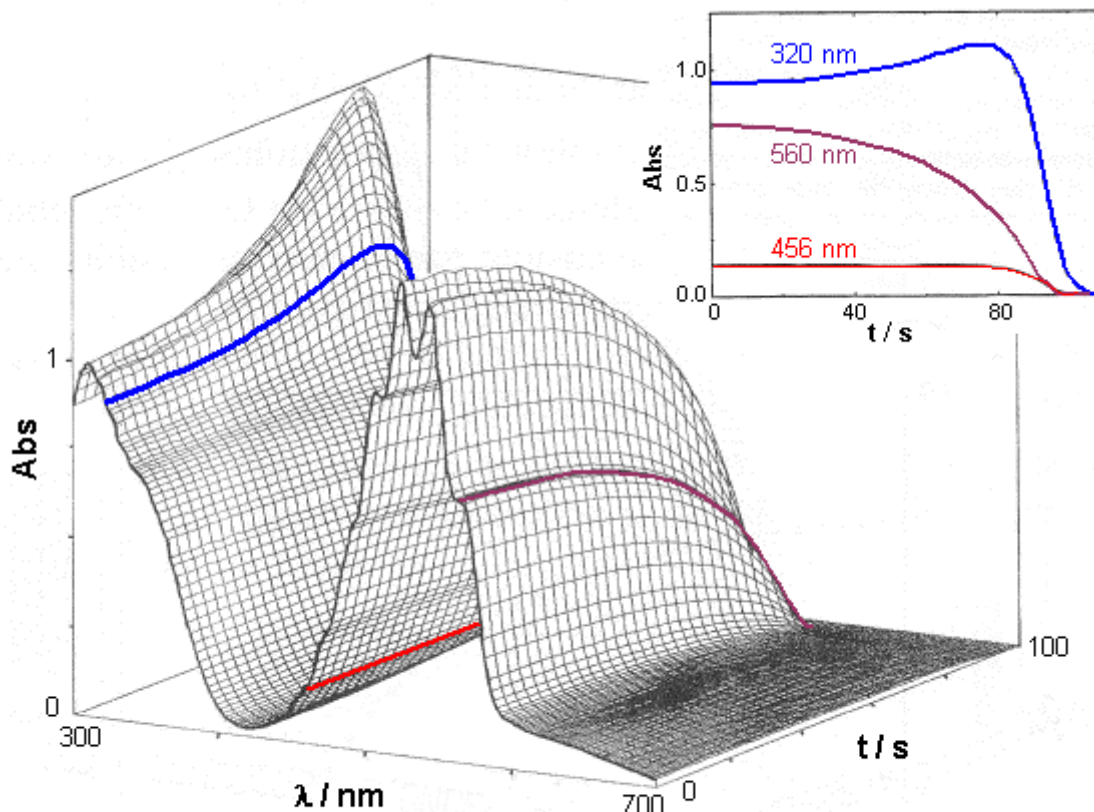


Fig. VI.14 Evolution du spectre d'absorption durant une réaction $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$

$[MnO_4^-]_0 = 5 \times 10^{-4}$; $[H_2C_2O_4]_0 = 1.25 \times 10^{-3}$; $[H_2SO_4]_0 = 0.27$ (mol.L⁻¹)

Le massif de 450 à 600 nm correspond au $Mn(VII)$. Il s'effondre, sans se déformer, de façon accélérante (cinétique à 560 nm dans l'encart).

L'évolution entre 300 et 400 nm montre l'apparition et l'accumulation d'au moins un intermédiaire, Int , qui se maintient après la disparition totale du $Mn(VII)$ puis disparaît en fin de réaction (cinétique à 320 nm).

On observe la présence d'un point isobestique à 456 nm qui se maintient pendant environ 80 s (la longueur d'onde isobestique varie de 450 à 456 nm, en fonction des concentrations initiales).

Les acides oxalique et sulfurique n'absorbent pas aux longueurs d'onde considérées. Les seules espèces absorbantes sont donc des composés du manganèse.

Nous présentons ici un résumé de travaux concernant la nature et la réactivité des *intermédiaires réactionnels*. Ils ont permis l'établissement et l'ajustement des mécanismes de leur réduction vers le $Mn(II)$, le tout conduisant à la proposition d'un mécanisme de la réaction complète. C'est un exemple intéressant d'une étude "par

morceaux" d'une réaction complexe, mettant en jeu plusieurs approches complémentaires.

Pour l'ensemble des travaux sur cette réaction, voir :

- Catalysis of the reaction of Chlorine and Oxalic Acid. Complexes of Trivalent Manganese in Solutions Containing Oxalic Acid.

H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1418-28

- The Interaction of Manganic Ion and Oxalate. Rates, Equilibria and Mechanism.

H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1216-20

- Véronique Pimienta, Thèse, Université Paul Sabatier (Toulouse), **1993**

- Comparative Behavior of the Autocatalytic $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Reaction in Open and Closed Systems.

V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy and J.C. Micheau, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9298-9301

- Etude spectroscopique de la cinétique de la réaction $\text{MnO}_4^-/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en milieu sulfurique

V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy and J.C. Micheau, *B.U.P.* **1994**, 88, 1625-1643

- Reactivity of the Mn(III) and Mn(IV) Intermediates in the Permanganate/Oxalic Acid/Sulfuric Acid Reaction: Kinetic Determination of the Reducing Species.

V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy and J.C. Micheau, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 13294-13299

- Kinetic Modeling of the $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ Reaction: Origin of the Bistability in a CSTR.

V. Pimienta, D. Lavabre, G. Levy and J.C. Micheau, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14365-14371

6.1 Analyse spectroscopique des intermédiaires

Pendant la durée du point isosbestique ([Fig. VI.14](#)), on peut considérer qu'il se passe un simple échange de matière entre le Mn(VII) et Int , car le Mn(II) produit est immédiatement consommé dans les réactions aboutissant à Int , et reste donc à très faible concentration tant qu'il reste une quantité importante de Mn(VII) à transformer. On peut alors écrire, tant que l'on observe le point isosbestique :

$$[\text{Int}](t) \approx [\text{MnO}_4^-]_0 - [\text{MnO}_4^-](t) \quad (42)$$

D'autre part, 560 nm étant une **longueur d'onde "pure"** (courbe violette [Fig. VI.14](#)), c'est-à-dire où seul MnO_4^- absorbe, l'absorbance due à MnO_4^- à une longueur d'onde λ quelconque est égale à $\text{Abs}_\lambda(0) \left(\text{Abs}_{560}(t) / \text{Abs}_{560}(0) \right)$ et on peut donc calculer l'absorbance due à Int :

$$\text{Abs}_\lambda^{\text{Int}}(t) = \text{Abs}_\lambda(t) - \text{Abs}_\lambda(0) \left(\text{Abs}_{560}(t) / \text{Abs}_{560}(0) \right) \quad (43)$$

$\text{Abs}_\lambda(t)$ étant l'absorbance totale à λ à l'instant t .

