

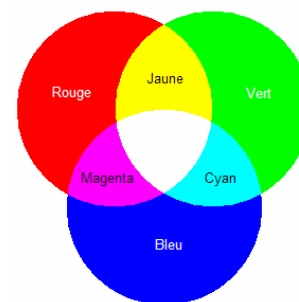
Révisions de CHIMIE : techniques – cinétique

A. Rappels sur les techniques expérimentales pour un dosage ou un suivi cinétique

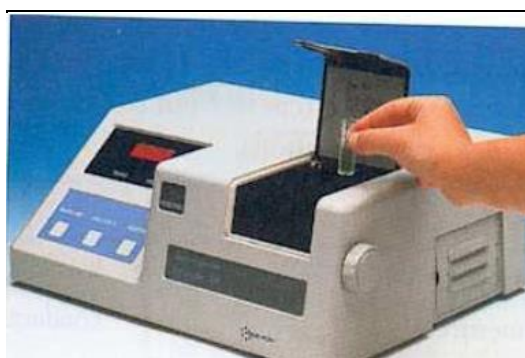
a) Spectrophotométrie (méthode optique)

* *Rappels :*

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche traverse une solution colorée, le spectre de la lumière transmise présente des raies voire des bandes **d'absorption**. Les radiations que la solution a absorbées correspondent à la couleur complémentaire de celle de la solution, cf cercle chromatique (synthèse additive).



Un **spectrophotomètre** est constitué d'une source de lumière blanche décomposée par un prisme (dispersion) ou un réseau (diffraction). On obtient alors le spectre de la lumière blanche et une fente mobile vient sélectionner la radiation de longueur d'onde à laquelle on veut travailler. La lumière sélectionnée traverse la cuve dans laquelle est placée la solution à analyser. Enfin, un photodétecteur mesure l'intensité lumineuse I transmise par la solution.



Spectrophotomètre

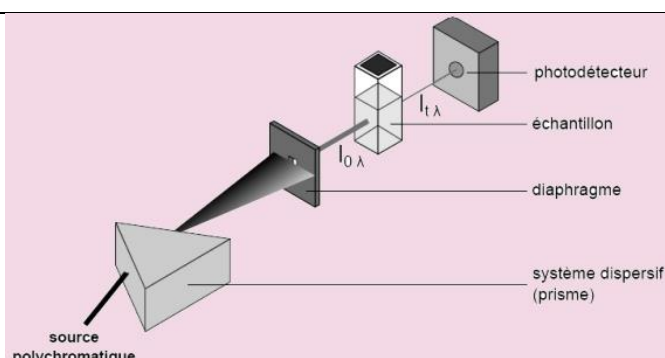
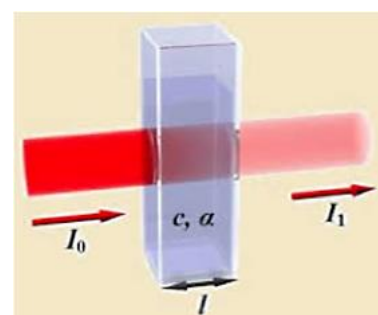


Schéma du montage optique

Expression de l'absorbance a :

Pour s'affranchir des causes d'absorption autres que celle due à l'espèce colorée (solvant, cuve...), on mesure $I_0(\lambda)$ l'intensité de la lumière transmise par le « **blanc** » i.e. une cuve remplie de solvant. Ensuite, on place la solution à analyser et on mesure $I(\lambda)$.

L'absorbance $a(\lambda) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) > 0$; grandeur sans dimension et sans unité.



Spectre d'absorption $a(\lambda)$:

Dans un 1^{er} temps, on mesure le spectre d'absorption de l'espèce colorée i.e. que l'on effectue l'acquisition de la courbe a en fonction de λ . On travaille ensuite généralement à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorption λ_m .

