

KORD

KINETIC ORDER REACTION DETERMINATION

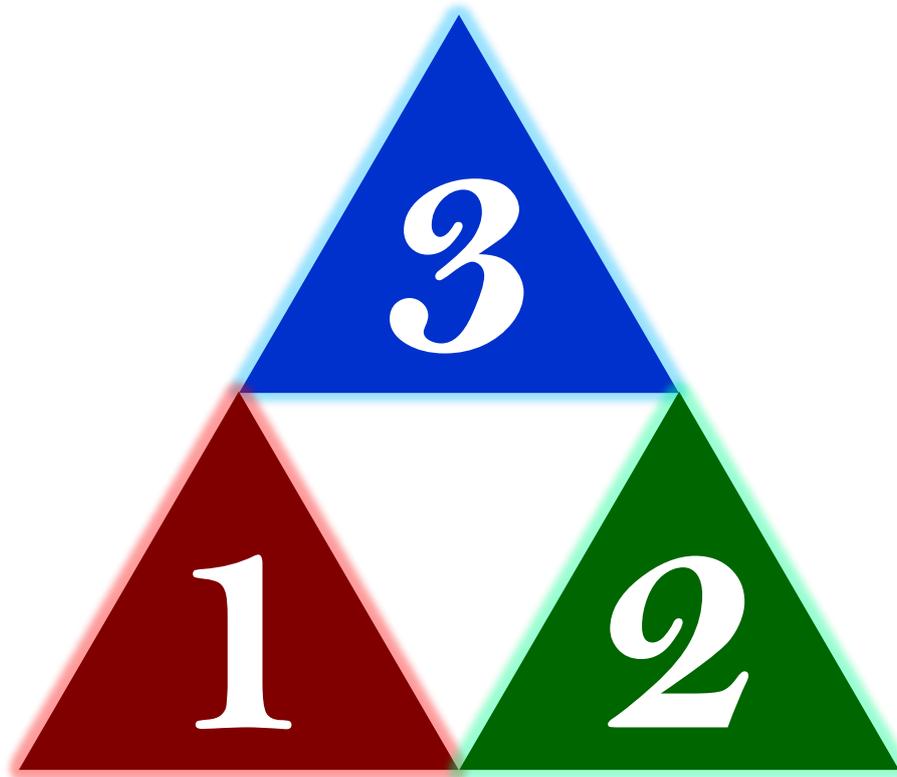
Ce manuel a été conçu pour être imprimé à partir de Adobe Reader avec les options d'impression suivantes : format livret, recto-verso, reliure gauche.
Sauf mention contraire, le contenu de cet ouvrage est publié sous la licence Creative Commons BY-NC-ND 4.0



KORD est un outil pédagogique simple de modélisation appliquée à la cinétique chimique. Il utilise un algorithme d'optimisation pour ajuster une fonction mathématique sur des points expérimentaux. Il permet ainsi de déterminer des paramètres propres à l'étude cinétique d'une réaction chimique tels que :

- *l'ordre réactionnel*
 - *la constante de vitesse*
 - *le temps de demi-réaction*
-

MODE
D'EMPLOI



PRINCIPE

MODÈLE
THÉORIQUE

I.1 MESURES EXPÉRIMENTALES G_{EXP}

Lorsqu'on étudie la cinétique d'une réaction chimique, on cherche à connaître l'évolution au cours du temps de la concentration molaire de chaque composant : $C_i(t)$

Expérimentalement, on ne peut pas atteindre directement ces concentrations C_i , on ne peut que mesurer une grandeur physique proportionnelle à la concentration : G_{EXP} .

Cette grandeur est propre à la technique de suivi cinétique utilisée.

