



SA - EXERCICE 9

REACTION DE BAZSA ET LENGYEL

1 Sens $[\text{Fe}]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}]^{3+}$

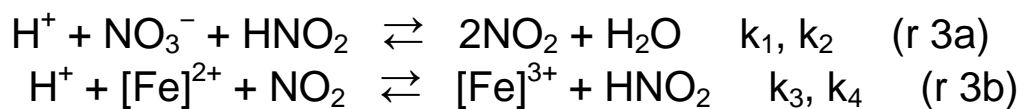
BL.cpp BLdirect.sac

2 Sens $[\text{Fe}]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}]^{2+}$

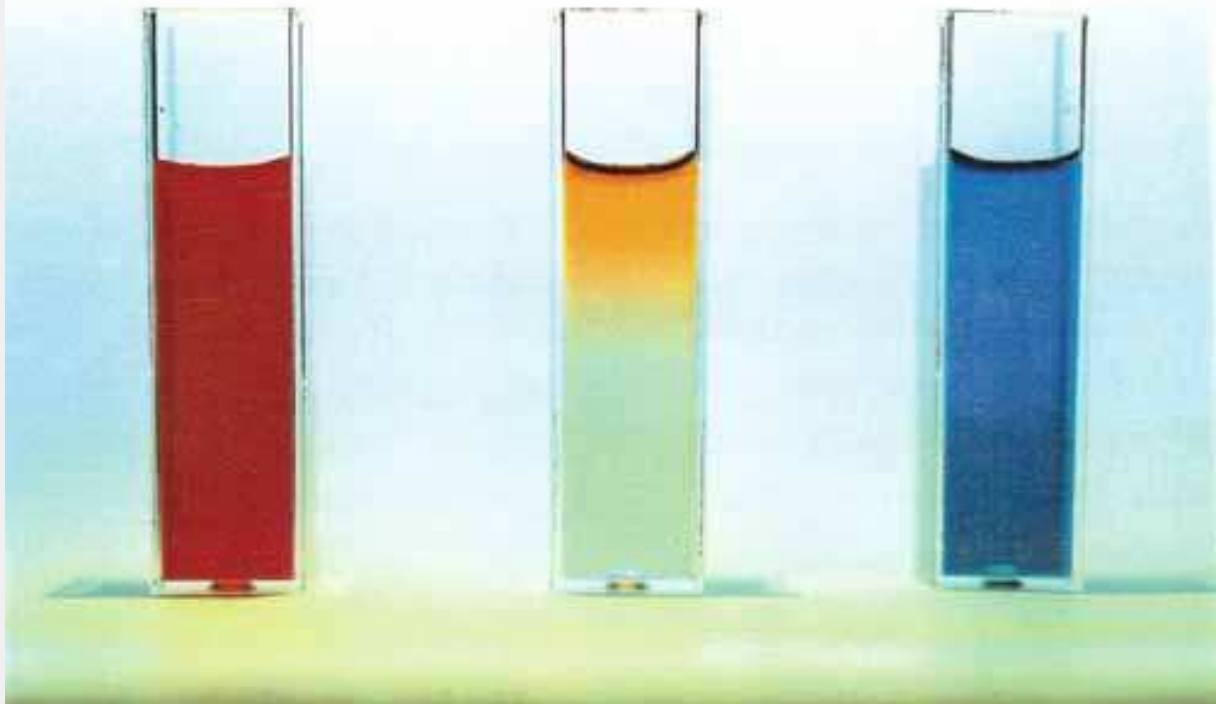
BL.cpp BLinverse.sac

3 Système d'équations réduit

BL_reduit.cpp



La tris(1,10-phénantroline) ferreuse, ou ferroïne, notée $[\text{Fe}]^{2+}$, présente en solution aqueuse une bande d'absorption UV-Visible ($\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$, $\varepsilon_{508} = 12\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), qui lui confère une couleur rouge intense. Son homologue ferriïne, notée $[\text{Fe}]^{3+}$, est bleue car elle absorbe dans le rouge ($\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$, $\varepsilon_{604} = 290 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il est donc possible de suivre la réaction de Bazsa et Lengyel par spectroscopie d'absorption UV-Visible.



Photographie 1. La réaction de Baza et Lengyel peut être suivie par spectroscopie UV-Visible. A gauche, solution rouge de ferroïne $[\text{Fe}^{\text{II}}(1,10\text{-phénanthroline})_3]^{2+}$, à droite solution bleue de ferriïne $[\text{Fe}^{\text{III}}(1,10\text{-phénanthroline})_3]^{3+}$. La cuvette du milieu représente la réaction en cours, en absence d'agitation.