Loi de Beer-Lambert :

Pour une longueur d'onde λ fixée et pour des solutions diluées d'espèce colorée, on a une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration de l'espèce, c'est la **loi de BEER – LAMBERT** :

$$a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot [\text{espèce colorée}]$$

avec $\varepsilon(\lambda)$ le **coefficient d'extinction molaire** à la longueur d'onde λ et l la largeur de la cuve.

b) Conductimétrie (méthode électrique) :

* *Rappels :*

Dans les fils électriques, les porteurs de charges sont les électrons alors que dans les solutions, les porteurs de charges sont les ions. Une solution est conductrice si et seulement si elle contient des ions.

Conductance et conductivité :

La **CONDUCTANCE** est la grandeur G (en Siemens S ou Ω^{-1}) égale à l'inverse de la résistance R . Un **conductimètre** est un dispositif capable de mesurer la conductance d'une portion de solution homogène comprise entre 2 plaques conductrices de surface S et séparées d'une longueur L . Pour s'affranchir de ces paramètres géométriques, on mesure la **CONDUCTIVITE** σ (en $S \cdot m^{-1}$) avec :

$$G = \sigma \cdot \frac{S}{L}$$

Rq : le rapport S/L est souvent appelé « constante de cellule ».



Photographie d'un conductimètre et zoom sur la cellule conductimétrique

La conductivité σ est l'inverse la résistivité ρ . La formule précédente est l'analogie de celle donnant la résistance d'un conducteur homogène filiforme : $R = \rho \cdot \frac{L}{S}$.

Conductivité molaire ionique :

Chaque ion présent dans la solution contribue à la conductivité de la solution. Pour les solutions diluées, cette contribution est proportionnelle à la concentration de l'ion. Pour chaque ion, le coefficient de proportionnalité est appelé **CONDUCTIVITE MOLAIRE IONIQUE** λ (en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$). La conductivité liée à l'ion X_k est :

$$\sigma_k = \lambda_k \cdot [X_k]$$

La conductivité totale de la solution est :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = \sum_k \lambda_k \cdot [X_k]$$

Pour déterminer σ , il faut faire l'inventaire des ions présents en solutions.

⚠ attention aux **unités** : volumes en m^3 !

Les conductivités molaires ioniques sont tabulées. Ex :

$$\begin{aligned} \lambda(I^-) &= 7,7 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(Mg^{2+}) &= 10,6 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(Al^{3+}) &= 18,3 \cdot 10^{-3} USI \\ \lambda(HO^-) &= 19,8 \cdot 10^{-3} USI & \lambda(H_3O^+) &= 35,0 \cdot 10^{-3} USI \end{aligned}$$

Rq : les ions H_3O^+ et les ions HO^- ont des conductivités très élevées par rapport à celle des autres ions. Cela est dû au fait que ce sont les ions du solvant (l'eau).

B. Rappels sur les méthodes de cinétique chimique

Soit la réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ qui suit une loi de vitesse de la forme :

$$v(t) = k \cdot [A]^{p_1} \cdot [B]^{p_2}$$

avec k la constante de vitesse, p_1 et p_2 les ordres partiels que l'on cherche à déterminer.

A priori, la détermination simultanée des 3 paramètres (k , p_1 , p_2) est complexe.

On choisit donc des conditions expérimentales particulières : **dégénérescence de l'ordre** (un des réactifs est introduit en grand excès) ou **conditions initiales stœchiométriques** pour se ramener à une loi de vitesse : $v(t) = k' \cdot [A]^{p'}$ puis on utilise les **méthodes** ci-dessous pour achever l'exploitation.

a) Cinétique formelle

Loi de vitesse connue Détermination de $[A](t)$	On considère l'équation de réaction suivante : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ <p>① Donner les deux expressions de la vitesse de réaction :</p> <ul style="list-style-type: none">- lien avec la vitesse de disparition du réactif : $v = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt}$- loi de vitesse : $v(t) = k' \cdot [A]^{p'}$ <p>② Egaler ces 2 expressions \Rightarrow équation différentielle du 1^{er} ordre en $[A](t)$;</p> <p>③ Résoudre cette équation.</p>
---	---

Intégration d'une loi de vitesse d'ordre :

$$p' = 0 : [A](t) = [A]_0 - \alpha k' t$$

$$p' = 1 : [A](t) = [A]_0 \cdot e^{-\alpha k' t} \Rightarrow \ln([A](t)) = \ln([A]_0) - \alpha k' t$$

$$p' = 2 : \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + \alpha k' t$$

b) Détermination des paramètres d'une loi de vitesse

i) Méthode INTEGRALE

Avec l'étude expérimentale, on a le tableau de valeurs (t, [A]).

