Activité S1.5 : Cinétique I – Facteurs cinétiques

activité 5.1 Formation de l'eau : généralités, définitions et cinétique

Soit la formation d'eau $H_2O_{(g)}$ à partir de 2 mol de dioxygène $O_{2\,(g)}$ et de 3 mol de dihydrogène $H_{2\,(g)}$.

a°) Écrire l'équation de réaction. Donner les valeurs des coefficients stœchiométriques algébriques des différents corps.

b°) Définir ξ, donner les nombres de moles des différents constituants à l'instant t et à l'état final, en supposant la réaction totale (on utilisera un tableau d'avancement et on calculera ξ_{max}).

c°) Définir les vitesses volumiques de formation des produits et de disparition des réactifs, ainsi que la vitesse volumique de réaction ; trouver les relations entre ces différentes vitesses. $V_T = V_{gaz}$

d°) Si les ordres partiels des deux réactifs sont égaux à 1, que peut-on en déduire ?

activité 5.2 Lois empiriques de vitesse

a°) Écrire l'expression mathématique sous la forme du monôme pour la vitesse de la réaction suivante, définir les termes : constante de vitesse, ordres partiels, ordre globale :

$$\mathbf{C_2H_5I_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = C_2H_5OH_{(aq)} + I^-_{(aq)}}\ \textbf{en solution aqueuse}$$

Dans des conditions expérimentales si la vitesse est d'ordre 2 que peut-on déduire ?

b°) Écrire l'expression mathématique de la vitesse de la réaction suivante (iodation de la propanone), sachant qu'expérimentalement en solution aqueuse à température ambiante elle est d'ordre partiel 1 pour la propanone (P) et d'ordre partiel 1 pour les ions oxonium (H_3O^+) :

$$\mathbf{I_{2\,(aq)} + H_3C\text{–}CO\text{–}CH_{3\,(aq)}\ (P) + H_2O = H_3C\text{–}CO\text{–}CH_2\text{–}I_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}}$$

Que peut-on dire du rôle des différentes espèces chimiques ?
La vitesse admet-elle un ordre ? Si oui lequel.
Dans quelles conditions expérimentales particulières à l'état initial la vitesse peut-elle devenir constante ? Que dira-t-on alors de l'ordre de réaction ?

activité 5.3 Loi empirique d'Arrhenius

a°) Énoncer la loi empirique d'Arrhenius qui donne la forme mathématique de k(T).

b°) Sous quelle forme donne-t-elle lieu à une fonction affine ?

Expérimentalement, on trouve les résultats suivants, où T est la température exprimée en Kelvin et k est la constante de vitesse exprimée en $L.mol^{-1}.s^{-1}$:

T (K)	500	540	570	600	640	700
k ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)	$5{,}9.10^{-9}$	$1{,}0.10^{-7}$	$8{,}2.10^{-7}$	$4{,}4.10^{-6}$	$3{,}9.10^{-5}$	$5{,}3.10^{-4}$

Tableau 1

c°) Lors de l'évolution de la constante de vitesse k en fonction de la température dans l'expérience ci-dessus (**Tableau 1**) peut-on vérifier que la loi d'Arrhenius est respectée ?

d°) En déduire les valeurs expérimentales que l'on peut calculer. $R = 8{,}314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ et donner l'expression numérique de la constante de vitesse en fonction de T.

<u>Comment faire une régression linéaire avec python</u>

Il faut en premier entrer les données brutes, par exemple le temps (t en s) et la concentration (c en $mol.L^{-1}$) pour un suivi cinétique. Ensuite, il peut être nécessaire de calculer de nouvelles valeurs comme une fonction de la concentration (ln (c) ou $\frac{1}{c}$). En python, avec numpy : np.log(c) et 1/c.

On peut alors passer à la régression linéaire à proprement parler, elle calcule la pente et l'ordonnée à l'origine (y0) de la meilleure droite (la plus proche des points).

En python, avec numpy (np) :

```
p=np.polyfit(t,y,1)     # y = p[0]*t+p[1] représente l'équation de la droite la plus proche des points.
plt.plot(t,np.polyval(p,t),'r')          # Tracé de la droite de régression en rouge
```

Si on connaît l'incertitude-type en y (u_y), on peut tracer les barres d'incertitude :

```
plt.errorbar(t, y, yerr=2*u_y, fmt='r') #Ajoute les barres d'incertitude élargie en rouge (ici 2 * u_y)
```

On peut aussi calculer et tracer les résidus ; leur barre d'incertitude doit contenir y=0 :

```
res_y = y – np.polyval(p,t)
#Calcule les résidus entre les valeurs expérimentales et celles de la régression linéaire
plt.errorbar(t, res_y, yerr = 2*u_y, fmt='.g')
#Ajoute les barres d'incertitude élargie en vert (ici 2 fois u_y)
plt.plot([np.min(t), np.max(t)], [0, 0]) #Trace une droite confondue avec l'axe des t
```

Tracé des écarts normalisés z ; ils doivent être tous inférieur à 2.

```
z = (y-np.polyval(p,t))/(u_y)
#Calcule les écarts normalisés entre les valeurs expérimentales et celles de la régression linéaire en fonction de l'incertitude-type
plt.plot(t, z,'bo') #Trace les points en bleu pour chaque écart normalisé
```

activité 5.4 Application de la méthode de la régression linéaire

Pour le tableau de valeurs suivant (**Tableau 2**) :

t (s)	0	184	349	526	867	1198	1877	2315
c ($mol.L^{-1}$)	2,35	2,08	1,91	1,67	1,36	1,11	0,72	0,55

Tableau 2

Tracer les graphes et les régressions linaires de : c = f(t) ; ln (c) = f(t) et $\frac{1}{c}$ = f(t)

Observer la forme des graphes : c = f(t) ; ln (c) = f(t) et $\frac{1}{c}$ = f(t), comparer aux résultats précédents et en conclure, laquelle des fonctions correspond à une droite.

Donner l'équation numérique de cette fonction affine.

Que peut-on vérifier si on sait que les concentrations ont une incertitude type relative de 1 %?