L'application de l'équation [\(43\)](#) à l'ensemble des spectres de la [Fig. VI.14](#), à l'aide d'un tableur élémentaire, permet de calculer l'ensemble des spectres correspondant aux intermédiaires Int ([Fig. VI.15](#)).

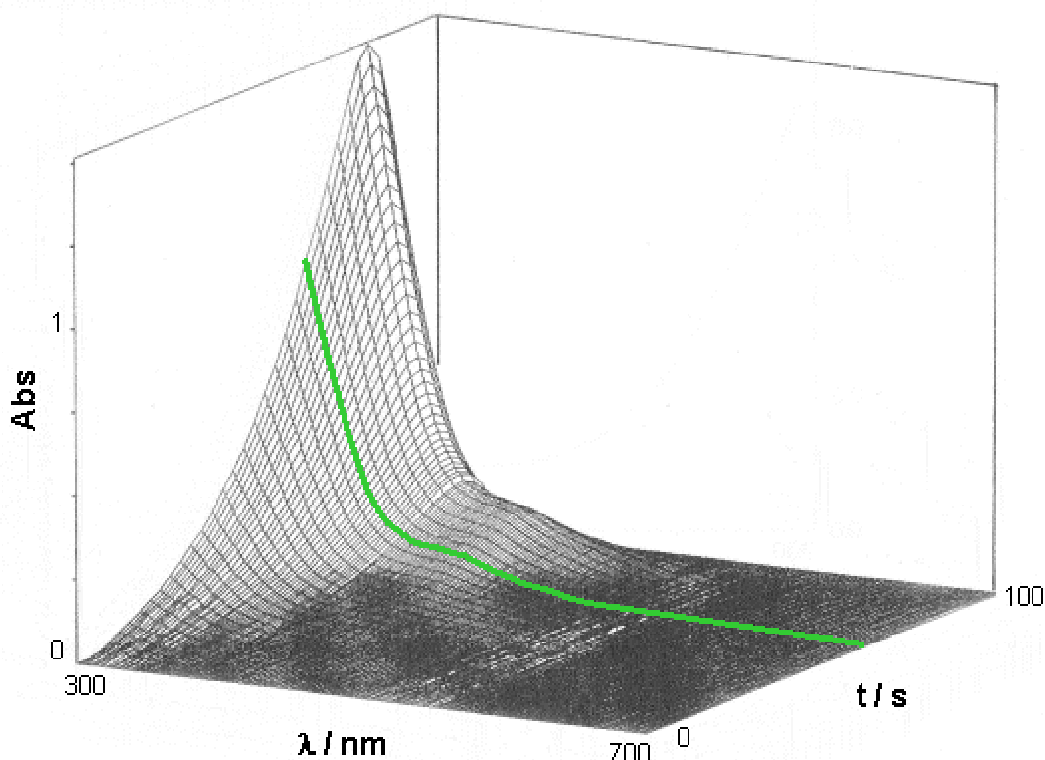


Fig. VI.15 Evolution de l'absorbance des intermédiaires

Application de l'équation (43) à l'ensemble de spectres de la Fig. VI.14 : soustraction de l'absorbance due à MnO_4^- .

Le ou les intermédiaires doivent être des états d'oxydation, intermédiaires également, entre *VII* et *II*.

Parmi ceux-ci, *Mn(VI)* et *Mn(V)* peuvent être exclus car ils sont connus comme très instables en milieu acide et ne peuvent donc pas s'accumuler ; de plus, leurs spectres d'absorption présentent des bandes vers 600 et 660 nm, absentes durant la réaction.

Il existe plusieurs complexes de *Mn(III)* avec les ions oxalates (voir [réf. Taube](#)) :

- le mono(oxalato)manganate(III), $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ ou *III*₁, est instable et difficilement observable expérimentalement

- le tris(oxalato)manganate(III), $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ou *III*₃, peut être facilement isolé mais seulement à des concentrations beaucoup plus élevées d'ions oxalates ; il présente de plus une bande d'absorption à 510 nm, absente ici

- le bis(oxalato)manganate(III), $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ ou III_2 , peut être préparé par dissolution d'acétate de manganèse(III) dans une solution aqueuse d'acide oxalique ; son spectre d'absorption présente une bande vers 450 nm et est très voisin des spectres d'intermédiaire obtenus dans la réaction avec une forte concentration initiale $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ (Fig. VI.16 spectre a) ; c'est d'autre part le spectre du composé en solution lorsque tout MnO_4^- a disparu, le III_2 est donc le dernier intermédiaire détecté. **Le III_2 est donc certainement l'un des intermédiaires toujours présent.**

Les spectres de Int obtenus pour différentes concentrations initiales présentant des formes différentes (Fig. VI.16 a, b, c, d), il doit y avoir au moins un autre intermédiaire. Si l'on fait l'hypothèse qu'il n'y en a qu'un seul, X, on peut écrire pour le spectre de Int à un instant t donné :

$$\text{Abs}_\lambda^{\text{Int}} = \text{Abs}_\lambda^{\text{III}_2} + \text{Abs}_\lambda^{\text{X}} = \ell \left(\varepsilon_\lambda^{\text{III}_2} [\text{III}_2] + \varepsilon_\lambda^{\text{X}}([\text{Int}] - [\text{III}_2]) \right) \quad (44)$$

la concentration $[\text{Int}]$ étant donnée, pendant la durée du point isosbestique, par la relation (42), soit, en divisant par $\ell [\text{Int}]$ et en posant $\alpha = [\text{III}_2] / [\text{Int}]$:

$$\varepsilon_\lambda^{\text{Int}} = \alpha \varepsilon_\lambda^{\text{III}_2} + (1 - \alpha) \varepsilon_\lambda^{\text{X}} \quad (45)$$