La méthode intégrale consiste à tester successivement les ordres « simples » 0, 1 ou 2 ou à répondre à la question « **montrer que vaut l'ordre partiel associé à l'espèce A vaut ... ?** ».

① Tracer la **courbe**

[A] en fonction de t pour tester si **$p' = 0$**

$\ln([A])$ en fonction de t pour tester si **$p' = 1$**

$(1/[A])$ en fonction de t pour tester si **$p' = 2$**

② Comparer la courbe à une droite (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont **pas alignés**, l'hypothèse sur l'ordre est fautive.

b) Si les points expérimentaux sont **alignés**, l'hypothèse sur l'ordre est validée et on identifie :

pour **$p' = 0$** l'ordonnée à l'origine = $[A]_0$ et la **pente** = $-\alpha k'$ d'où $k' = -\text{pente}/\alpha$

pour **$p' = 1$** l'ordonnée à l'origine = $\ln([A]_0)$ et la **pente** = $-\alpha k'$ d'où $k' = -\text{pente}/\alpha$

pour **$p' = 2$** l'ordonnée à l'origine = $1/[A]_0$ et la **pente** = $\alpha k'$ d'où $k' = \text{pente}/\alpha$

ii) Méthode des TEMPS DE DEMI-REACTION (prolongement de la méthode intégrale)

Le temps de demi-réaction s'exprime différemment vis-à-vis de $[A]_0$ suivant l'ordre p' par rapport à A. On peut donc réaliser plusieurs expériences qui correspondent à des valeurs différentes de $[A]_0$, déterminer pour chacune d'elles $t_{1/2}$ et tester si :

- | | |
|--|------------------------------------|
| - $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$ | alors $p' = 0$; |
| - $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$ | alors $p' = 1$; |
| - $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$ | alors $p' = 2$. |

iii) Méthode DIFFERENTIELLE

La méthode différentielle est très utile lorsque l'on ne connaît pas l'ordre a priori i.e. pour répondre à la question « **que vaut l'ordre partiel associé à l'espèce A ?** ».

Mais pour mettre en œuvre cette méthode, il faut disposer d'un **outil de calcul de dérivée !**

Avec l'étude expérimentale, on a le tableau de valeurs $(t, [A])$. Par un logiciel de traitement de données,

on peut donc déterminer $v(t)$ par :
$$v(t) = -\frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt}$$

En outre, on a $v(t) = k' \cdot ([A](t))^{p'}$. Ainsi :

$$\ln(v) = \ln(k') + p' \cdot \ln([A])$$

① Tracer la **courbe $\ln(v)$ en fonction de $\ln([A])$**

② **Comparer la courbe à une droite** (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont pas alignés, la vitesse de réaction ne s'écrit pas sous la forme envisagée.

b) Si les points expérimentaux sont alignés, on identifie :

la **pende = p'** et l'ordonnée à l'origine = **$b = \ln(k')$** d'où $k' = \exp(b)$

Cas « particulier » : Méthode des VITESSES INITIALES

Cette méthode permet de déterminer **l'ordre initial** d'une réaction.

On réalise une série d'expériences qui diffèrent seulement par la **valeur de la concentration initiale $[A]_0$** .

Dans chaque cas, on détermine la **vitesse initiale v_0** à partir de la courbe expérimentale $[A] = f(t)$: v_0 se déduit du calcul de la **pende de la tangente à l'origine**.