L'étude de sa cinétique dans différentes conditions initiales a permis d'en déterminer les constantes de vitesse :

$$k_1 = 1.35 \times 10^{-2} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} ; k'_2 = 7.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 3.97 \times 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} ; k_4 = 2.75 \times 10^{+1} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(Marie-Hélène Deniel, Thèse, 1996)

La concentration de l'eau est considérée comme quasi constante ($\text{H}_2\text{O} \approx 55 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c'est pourquoi on utilise la constante $k'_2 = k_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et la loi de vitesse de la réaction (r 3a) dans le sens inverse est

$$r_2 = k'_2 \cdot (\text{NO}_2)^2$$

Une version plus détaillée du mécanisme (r 3a, 3b), constituée de réactions réellement élémentaires, a été confrontée aux données expérimentales, sans donner de résultats significativement meilleurs.

Il s'agit d'une réaction très intéressante. Nous en étudierons donc d'abord les principales propriétés, avant de revenir à la question des relations de dépendance des variables.

La programmation de ce mécanisme, en utilisant le *système complet* d'équations différentielles, ne pose pas de problème particulier. Si l'eau ne participe pas à la cinétique, nous l'avons toutefois fait figurer comme une des variables du système, afin de comptabiliser sa production (ou consommation) par la réaction.

Nous avons ajouté, après l'intégration numérique, le calcul des concentrations de $[\text{Fe}]^{3+}$, HNO_2 et NO_2 normalisées par leur maxima respectifs, afin de pouvoir en comparer facilement les cinétiques.

[télécharger BL.cpp](#) [télécharger BLdirect.sac](#)

1. Simulation dans le sens $[\text{Fe}]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}]^{3+}$

Le fichier *BLdirect.sac* contient les constantes de vitesse ci-dessus et des conditions initiales correspondant à une évolution de $[\text{Fe}]^{2+}$ vers $[\text{Fe}]^{3+}$. Les valeurs des constantes k_1 et k'_2 ($k'_2 \ll k_1$) imposent une concentration initiale élevée HNO_3 ($[\text{H}^+]_0 = [\text{NO}_3^-]_0 = 1.88 \text{ mol.L}^{-1}$), pour avoir un taux de conversion appréciable. D'autre part, une faible quantité initiale de HNO_2 est nécessaire pour que la simulation démarre. Expérimentalement, des traces résiduelles dans l'eau utilisée peuvent être suffisantes.

Simulez.

A- La courbe d'évolution de $[\text{Fe}]^{2+}$ et $[\text{Fe}]^{3+}$ ressemble à celle d'une réaction autocatalytique ([Fig. III.8](#)).

B- Ajoutez aux concentrations initiales environ 2 %, par exemple, de la quantité de HNO_2 produit par cette première simulation (soit $[\text{HNO}_2]_0 \approx 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). La période d'induction est raccourcie, et cela d'autant plus que vous augmentez cette concentration initiale. Cela confirme le caractère autocatalytique de l'ensemble de la réaction.

Il ne s'agit pas ici d'une réaction autocatalytique de type élémentaire comme $A + B \rightarrow 2 B$, mais d'un processus globalement autocatalytique dû à l'ensemble du mécanisme. Pour le comprendre, réduisons ce mécanisme à sa plus simple expression : H_2O , H^+ et NO_3^- peuvent être mis de côté puisque leurs concentrations ne varient pratiquement pas ; on peut considérer également que l'évolution se faisant dans le sens $[Fe]^{2+}$ vers $[Fe]^{3+}$, la deuxième réaction peut se résumer en



et la première en



On voit ainsi que lorsqu'une molécule de $[Fe]^{2+}$ est transformée en $[Fe]^{3+}$, par l'action de NO_2 , une molécule de HNO_2 est également formée (réaction c). Mais la réaction réversible (d) a pour résultat de transformer une molécule de HNO_2 en 2 molécules de NO_2 , de sorte que *grosso modo*, le mécanisme se schématise encore :



Ce qui fait bien apparaître un *processus autocatalytique*.

Toutefois, il ne s'agit là bien sûr que d'une schématisation grossière destinée à la compréhension. En particulier, il serait inexact d'en conclure que NO_2 est l'autocatalyseur de cette réaction. En réalité, HNO_2 et NO_2 sont indissociables, puisque liés par une réaction réversible, et participent ensemble à l'autocatalyse. On peut d'ailleurs vérifier, dans la simulation précédente, que si l'on ajoute le même pourcentage de NO_2 résultant de la simulation initiale (soit environ 1×10^{-8} mol.L⁻¹), au lieu de HNO_2 , il n'y a pas de diminution notable de la période d'induction. Cela est dû au fait que pour former NO_2 , il faut une quantité environ 100 fois supérieure de HNO_2 .