Ainsi, si l'on dispose de n spectres d'intermédiaire total, de formes différentes, c'est-à-dire pour lesquels le rapport α est différent, chacun étant donné par les valeurs à m longueurs d'onde, on dispose de $n \times m$ équations et de $n+m$ inconnues (n valeurs de α et m valeurs de $\varepsilon_\lambda^{\text{X}}$). L'équation (45) se réécrit alors

$$\varepsilon_{\lambda_i}^{\text{Int}} = \alpha_i \varepsilon_{\lambda}^{\text{III}_2} + (1 - \alpha_i) \varepsilon_\lambda^{\text{X}} \quad (i = 1 \text{ à } n ; \lambda = 1 \text{ à } m) \quad (46)$$

Une solution de ce système d'équations peut être trouvée par optimisation : le modèle est l'équation (46), les paramètres ajustables sont les inconnues α_i et ε_λ , les données expérimentales sont les valeurs de $\varepsilon_{\lambda_i}^{\text{Int}}$ déduites de la soustraction de spectres (43) et les $\varepsilon_\lambda^{\text{III}_2}$ constituent des paramètres connus. Le résultat d'une optimisation réalisée sur quatre spectres d'intermédiaire est montré sur la figure VI.16. L'hypothèse d'un seul intermédiaire supplémentaire est ainsi assez bien vérifiée, et on dispose, de plus, d'une estimation du spectre du second intermédiaire inconnu.

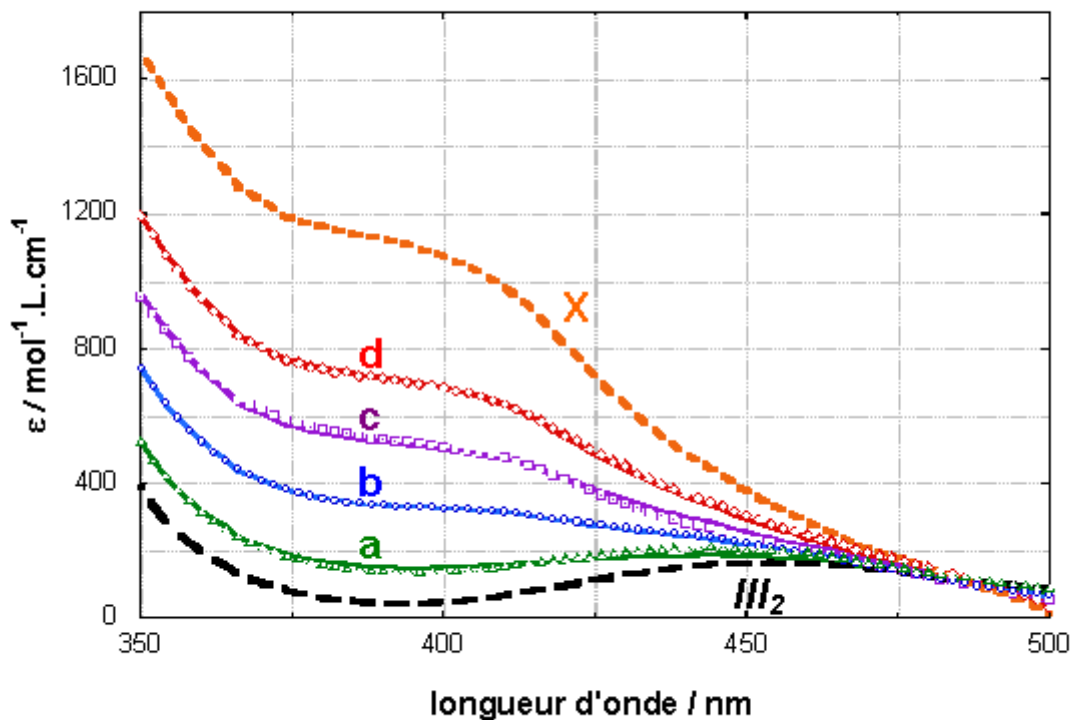


Fig. VI.16 Ajustement de quatre spectres d'intermédiaire total, Int , avec deux espèces, III_2 et X .

Les spectres expérimentaux **a**, **b**, **c** et **d** de l'intermédiaire total sont obtenus à l'aide de l'équation (43) (ligne verte figure VI.15). Ils correspondent à des jeux de concentrations initiales différents et sont pris à un instant t pendant la durée du point isosbestique. Le spectre du III_2 a été mesuré expérimentalement. Le spectre du second intermédiaire, X , est obtenu par ajustement grâce à l'équation (46).

Afin d'obtenir une solution unique, α_a a été arbitrairement fixé à 0.9. On obtient alors le spectre X et les valeurs de α de la table ci-dessous. L'ajustement, imparfait mais acceptable, montre que le spectre de Int peut être reproduit par deux espèces seulement.

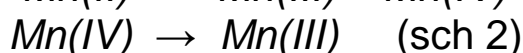
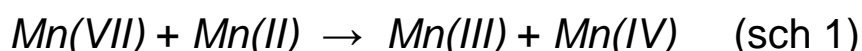
	$[H_2C_2O_4]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[H_2SO_4]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	α
a	0.2	0.27	0.9
b	0.025	0.27	0.7
c	0.0013	0.27	0.5
d	0.0013	0.09	0.4

Exercice 22

Ajustement du spectre du second intermédiaire X

Ce deuxième intermédiaire est selon toute vraisemblance du $Mn(IV)$, espèce couramment impliquée dans l'oxydation de composés organiques par le permanganate. Le spectre X calculé ne correspond exactement à aucune des nombreuses formes connues de spectre du $Mn(IV)$, très dépendantes des conditions expérimentales, particulièrement de l'acidité du milieu. Cependant, tous ont une forme générale similaire : absorption décroissante entre 300 et 600 nm, avec un épaulement variant de 375 à 475 nm. Les légers défauts de l'ajustement de la [Fig. VI.16](#) pourraient s'expliquer d'ailleurs par une légère variation de ce spectre en fonction des concentrations initiales, différentes dans les quatre expériences considérées.