Si la réaction admet un ordre initial : $v_0 = k' \cdot [A]_0^{p'}$; on trace $\ln(v_0) = f(\ln([A]_0))$. On déduit k' de l'ordonnée à l'origine et p' de la pente obtenues par régression linéaire.

c) Influence de la température : détermination de l'énergie d'activation de la LOI D'ARRHENIUS

On considère la réaction : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ qui suit une loi de vitesse de la forme :

$$v(t) = k \cdot [A]^{p_1} \cdot [B]^{p_2}$$

Partant de systèmes ayant la **même composition initiale**, on effectue la même réaction chimique à des températures différentes (sur un intervalle de température restreint). Pour ces différentes expériences, on détermine la constante de vitesse k de la réaction aux différentes températures T via la méthode différentielle ou la méthode intégrale.

**Détermination
de E_A**

① Tracer la **courbe $\ln(k)$ en fonction de $1/T$** * avec T en K !

② **Comparer la courbe à une droite** (et effectuer une régression linéaire)

a) Si les points expérimentaux ne sont pas alignés, la réaction ne suit pas la loi d'Arrhénius.

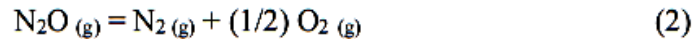
b) Si les points expérimentaux sont alignés, on identifie :

la **pende = $-\frac{E_A}{R}$** et d'ordonnée à l'origine = **$b = \ln(A)$**

d'où $E_A = -R \cdot \text{pende}$

Ex 1 Cinétique : Décomposition de N_2O (CCINP MP 2021)

Soit la réaction de décomposition de N_2O suivante, supposée totale dans le domaine de température T considéré :



À l'instant initial $t = 0$, on introduit dans un réacteur thermostaté à la température T , de volume constant V , préalablement vidé, une quantité n_1 de protoxyde d'azote à la pression initiale P_1 . Soit $n(t)$ la quantité de matière en protoxyde d'azote à une date ultérieure t quelconque. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la pression totale $P(t)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus à 873 K sont reportés dans le **tableau** ci-dessous.

t (s)	0	25	45	90
$P(t)/P_1$	1,000	1,120	1,196	1,314

Tableau - Valeurs du rapport P/P_1 en fonction du temps

Q37. Établir l'expression de $P(t) - \frac{3}{2}P_1$ en fonction de $n(t)$, R , T et V .

Q38. En déduire l'expression de la vitesse volumique de la réaction $v = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ en fonction de R , T et $\frac{dP}{dt}$.

La réaction est d'ordre 1 par rapport à N_2O avec k la constante de vitesse à la température T .

Q39. Établir l'équation différentielle vérifiée par $P(t)$. On la mettra sous la forme :

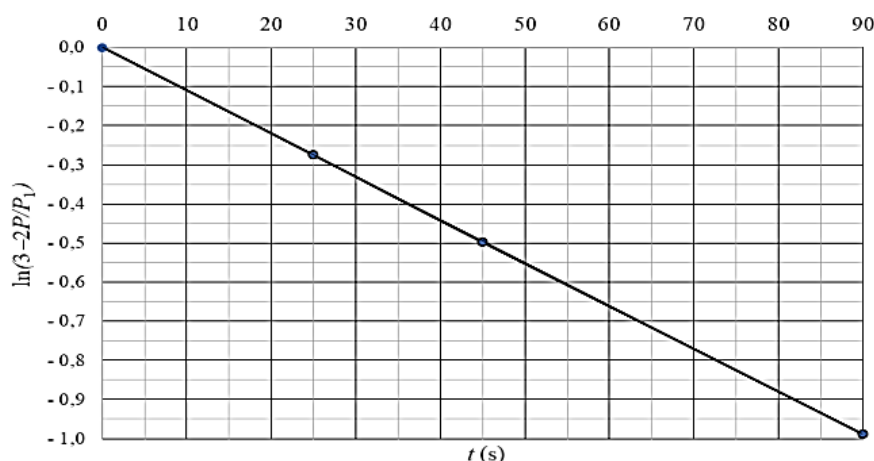
$$\frac{dP}{dt} + kP = \frac{3}{2}kP_1.$$

Q40. Donner l'expression de $P(t)$ et l'allure du graphe correspondant.