C- Le tracé sur une même page graphique des concentrations normalisées montre que $[Fe]^{3+}$ et HNO_2 ont une évolution quasi similaire, tandis que celle de NO_2 **les précède**.

D- Revenez aux conditions initiales du fichier *BLdirect.sac* et augmentez Fin (8×10^2 s par exemple). Divisez successivement la concentration initiale $HNO_{2,0}$ par 10^3 , jusqu'à 10^{-16} mol.L⁻¹. Vous constatez d'une part que la période d'induction est très sensible à cette concentration initiale, et d'autre part qu'une très faible quantité de HNO_2 suffit à faire démarrer la réaction : la qualité de l'eau utilisée a donc une grande importance pour cette réaction, et la mesure de la période d'induction pourrait servir à doser sa teneur en HNO_2 .

2. Simulation dans le sens $[\text{Fe}]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}]^{2+}$

La réaction de Bazsa et Lengyel n'est pas seulement autocatalytique, elle est aussi réversible : il est possible expérimentalement de la faire évoluer de $[\text{Fe}]^{3+}$ vers $[\text{Fe}]^{2+}$. Pour cela, il faut d'abord préparer une solution relativement concentrée de $[\text{Fe}]^{3+}$ par la méthode précédente puis diluer le résultat avec de l'eau. On observe alors un retour, partiel, du $[\text{Fe}]^{3+}$ vers $[\text{Fe}]^{2+}$.

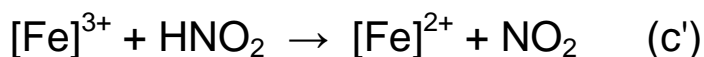
Les concentrations initiales du fichier *BLinverse.sac* ont été calculées à partir d'une première simulation dans le sens direct de sorte qu'après dilution les concentrations globales des espèces réactives soient les mêmes, et donc que la position d'équilibre soit également la même.

Simulez avec les conditions initiales de [BLinverse.sac](#).

A- Vérifiez que la position d'équilibre obtenue est la même qu'en 1.

B- Les courbes d'évolution des différentes espèces ne présentent plus de caractère autocatalytique.

Dans cette situation, le schéma grossier de la réaction pourrait s'écrire :



Lors de la transformation d'une molécule de $[\text{Fe}]^{3+}$ en $[\text{Fe}]^{2+}$, par l'action de HNO_2 , une molécule de NO_2 est formée (c'). Mais deux molécules de NO_2 sont nécessaires pour régénérer une molécule de HNO_2 (d). Il n'y a donc plus d'amplification de l'élément moteur de la réaction, autrement dit plus de processus autocatalytique lorsque ce système relaxe dans le sens $[\text{Fe}]^{3+}$ vers $[\text{Fe}]^{2+}$.

Les explications que l'on peut donner de la présence, ou non, d'un processus autocatalytique dans la réaction de Bazsa et Lengyel semblent correctes, voire évidentes, *a posteriori*, parce que la simulation, comme l'expérience, montre que les choses se passent en gros comme cela, avec le jeu de constantes de vitesse utilisé. Mais il faut bien reconnaître que cela ne serait guère possible à la simple vue du mécanisme (r 3a, 3b) pour lequel, à cause de la réversibilité des réactions, il n'est pas aisé de prévoir *a priori* dans quel sens les choses pourraient se passer.

3. Système d'équations réduit

Comme nous l'avons vu dans le cours, il est possible de réduire le système d'équations du mécanisme (r 3a, b) à deux équations différentielles seulement ([eq 13 et 14](#)), correspondant aux deux variables choisies comme indépendantes, les cinq autres variables étant des combinaisons linéaires de celles-ci ([eq 20 à 24](#)).

[télécharger BL_reduit.cpp](#) [télécharger BL_reduit.sac](#)

(Le fichier *BL_reduit.sac* contient les mêmes valeurs de constantes de vitesse et conditions initiales que le fichier *BLdirect.sac*, mais la numérotation des variables *y* est différente et il n'y a pas de concentrations normalisées.)

Le point important pour la programmation en système réduit est que le calcul des variables non intégrées doit se faire **dans la fonction** `eqdiff`, afin d'utiliser les valeurs courantes des variables intégrées.

On déclare donc dans `eqdiff` les variables locales *c2* à *c6*, auxquelles on affecte les valeurs courantes de $[\text{Fe}]^{3+}$, ..., NO_3^- ([eq 20 à 24](#)) : les valeurs initiales sont référencées par la variable globale `ca[...][0]`, tandis que les valeurs courantes d'intégration sont référencées par `y[...]`.