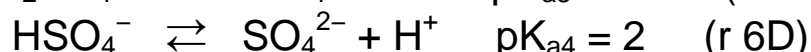
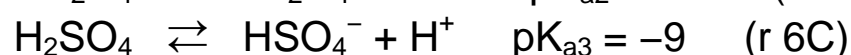
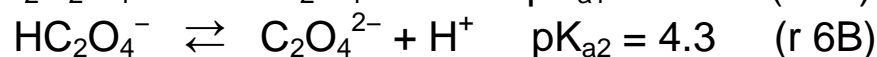
Le schéma du mécanisme de la réaction $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$ ([sch 0](#)) peut donc être détaillé en trois parties :



Dans le but de préciser encore ce mécanisme, nous allons étudier séparément les réactions de réduction de ces deux intermédiaires, le $Mn(III)$ et le $Mn(IV)$. Mais il faut préalablement préciser la situation créée par la présence des deux di-acides, sulfurique et oxalique.

6.2 Dissociation des di-acides sulfurique et oxalique

Une première partie du mécanisme, commune à la réduction du $Mn(III)$, à celle du $Mn(IV)$ et à la réaction globale du $Mn(VII)$ est constituée par les réactions réversibles de dissociation des deux di-acides présents :



les valeurs des pK_{ai} ($= -\log K_{ai}$) étant connues. Ces réactions, très rapides devant les autres, sont pratiquement à l'équilibre et déterminent principalement (du moins à $t = 0$) les concentrations des différents ions et des espèces moléculaires, en particulier $C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ et $H_2C_2O_4$, qui participent, comme nous le verrons, aux

réactions de réduction du manganèse. Elles devront donc faire partie de chaque mécanisme proposé.

D'autre part, la simulation du système (r 6a-d) seul, à l'équilibre, permet de tracer des abaques de ces concentrations, comme celles des figures 17 et 18, qui permettent de choisir des jeux de concentrations initiales des acides sulfurique et oxalique donnant lieu à des concentrations particulières en ions oxalates ou en acide oxalique moléculaire. Par exemple, les points situés sur une même ligne horizontale correspondent à une même concentration d'ion $C_2O_4^{2-}$ (Fig. 17, a,g,c) ou d'acide oxalique moléculaire (Fig. 18, H₁ et H₂). Les points situés sur une même verticale indiquent les concentrations de ces espèces pour différentes concentrations d'acide sulfurique, à concentration d'acide oxalique total constante.

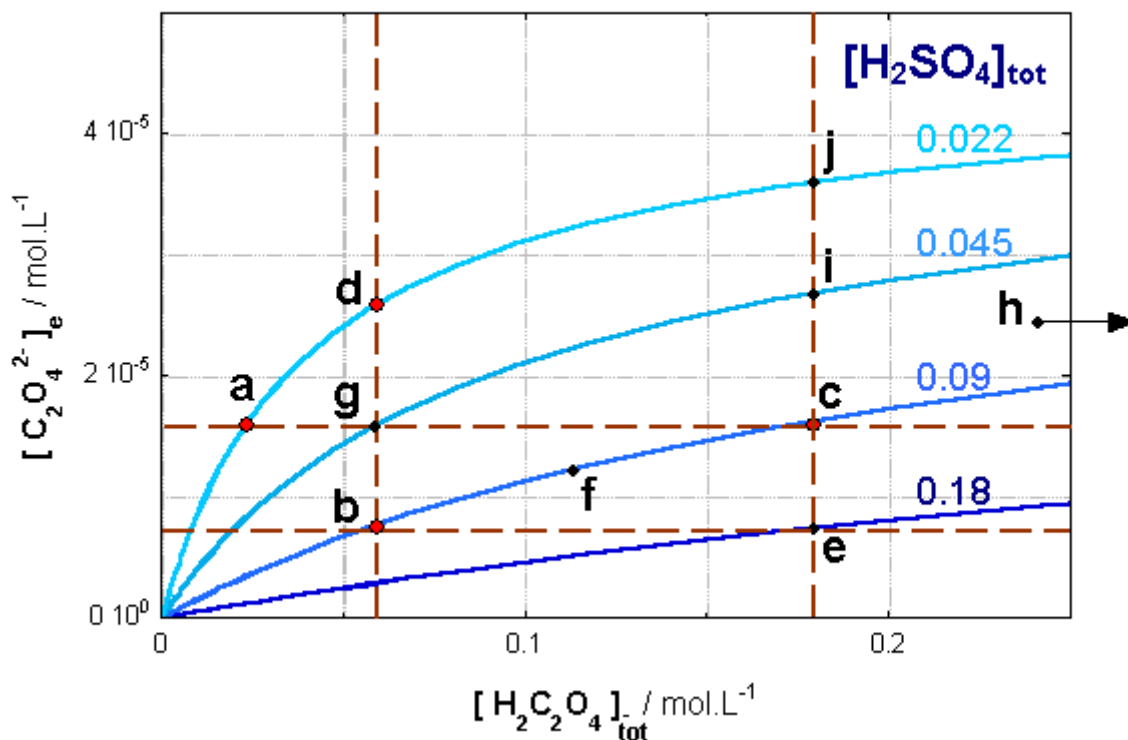


Fig. VI.17 Concentration de l'ion $C_2O_4^{2-}$ en fonction de la concentration totale en acide oxalique, pour différentes concentrations d'acide sulfurique

