

# Corrigé exercice 1

## LOI D'ARRHENIUS

1) Équation de la réaction de décomposition de  $N_2O_5$  :



Remarques :

- La transformation se déroulant uniquement en phase gazeuse, on ne précisera pas l'indice « g » pour chaque espèce physico-chimique pour alléger l'écriture ;

- L'énoncé demandait de choisir un nombre stœchiométrique de 1 devant  $N_2O_5$ . En l'absence de cette indication, on aurait pu faire d'autres choix. Par exemple, si on multiplie tous les nombres stœchiométriques précédents par 2, on obtient l'équation :  $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$ , qui symbolise la même réaction chimique.

Cependant, comme  $v = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[A_i]}{dt}$ , la vitesse de réaction associée, et donc la constante cinétique, seraient alors divisées par 2.

2) L'énoncé indique que la réaction admet un ordre  $\alpha$  (qui a été déterminé par une « étude cinétique » non précisée). On en déduit que la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k \cdot [N_2O_5]^\alpha$$

L'unité de  $k$  qui figure dans le tableau ( $s^{-1}$ ) nous permet de retrouver l'ordre de la réaction par une analyse dimensionnelle :

$$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] = [\text{s}^{-1}] \cdot [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]^\alpha$$

...dont on déduit immédiatement :

$$\alpha = 1$$

La loi de vitesse est donc :

$$v = k \cdot [N_2O_5]$$

3) Si la loi d'Arrhenius est vérifiée, alors la constante cinétique suit la loi :

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où  $\mathcal{A}$  est le facteur pré-exponentiel (ou facteur de fréquence) et  $E_a$  est l'énergie d'activation de cette réaction.

L'expression précédente se **linéarise** en passant au logarithme :

$$\ln k = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

Remarque : en toute rigueur, on divise par la constante unitaire  $1 \text{ s}^{-1}$  avant de prendre le logarithme, afin que celui-ci soit sans dimension. L'expression rigoureusement correcte est donc :  $\ln\left(\frac{k}{1 \text{ s}^{-1}}\right) =$

$$\ln\left(\frac{\mathcal{A}}{1 \text{ s}^{-1}}\right) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

On admet en général de ne pas écrire la constante  $1 \text{ s}^{-1}$  pour alléger l'écriture.

Pour vérifier si les résultats expérimentaux, assortis de leur incertitude, sont compatibles avec la loi d'Arrhenius, et pouvoir ainsi en déduire les paramètres  $\mathcal{A}$  et  $E_a$  avec une incertitude fiable, il faut

**porter les points expérimentaux  $\left(\frac{1}{T_i}; \ln k_i\right)$  sur un graphe** (la température absolue étant exprimée

en **kelvins**) et vérifier que les points sont alignés.

Pour cela, on construit le tableau Libre\_office\_Calc suivant :

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	t	k	u(k)	x=1/T	y=ln(k/(1s-1))	u(y)	RN	y MC		
2	°C	s-1	s-1	K-1						
3			normale							
4	150	0,1783	0,0062	0,002363228	-1,724	0,035	-1,54	-1,769711286	-1,682095526	-1,721745236
5	160	0,3867	0,0135	0,002308669	-0,950	0,035	1,38	-0,882941456	-1,002477221	-0,98432939
6	170	0,713	0,025	0,002256572	-0,338	0,034	0,58	-0,419567033	-0,367504854	-0,308669625
7	180	1,342	0,047	0,002206775	0,294	0,037	1,05	0,330285725	0,309993164	0,276598451
8	190	2,198	0,077	0,002159128	0,788	0,034	-1,55	0,78717503	0,788675488	0,783678512
9										
10				O.O	27,404679282994			27,66480995	27,31993634	27,41784948
11				pen	-12302,973128277			-12420,23981	-12267,44529	-12310,88499
12										
13			facteur A	s-1	8,0E+11			1,03437E+12	7,32652E+11	8,08017E+11
14			Ea	kJ/mol	102,3			103,2618738	101,9915402	102,3526978
15										
16			u(A)	s-1	4,8E+11					
17			Ea	kJ/mol	1,8					
18										
19										

L'incertitude sur la température est négligée.