Les vitesses *r1* à *r4* sont ensuite déclarées et calculées à l'aide des variables précédentes. Et enfin les deux dérivées `dy[0]` ($d\text{NO}_2/dt$) et `dy[1]` ($d[\text{Fe}]^{2+}/dt$) sont calculées ([eq 13 et 14](#)) :

```
void eqdiff(Sa_data x, Sa_data *y, Sa_data *dy)
{
    Sa_data c2, c3, c4, c5, c6;

    c2 = ca[2][0] + ca[1][0] - y[1]; // [Fe]3+
    c3 = ca[3][0] + 0.5*(ca[1][0] - y[1] - ca[0][0] + y[0]); // H2O
    c4 = ca[4][0] + 0.5*(ca[1][0] - y[1] + ca[0][0] - y[0]); // HNO2
    c5 = ca[5][0] - 1.5*(ca[1][0] - y[1]) + 0.5*(ca[0][0] - y[0]); // H+
    c6 = ca[6][0] - 0.5*(ca[1][0] - y[1] - ca[0][0] + y[0]); // NO3-

    Sa_data r1,r2,r3,r4;

    r1 = p[0]*c5*c6*c4; // H+ + NO3- + HNO2 <-> 2NO2 + {H2O}
    r2 = p[1]*y[0]*y[0]; // inverse
    r3 = p[2]*c5*y[1]*y[0]; // H+ + [Fe]++ + NO2 <-> [Fe]+++ + HNO2
    r4 = p[3]*c2*c4; // inverse

    dy[0] = 2*r1 - 2*r2 - r3 + r4; // dNO2/dt
    dy[1] = - r3 + r4; // d[Fe]++/dt
}
```

La fonction `fappel` consiste uniquement en l'appel de `srkvi` et au recalcul, dans une boucle sur le nombre de points, des variables non intégrées, puisque celles-ci n'ont pas été mémorisées. Noter que la boucle commence à *i* = 1, puisque les valeurs

initiales n'ont pas besoin d'être recalculées, et que les valeurs "courantes" sont ici référencées par la variable globale `ca[...] [i]` :

```
void fappel()
{
    srkvi(n_diff, &ca[first_var], ind, npt, h0, tol, iset, jacob, h_compt, c_min);

    for (int i = 1; i < npt; ++i)
    {
        ca[2][i] = ca[2][0] + ca[1][0] - ca[1][i]; // [Fe]3+
        ca[3][i] = ca[3][0] + 0.5*(ca[1][0] - ca[1][i] - ca[0][0] + ca[0][i]); // H2O
        ca[4][i] = ca[4][0] + 0.5*(ca[1][0] - ca[1][i] + ca[0][0] - ca[0][i]); // HNO2
        ca[5][i] = ca[5][0] - 1.5*(ca[1][0] - ca[1][i]) + 0.5*(ca[0][0] - ca[0][i]); // H+
        ca[6][i] = ca[6][0] - 0.5*(ca[1][0] - ca[1][i] - ca[0][0] + ca[0][i]); // NO3-
    }
}
```

A- Vérifiez que vous obtenez bien les mêmes résultats qu'avec le système complet d'équations différentielles.

B- Nous avons signalé dans le cours que l'utilisation d'un système réduit peut entraîner, suivant le choix des variables indépendantes, certains [problèmes numériques](#). Ceux-ci apparaissent bien sûr d'autant plus que le système présente des aspects non linéaires, d'une part, et lorsque certaines concentrations restent très petite, bien que très active, d'autre part. La prudence est donc de mise ici, en présence de processus autocatalytique, et la concentration NO_2 demeurant relativement petite.

Dans le cas présent, le problème n'est pas trop grave, mais il pourrait l'être davantage avec des paramètres différents. Nous avons vu dans la [partie 1](#) que la réaction démarrait avec des concentrations initiales de HNO_2 de l'ordre de 10^{-16} mol.L⁻¹. En fait, avec le système complet (*BL.cpp*), il est possible de descendre sans problème jusqu'à 10^{-26} mol.L⁻¹ (nous n'avons pas jugé utile de tester en-deçà !). Avec le système réduit (*BL_reduit.cpp*), la réaction cesse de démarrer aux environs de 10^{-20} mol.L⁻¹, et aucun réglage des paramètres d'intégration (*pas max, tolérance, c_min*) ne permet de contourner le problème.

Ce problème vient de l'accumulation des erreurs d'arrondi de façon non répartie sur les variables non intégrées. Il est possible qu'un choix différent des variables indépendantes donne un comportement différent, meilleur... ou pire. La règle en présence de ce type de problème numérique est plutôt d'utiliser le système complet d'équations différentielles, qui est, de plus, en général beaucoup plus facile à écrire, d'où un risque d'erreur d'écriture moins important.

Il n'en reste pas moins que l'utilisation d'un système réduit d'équations différentielles conduit théoriquement au mêmes résultats.