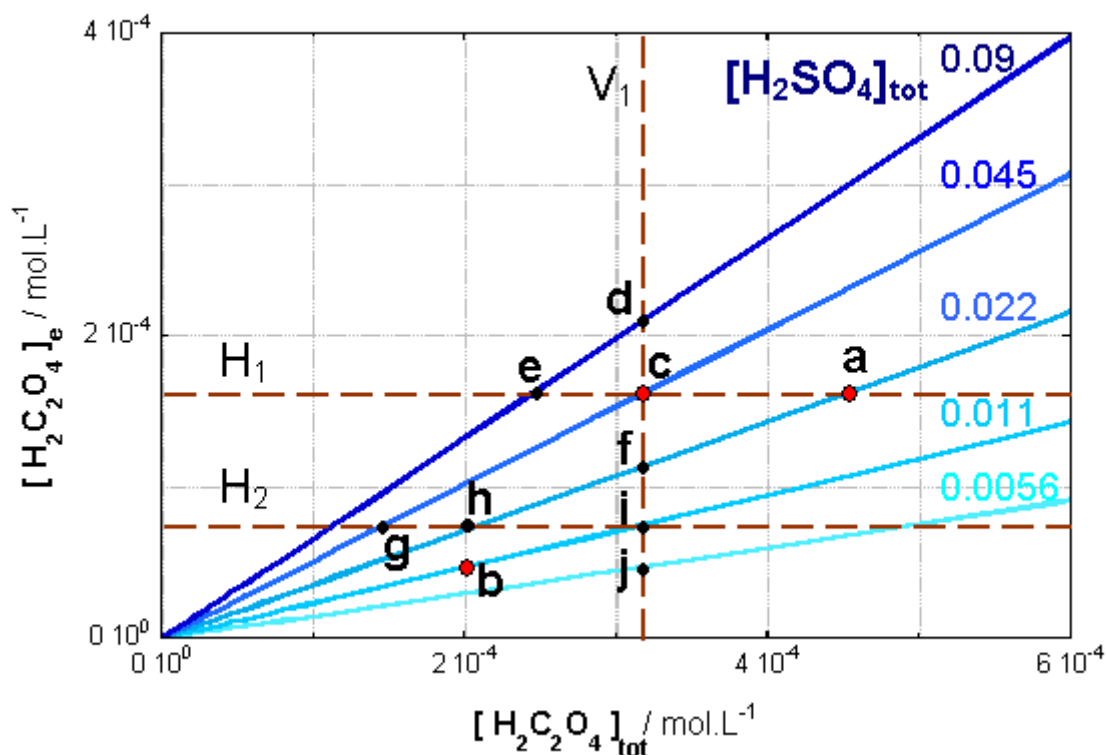


Fig. VI.18 Concentration d'acide oxalique non-dissocié en fonction de sa concentration totale pour différentes concentrations d'acide sulfurique.

Exercice 23

Construction des abaques d'équilibre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$

6.3 Mécanisme de réduction du Mn(III)

Des réactions $\text{Mn(III)} / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ ont été réalisées en utilisant de l'acétate de Mn(III) , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, avec différentes concentrations initiales en acides (points a à j, Fig. VI.17). L'absorption à 456 nm a été suivie. Les cinétiques sont toutes très voisines de l'ordre 1, et peuvent donc être caractérisées par leurs temps de demi-réaction ($t_{1/2}$).

Ces réactions, en accord avec la littérature, mettent en évidence les effets suivants dans le domaine de concentration exploré (Fig. VI.19, O) :

- la réaction est accélérée par l'acide sulfurique : (e, c, i, j) et (b, g, d)

- elle est inhibée par l'acide oxalique

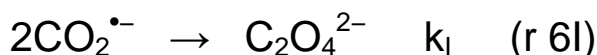
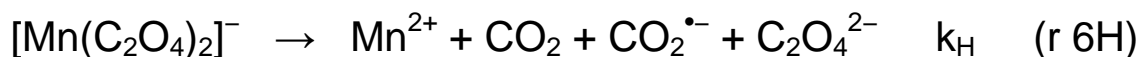
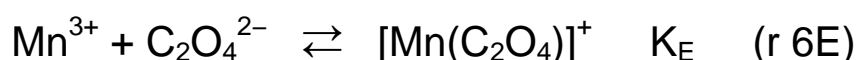
- plus précisément, la vitesse est une fonction décroissante de la concentration en ions oxalates, et uniquement de celle-ci : les points (**b**, **e**), situés sur une même horizontale sur la [Fig. VI.17](#), ont même $t_{1/2}$, de même pour les points (**a**, **g**, **c**) et (**d**, **i**).

Ce dernier point est rendu particulièrement clair à l'aide de l'abaque de la [Fig. 17](#) : des concentrations initiales d'acides oxalique et sulfurique correspondant à des points alignés sur une horizontale donnent des temps de demi réaction identiques, d'autant plus grands que la concentration en $C_2O_4^{2-}$ est élevée ([Fig. 19](#)).

L'ion oxalate apparaît comme l'unique réducteur du *Mn(III)*.

Aux réactions de dissociation des di-acides, il convient donc d'ajouter des réactions, déjà évoquées dans la littérature (voir [réf. Taube](#)) qui font réagir l'ion oxalate sur du *Mn(III)* pour donner du $[Mn(C_2O_4)]^+$ (*III*₁) puis du $[Mn(C_2O_4)_2]^-$ (*III*₂), donneurs d'électrons, qui se réduisent spontanément en *Mn(II)*. Le mécanisme proposé est alors :

... ([r 6A-D](#))



L'inhibition par l'acide oxalique, peut s'expliquer de façon relativement simple par le fait que la réduction du *III*₁ (6G) soit plus rapide que celle du *III*₂ (6H) : l'augmentation de la concentration en ions $C_2O_4^{2-}$ augmente la proportion de *III*₂, par déplacement des équilibres (6E et 6F), ce qui entraîne une disparition globale du *Mn(III)* plus lente.

Ce modèle a été utilisé pour ajuster simultanément les quatre cinétiques complètes des expériences **a**, **b**, **c**, **d**, suivies par l'absorption à 456 nm, et les 6 valeurs de $t_{1/2}$ des expériences **e** à **j** (voir détail dans l'exercice 24). Les constantes de vitesse des réactions réversibles (r 6E) et (r 6F) ont été maintenues suffisamment grandes pour qu'elles restent quasiment à l'équilibre ; les constantes d'équilibre K_E et K_F étant fixées aux valeurs données par Taube. La constante k_I a été fixée à une valeur élevée. Seules les constantes de vitesse k_G et k_H de réduction du *III*₁ et du *III*₂, respectivement, ont été ajustées ([Fig. VI.19](#), ♦). Les valeurs obtenues sont très proches des valeurs données également par Taube (0.39 et $1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivement). Le modèle proposé, réduit au minimum de réactions absolument nécessaires, rend bien compte des phénomènes observés.