L'incertitude  $u(k)$ , en colonne C, est calculée en calculant 3,5% de la valeur de  $k$  en colonne B, conformément à l'indication de l'énoncé.

- Pour remplir D4, on utilise :

$$=1/(A4+273,15)$$

... et on recopie jusqu'à D8.

- Pour remplir E4, on utilise :

$$=LN(B4)$$

... et on recopie jusqu'à E8.

- Pour estimer l'incertitude  $u(y)$ , on procède à une simulation de variabilité par la méthode Monte-Carlo. On réalise ainsi des tirages des valeurs possibles de  $y = \ln(k)$  en recourant à la formule (dans la cellule H4) :

$$=LN(LOI.NORMALE.INVERSE(ALEA();$B4;$C4))$$

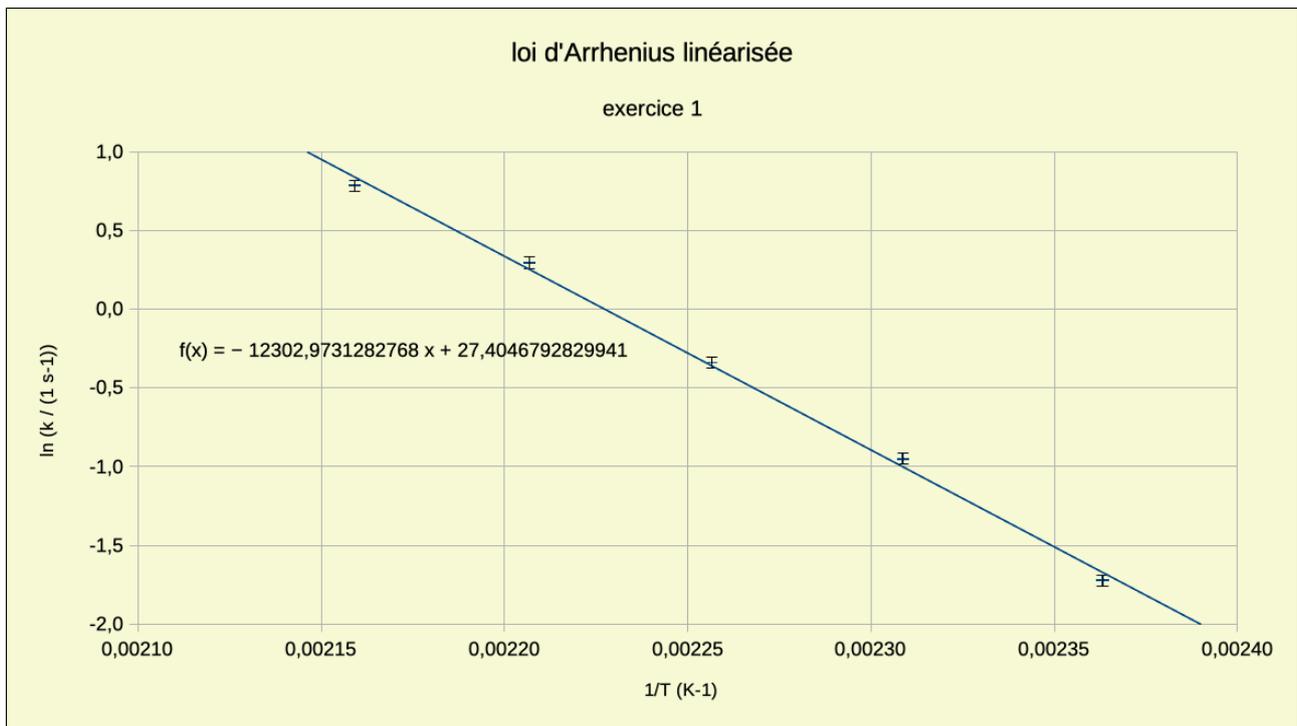
On recopie cette formule sur toute la plage (H4:ZZ8) afin d'avoir un grand nombre de tirages (plus de 600). On calcule alors l'écart-type de ces résultats pour obtenir l'incertitude-type  $u(y)$ .