Q41. La **figure 7** est la représentation graphique de $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_1}\right)$ en fonction du temps, tracée à

l'aide des données du **tableau** ci-dessus.

En tirer la valeur de k .



Q42. On rappelle que le temps de demi-réaction est défini comme la durée au bout de laquelle l'avancement est égal à la moitié de l'avancement final (c'est-à-dire quand $t \rightarrow \infty$) et qu'il vaut

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \text{ pour une réaction d'ordre 1. Calculer } t_{1/2} \text{ pour la réaction (2).}$$

Q43. Rappeler la loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation de la réaction est $E_a = 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

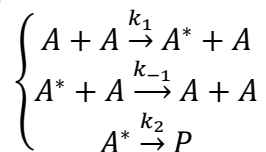
Calculer le temps de demi-réaction à la température $T_2 = 1\,200 \text{ K}$.

Ex 2 Cinétique et capacité numérique : Mécanisme de Lindemann

Certaines réactions en phase gazeuse se comportent comme des réactions d'ordre 1 à pression élevée et comme des réactions d'ordre 2 à basse pression.

Ex : Décomposition du pentaoxyde de diazote N_2O_5 en dioxyde d'azote NO_2 et trioxyde d'azote NO_3 .

Afin d'interpréter ces observations, Lindemann a proposé un mécanisme réactionnel pour une réaction monomoléculaire du type $A \rightarrow P$, où P représente un ensemble de produits :



A^* représente la molécule A dans un état excité.

L'étude cinétique de ce mécanisme permet de montrer que l'équation différentielle vérifiée par la quantité de matière n_A de A s'écrit :

$$\frac{dn_A}{dt} = -\frac{k_1 k_2 n_A^2}{k_2 + k_{-1} n_A}$$

$$\text{Avec } k_1 = 0,05 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}; k_{-1} = 10 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}; k_2 = 10 \text{ s}^{-1}$$

- 1) Écrire la relation de récurrence issue du schéma d'Euler explicite appliqué à cette équation différentielle.
- 2) (*) Compléter le programme nommé «TD révisions cinétique_Lindemann_à compléter» (fichier disponible sur cahier de prépa) permettant de tracer la courbe $n_A(t)$. On prendra $n_A(t=0) = 1 \text{ mol}$, $n = 1001$ points pour une durée totale de 1 min.
- 3) Le programme renvoie les différentes durées caractéristiques du problème. Quel est l'intérêt ?
- 4) Simplifier l'équation différentielle à basse pression $n_A \ll \frac{k_2}{k_{-1}}$ (resp^t haute pression : $n_A \gg \frac{k_2}{k_{-1}}$) et montrer qu'elle mène à une cinétique d'ordre 2 (resp^t 1). Montrer que, pour une cinétique d'ordre 1, $\ln(n_A)$ est une fonction affine de t . Montrer que, pour une cinétique d'ordre 2, $1/n_A$ est une fonction affine de t .
- 5) (*) Compléter votre code Python en programmant le tracé de courbes permettant de tester les ordres 1 et 2 d'une loi de vitesse. Vérifier que le résultat de la résolution numérique permet de valider une cinétique d'ordre 1 à haute pression ($n_A \gg \frac{k_2}{k_{-1}}$) et d'ordre 2 à basse pression ($n_A \ll \frac{k_2}{k_{-1}}$). On augmentera la durée totale à 100 min sur laquelle on résout l'équation pour le 2^e cas.

Donnée :

$D = \text{np.polyfit}(x, y, 1)$ permet de déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite (polynôme de degré 1) passant au plus près des points de coordonnées (x, y) . $D[0]$ donne la pente et $D[1]$ donne l'ordonnée à l'origine.