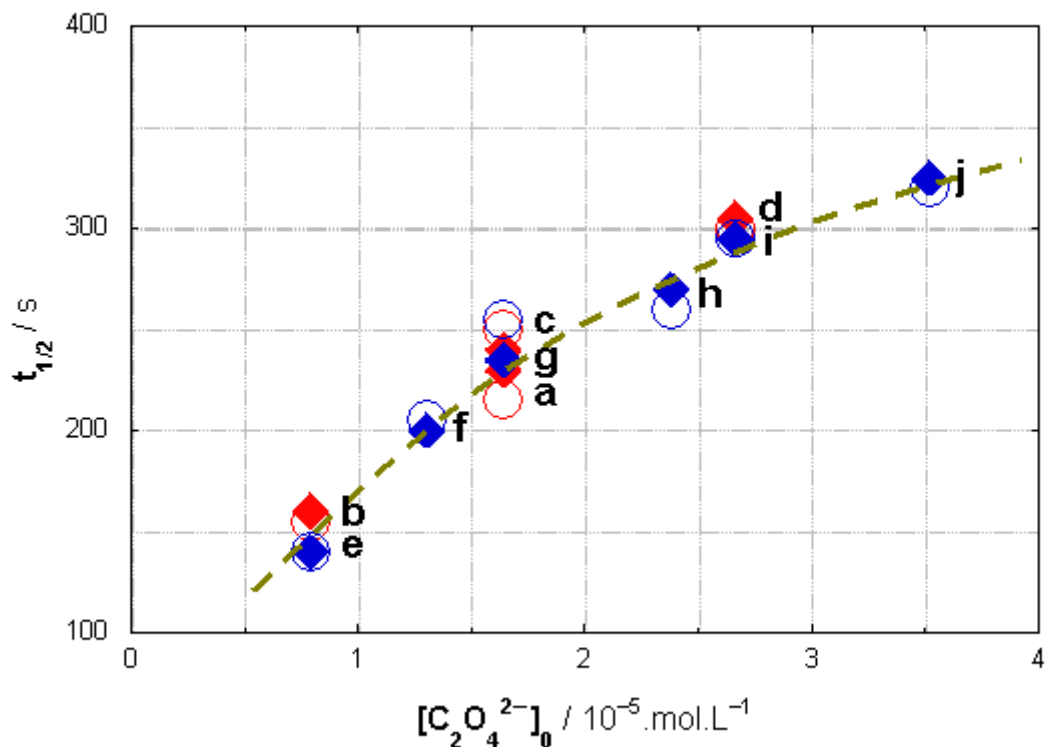


Fig. VI.19

$t_{1/2}$ de la réduction du $Mn(III)$ en fonction de la concentration initiale en ion oxalate

Les concentrations initiales en ion oxalate $[C_2O_4^{2-}]_0$ sont déduites directement des valeurs à l'équilibre (notées $[C_2O_4^{2-}]_e$) de l'abaque de la [Fig. VI.17](#). Elles diffèrent en réalité très peu des concentrations initiales réelles, une fois le $Mn(III)$ complexé en $[Mn(C_2O_4)]^+$ et $[Mn(C_2O_4)_2]^-$, l'acide oxalique total restant en excès (de 2.5×10^{-2} à 0.4 mol.L^{-1}) par rapport à la concentration d'ion oxalate.

O : valeurs expérimentales ;

◆ : valeurs obtenues par ajustement du modèle ([r_6A-I](#)) simultanément sur quatre cinétiques complètes **a**, **b**, **c**, **d** (points rouges) et sur les $t_{1/2}$ de six autres expériences, **e** à **j** (points bleus).

$[Mn(III)]_0 / \text{mol.L}^{-1}$: (**a**) 4.42×10^{-3} ; (**b**) 7×10^{-3} ; (**c**) 5.19×10^{-3} ; (**d**) 5.04×10^{-3} ; (**e-j**) 5×10^{-3}
 $K_E = 2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$; $K_F = 1.7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ (fixées d'après les valeurs de Taube)
 $k_G = 0.51 \text{ s}^{-1}$; $k_H = 1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (ajustées)
 $k_I = 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ (fixé)

Exercice 24

Réduction du $Mn(III)$

6.4 Mécanisme de réduction du $Mn(IV)$

Afin de préciser le mécanisme de réduction du $Mn(IV)$, on a préparé ce dernier (MnO_2) à partir de permanganate de potassium et de sulfate de manganèse dans les proportions stœchiométriques de la réaction de Guyard :



Le spectre d'absorption du MnO_2 ainsi préparé, jaune brun, s'effondre sans se déformer en présence d'acide oxalique. Il peut être suivi par l'absorption à 400 nm, où l'intermédiaire possible, III_2 , présente un minimum d'absorption ([figure VI.16](#)). De plus, le domaine expérimental a été choisi de sorte que le III_2 soit rapidement réduit et ne s'accumule donc pas.

Comme les réactions de réduction du $Mn(III)$, celles du $Mn(IV)$ ont des cinétiques pratiquement d'ordre 1 et peuvent être caractérisées par leur temps de demi réaction ($t_{1/2}$).

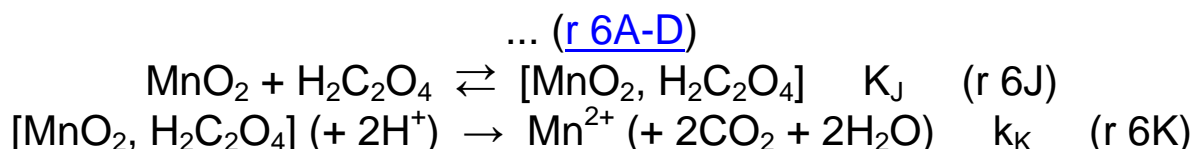
Les acides oxalique et sulfurique **accélèrent tous deux la réaction**, comme on peut l'observer sur la [figure VI.20](#) (O), dont les points correspondent aux points marqués sur la [figure VI.18](#) :

- H_2SO_4 constant, $H_2C_2O_4$ croissant : séries de points (**b, i**), (**h, f, a**), (**g, c**), (**e, d**)
- $H_2C_2O_4$ constant, H_2SO_4 croissant : séries de points (**b, h**), (**j, i, f, c, d**)

Les seules espèces dont la concentration augmente avec la concentration initiale des deux acides sont les espèces moléculaires $H_2C_2O_4$ et H_2SO_4 (les équilibres sont déplacés vers ces espèces). Or le MnO_2 est stable en présence d'acide sulfurique, comme de $MnSO_4$ ou d'oxalate de sodium. Il semble donc raisonnable de faire l'hypothèse que **le réducteur du MnO_2 est l'acide oxalique moléculaire**.