- En **spectrophotométrie**, la grandeur physique mesurée est l'**absorbance**

$$G_{EXP} = A = \sum_i \varepsilon_i \cdot l \cdot C_i$$

Loi de
BEER-LAMBERT

A Absorbance

ε Coefficient d'absorption molaire

l Longueur du trajet optique dans la solution

C Concentration molaire

L/mol/cm

cm

mol/L

- En **polarimétrie**, la grandeur physique mesurée est le **pouvoir rotatoire**

$$G_{EXP} = \alpha = \sum_i [\alpha]_i \cdot l \cdot C_i^w$$

Loi de
BIOT

α Pouvoir rotatoire

$[\alpha]$ Pouvoir rotatoire spécifique

l Longueur du trajet optique dans la solution

C^w Concentration massique

°

°L/g/dm

dm

g/L

- En **conductimétrie**, la grandeur physique mesurée est la **conductivité**

$$G_{EXP} = \sigma = \sum_i \lambda_i \cdot C_i$$

Loi de
KOHLRAUSCH

σ Conductivité

λ Conductivité ionique molaire

C Concentration molaire

S/m

S.m²/mol

mol/m³

Ces différentes formules peuvent se généraliser sous la forme :

$$G_{EXP} = \sum_i \eta_i \cdot C_i$$

En effectuant des mesures de G à intervalles de temps réguliers on obtient une courbe d'évolution $G_{EXP}(t)$ sur laquelle on va tenter d'ajuster un modèle théorique.

On établit un modèle théorique G_{THEO} basé sur un jeu de variables caractéristiques de la réaction chimique étudiée :

▪ la loi d'ordre	$n = \{ 0 ; 1 ; 2 \}$
▪ la stœchiométrie	$\alpha \beta$
▪ la constante de vitesse	k
▪ la concentration initiale de réactif	A_0
▪ les valeurs initiales et finales de la grandeur physique mesurée	$G_0 \ G_\infty$

Le détail de la construction du modèle théorique est donné dans la partie 2 : Modèle Théorique

L'objectif de l'optimisation est de superposer la courbe G_{THEO}(t) sur la courbe G_{EXP}(t) en ajustant convenablement le jeu de variables qui définissent G_{THEO}(t). Pour cela, l'algorithme d'optimisation a besoin d'un paramètre qui rend compte de l'écart entre les deux courbes : le Root-Mean-Square Deviation (RMSD).

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \{G_{EXP}(t_k) - G_{THEO}(t_k)\}^2}$$

L'algorithme va tenter d'ajuster les variables de G_{THEO} de manière à faire converger le RMSD vers 0 (ou tout du moins à le minimiser). Lorsque RMSD = 0 alors G_{EXP} = G_{THEO} et l'optimisation est terminée. Le jeu de variables du modèle est alors le plus proche possible de la réalité.



On a vu précédemment que l'objectif de l'étude cinétique d'une réaction est de connaître l'évolution au cours du temps des concentrations molaires $C_i(t)$, ces concentrations pouvant être atteintes par la mesure d'une grandeur physique G qui s'exprime comme une combinaison linéaire des $C_i(t)$.

- Par l'approche **EXPERIMENTALE** :

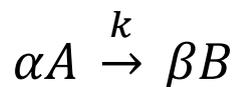
$$G_{EXP} = \sum_i \eta_i \cdot C_i \quad \text{où } \eta_i \text{ est lié à la technique instrumentale utilisée}$$

- Par l'approche **THÉORIQUE** :

$$G_{THEO} = \sum_i \eta_i \cdot C_i \quad \text{où } \eta_i \text{ est lié au jeu de variables caractérisant la réaction}$$

Le modèle de réaction utilisé dans KORD est le plus simple possible :

- réaction **monocomposant** : un unique réactif A qui se transforme en un unique produit B
- réaction **totale** : le taux d'avancement de la réaction est égal à 100%
- système **fermé** : pas d'échange de matière entre le système et l'environnement, seulement des échanges d'énergie
- système **homogène** : la concentration d'un composé C_i est la même en tout point du système
- système **isochore** : le volume du système est constant



t_0	A_0	0
t	$A(t)$	$B(t)$
t_∞	0	B_∞

On détermine :