On tape donc en cellule F4 :

$$=ECARTYPE(H4:ZZ4)$$

... et on recopie jusqu'à F8.

Le tableau des incertitudes est maintenant prêt. On peut alors afficher le graphe, y placer les barres d'erreur Y, et tracer la courbe de tendance :



À première vue, les points semblent bien alignés ; aucun ne semble éloigné de la droite de régression de plus de deux fois la taille de la barre d'erreur. Pour quantifier cet écart, on peut calculer les résidus normalisés.

On place pour cela l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de la droite de tendance dans les cellules E10 et E11 respectivement, avec les formules :

= `=ORDONNEE.ORIGINE(E4:E8;$D4:$D8)`

= `=PENTE(E4:E8;$D4:$D8)`

... puis on tape dans la cellule G4 la formule :

= `=(E4-(E$10+E$11*D4))/F4`

... et on recopie jusqu'à G8.

Les résidus normalisés sont les suivants :

G
<b>RN</b>
-1,54
1,38
0,58
1,05
-1,55

On constate tous les résidus normalisés sont, en valeur absolue, inférieurs à 2. On peut donc considérer les écarts entre la droite et les points compatibles avec les incertitudes expérimentales. Concernant la répartition des résidus, ils ne semblent pas disposés aléatoirement mais comme il n'y a que cinq points, cela est peu significatif et pourrait être dû au hasard.

En conclusion :

Les incertitudes semblent bien évaluées dans ces résultats ;  
les points sont convenablement alignés, conformément à la loi d'Arrhenius.

### Détermination des paramètres $\mathcal{A}$ et $E_a$ .

La droite de régression calculée  $y = a \cdot x + b$  est la meilleure approximation expérimentale de la droite modèle d'équation :  $\ln k = \ln \mathcal{A} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$ .

Par identification, on peut donc assimiler :

- l'ordonnée à l'origine  $b$  à la valeur :  $\ln \frac{\mathcal{A}}{1 \text{ s}^{-1}}$  ; on en déduit :  $\mathcal{A} = \exp(b) \text{ s}^{-1}$

- le coefficient directeur  $a$  à la valeur :  $-\frac{E_a}{R}$  ; on en déduit :  $E_a = -R \times a$

Ces formules sont entrées dans les cellules E13 et E14 par :

= =EXP(E10)

= =-E11\*8,314/1000

(la division par 1000 permet d'obtenir la valeur en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Il reste à déterminer l'incertitude sur ces valeurs.

Pour cela, on utilise à nouveau les tirages de la simulation Monte-Carlo, en imaginant qu'on trace la courbe de tendance pour chacun des tirages de  $\ln(k)$  que l'on a réalisés précédemment.

On remplit alors les cellules H10 et H11 par :

= =ORDONNEE.ORIGINE(H4:H8;\$D4:\$D8)

= =PENTE(H4:H8;\$D4:\$D8)

... et les cellules H13 et H14 par :

= =EXP(H10)

= =-H11\*8,314/1000

... et on recopie ces cellules vers la droite jusqu'à la colonne ZZ.

Il ne reste plus qu'à remplir les cellules E16 et E17 avec :

= =ECARTYPE(H13:ZZ13)

= =ECARTYPE(H14:ZZ14)

Conclusion :

Paramètres de la loi d'Arrhenius :

$$E_a = 102,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; u(E_a) = 1,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mathcal{A} = 8,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1} ; u(\mathcal{A}) = 4,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

Cette méthode permet de déterminer très précisément l'énergie d'activation ( $\frac{u(E_a)}{E_a} = 1,8\%$ ). En revanche, le facteur préexponentiel n'est connu qu'avec une incertitude de  $\frac{u(\mathcal{A})}{\mathcal{A}} = 60\%$ , en raison du passage à l'exponentielle dans la formule  $\mathcal{A} = \exp(b) \text{ s}^{-1}$ .