Ceci est en accord avec l'analyse spectroscopique des intermédiaires de la réaction $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$. En effet, lors de la détermination des spectres des intermédiaires, il est apparu ([table figure VI.16](#)) que la valeur de α croît, et donc la proportion de $Mn(IV)$ décroît (s'accumule de moins en moins), lorsque la concentration de $H_2C_2O_4$ (expériences **a, b** et **c**) ou celle de H_2SO_4 (expériences **c** et **d**) croissent.

Le mécanisme minimal proposé, susceptible de conduire à une cinétique d'ordre 1 dans le domaine de concentrations exploré, est alors le suivant :



La réaction réversible (6J) correspond à une association (rapide) des deux réactifs. Il pourrait s'agir d'une adsorption à la surface du MnO_2 colloïdal, et non de la formation d'un complexe moléculaire, qui conduirait certainement à un déplacement des bandes d'absorption.

La réaction (6K) résume certainement un mécanisme plus compliqué, avec passage rapide par des degrés d'oxydation intermédiaires. Elle est justifiée cependant par le fait qu'aucun intermédiaire (III_2 en particulier) n'est détectable. Afin de respecter le bilan, deux protons doivent être consommés, mais leur concentration ne sera pas prise en compte dans la loi de vitesse.

Ce modèle a été utilisé pour ajuster simultanément trois expériences complètes, suivies par absorption à 400 nm (points **a**, **b** et **c**) et sept expériences supplémentaires, données uniquement par leur $t_{1/2}$ (points **d** à **j**) (voir détail dans l'exercice 25). La constante d'équilibre K_J et la constante de vitesse k_K ont été déterminées. Les valeurs de $t_{1/2}$ découlant de l'ajustement sont en bon accord avec l'expérience ([Fig. VI.20](#), ♦)

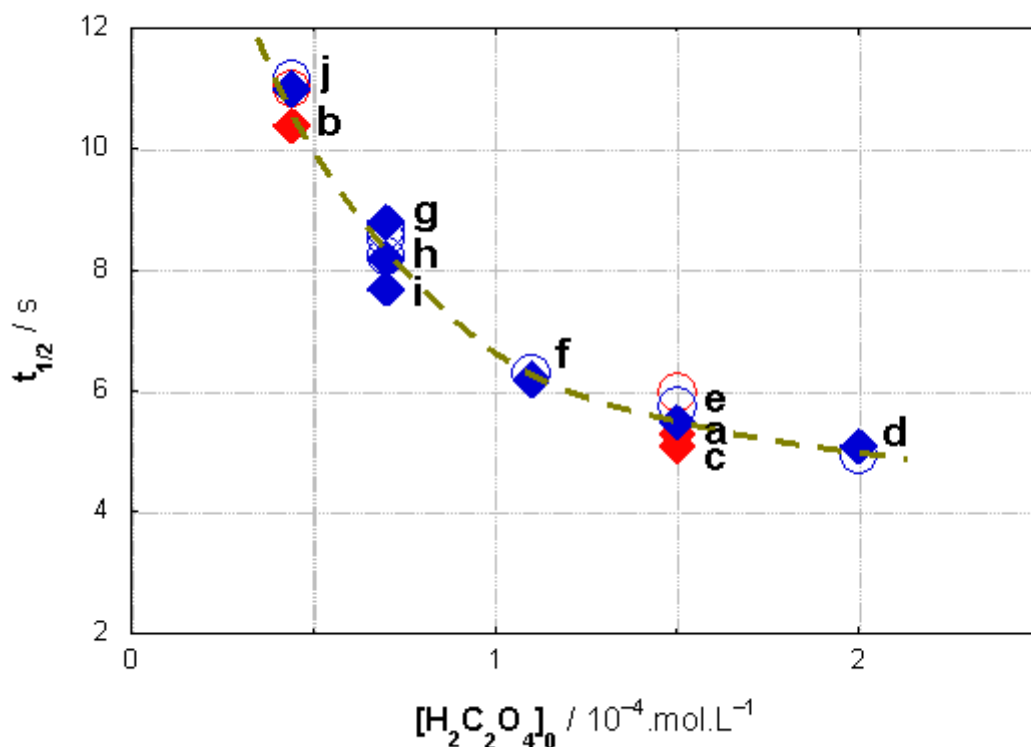


Fig. VI.20

$t_{1/2}$ de la réduction du $Mn(IV)$ en fonction de la concentration initiale en acide oxalique moléculaire

Les concentrations initiales en acide oxalique moléculaire $[H_2C_2O_4]_0$ sont déduites directement des valeurs à l'équilibre de l'abaque de la [Fig. VI.18](#) (notées $[H_2C_2O_4]_e$) et ne tiennent pas compte de la complexation avec MnO_2 . On obtient également une bonne corrélation avec la concentration initiale en $[MnO_2, H_2C_2O_4]$.

O : valeurs expérimentales ;

◆ : valeurs obtenues par ajustement du modèle ([r 6A-D,J-K](#)) simultanément sur trois cinétiques complètes **a, b, c** (points rouges) et sur les $t_{1/2}$ de sept autres expériences, **d à j** (points bleus).

$[Mn(IV)]_0 / \text{mol.L}^{-1}$: (a) 7.4×10^{-5} ; (b) 8×10^{-5} ; (c) 7×10^{-5} ; (d-j) 7.5×10^{-5}

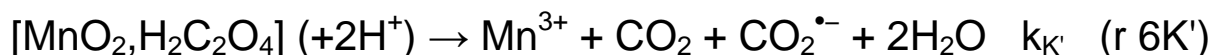
$K_J = 1.35 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ (ajustée)

$k_K = 0.2 \text{ s}^{-1}$ (ajustée)

Exercice 25

Réduction du $Mn(IV)$

Afin de rendre plus facile l'étude de la réduction du $Mn(IV)$, nous nous sommes placés dans un domaine de concentrations où l'on obtient directement du $Mn(II)$, sans accumulation de $Mn(III)$. Or, cela n'est pas le cas dans les conditions qui nous intéressent pour la réaction globale $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$. Nous réécrivons donc pour la suite la réaction (r 6K) en :



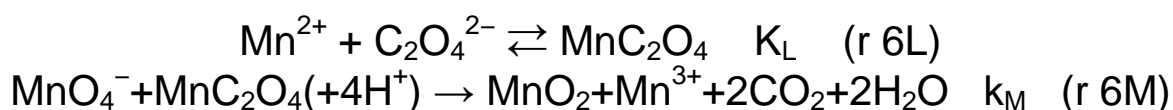
la constante $k_{K'}$ étant vraisemblablement différente de k_K , mais le mécanisme restant globalement le même.

6.5 Proposition d'un mécanisme de réduction du MnO_4^-

Nous ne présentons ici qu'un très bref résumé de la modélisation de la réaction complète.

Aux mécanismes de réduction du $Mn(III)$ et du $Mn(IV)$, il faut ajouter les réactions de formation de ces intermédiaires.

Les réactions (6L) et (6M) résument les réactions élémentaires possibles, d'après Adler et Noyes, dans le domaine de concentrations étudié :



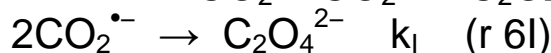
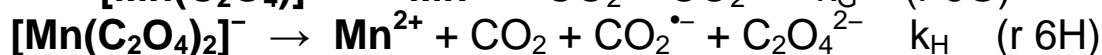
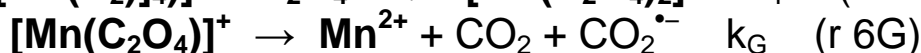
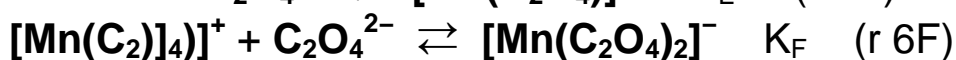
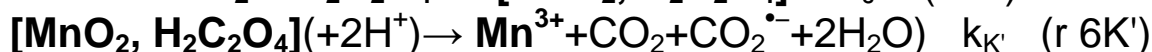
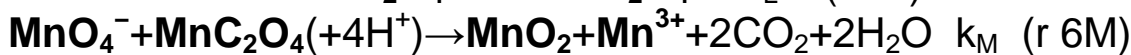
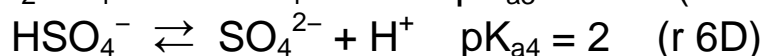
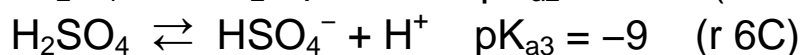
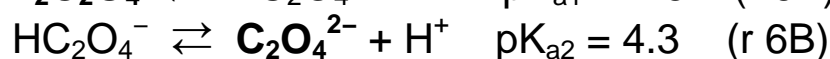
c'est $Mn(II)$ complexé, MnC_2O_4 , qui réagit sur $Mn(VII)$ pour donner $Mn(IV)$ et $Mn(III)$. Quatre protons sont consommés, mais ne participent pas à la loi de vitesse.

L'ajout de ces réactions n'a pas permis d'ajuster les cinétiques expérimentales, il a été nécessaire d'en ajouter une troisième :



donnant seulement du $Mn(III)$ par l'action de l'acide oxalique moléculaire. Il s'agit également d'une réaction qui résume un mécanisme plus compliqué mais dont la réaction la plus lente est une interaction $MnO_4^- / H_2C_2O_4$, dont la vitesse est $k_N \cdot [MnO_4^-] \cdot [H_2C_2O_4]$, d'où le coefficient stœchiométrique 2 entre parenthèse. Quatre protons sont également consommés, sans participer à la vitesse.

Rassemblant toutes les parties, le mécanisme de la réaction $KMnO_4 / H_2C_2O_4 / H_2SO_4$ est donc le suivant :



Ce mécanisme, bien que relativement simplifié, permet, avec des paramètres réalistes :

- d'ajuster correctement des expériences individuelles
- d'ajuster simultanément plusieurs expériences, à deux longueurs d'onde (560 nm, caractéristiques de MnO_4^- et 320 nm, caractéristique des intermédiaires) : l'ajustement est grossier, mais la forme générale des cinétiques et la variation des échelles de temps en fonction des concentrations en acides est bien reproduite
- de prédire, lorsque la réaction est effectuée en réacteur ouvert, sa bistabilité ou sa monostabilité en fonction des concentrations en acide oxalique, en accord avec l'expérience.

Il permet également de comprendre le rôle particulier de l'acide oxalique et de l'ion oxalate dans le processus de réduction. Le produit final, Mn^{2+} , agit comme auto-catalyseur de la réaction, uniquement au niveau de la réduction $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$.

7. Conclusion

Dans la présentation de ces quelques exemples d'études cinétiques, nous avons pris le parti de ne rien enjoliver, de ne rien cacher des difficultés qui se présentent ni des limites des méthodes mises en œuvre. Par exemple, il est apparu souvent que plusieurs jeux de paramètres étaient possibles, et par conséquent que des paramètres restaient indéterminés.

La connaissance de ces limites est indispensable pour rester critique par rapport à l'approche proposée ici. Elle nous paraît en fait le meilleur moyen de savoir en tirer le maximum : toute étude cinétique (ne) donne (qu')une certaine information, il faut savoir distinguer à quel niveau, et avec quelle crédibilité.

Les études présentées ici ont été réalisées avec des moyens, matériels ou de modélisation, relativement simples. Il est intéressant de noter que cela n'empêche pas de trouver, la plupart du temps, des réponses aux questions posées, même avec des modèles imparfaits.

L'atout majeur de cette approche, au delà de son efficacité pratique, est la compréhension "de l'intérieur" qu'elle donne de la cinétique. Toutefois, si les bases sont relativement simples - il s'agit principalement de savoir écrire les équations différentielles, toujours un peu sur le même modèle - leur application demande un peu de "métier", que l'on n'acquiert qu'en pratiquant... en faisant des erreurs et en les corrigeant. Les auteurs voudraient encourager sans réserve ceux qui n'hésitent pas à retrousser les manches et à affronter le juge, parfois très exigeant, de la modélisation numérique !

Nous avons volontairement exclu, dans cette première partie, et dans le but de dégager au maximum la spécificité de la réaction chimique, tout couplage avec d'autres processus physiques tels que les transports de matière ou d'énergie. Or, un autre atout de notre approche est qu'elle permet de prendre en compte de tels couplages, souvent à l'origine de comportements intéressants. Ce sera l'objet d'une deuxième partie, à venir, où il devrait être question de réacteurs ouverts, de couplage entre eux, de diffusion, etc.