- dans un 1^{er} temps l'expression de $A(t)$ en s'appuyant sur la loi d'ordre
- dans un 2^{ème} temps l'expression de $B(t)$ en s'appuyant sur la conservation de la matière
- dans un 3^{ème} temps l'expression de $G_{THEO}(t)$

et tout ceci pour chacun des ordres étudiés : 0, 1 et 2

Dans un système fermé, homogène et isochore, on définit la vitesse de réaction comme étant la variation de la concentration au cours du temps :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$$

v	Vitesse de la réaction	mol/L/s
ν_i	Coefficients stœchiométriques algébriques	<i>négatifs pour les réactifs et positifs pour les produits</i>
C_i	Concentrations molaires	mol/L
t	Temps	s

Dans le cas de notre hypothèse, la vitesse s'écrit :
$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dA}{dt} = +\frac{1}{\beta} \frac{dB}{dt}$$

Si une réaction admet un **ordre** alors on peut écrire pour cette équation une **loi de vitesse** sous la forme :

$$v = k \prod_i C_i^{\gamma_i}$$

v	Vitesse de la réaction	mol/L/s
C_i	Concentrations molaires	mol/L
γ_i	Ordres partiels associés à chaque réactif	
k	Constante de vitesse de la réaction	<i>l'unité de la constante est homogène à l'ordre global de la réaction</i>
		Ordre 0 Ordre 1 Ordre 2
		mol/L/s 1/s L/mol/s

L'**ordre global** de la réaction est la somme des **ordres partiels** :
$$n = \sum_i \gamma_i$$

Dans le cas de notre hypothèse la loi de vitesse s'écrit :
$$v = k A^n$$

En associant les deux expressions de la vitesse on obtient :
$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dA}{dt} = k A^n$$

Il reste maintenant à intégrer cette expression pour les valeurs d'ordre $n = \{0; 1; 2\}$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dA}{dt} = k \cdot A^0 \Leftrightarrow dA = -\alpha \cdot k \cdot dt \Leftrightarrow \int_{A_0}^A dA = -\alpha \cdot k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow [A]_{A_0}^A = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t \Leftrightarrow (A - A_0) = -\alpha \cdot k(t - 0) \Leftrightarrow A(t) = A_0 - \alpha \cdot k \cdot t$$

On a établi l'expression de A(t) pour l'ordre 0, c'est très bien mais il y a un petit problème : il s'agit d'une droite de pente négative et pour un temps t supérieur au temps t_F de fin de réaction A(t) prendra des valeurs négatives, ce qui n'a pas de sens physique. Pour décrire correctement la réalité il faut donc adapter notre modèle et construire une fonction A(t) en deux morceaux : pour $t \leq t_F$, $A(t) = A_0 - \alpha \cdot k \cdot t$ et pour $t > t_F$, $A(t) = 0$. Il ne reste plus qu'à déterminer t_F : $A(t_F) = A_0 - \alpha \cdot k \cdot t_F = 0$ soit $t_F = A_0 / (\alpha \cdot k)$ et on a donc :

$$A(t) = \begin{cases} A_0 - \alpha k t & t \leq \frac{A_0}{\alpha k} \\ 0 & t > \frac{A_0}{\alpha k} \end{cases}$$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dA}{dt} = k \cdot A^1 \Leftrightarrow \frac{dA}{A} = -\alpha \cdot k \cdot dt \Leftrightarrow \int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = -\alpha \cdot k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow [\ln A]_{A_0}^A = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t \Leftrightarrow (\ln A - \ln A_0) = -\alpha \cdot k(t - 0)$$

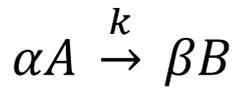
$$A(t) = A_0 \exp(-\alpha k t)$$

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{dA}{dt} = k \cdot A^2 \Leftrightarrow \frac{dA}{A^2} = -\alpha \cdot k \cdot dt \Leftrightarrow \int_{A_0}^A \frac{dA}{A^2} = -\alpha \cdot k \int_0^t dt$$

$$\Leftrightarrow \left[-\frac{1}{A}\right]_{A_0}^A = -\alpha \cdot k \cdot [t]_0^t \Leftrightarrow \left(-\frac{1}{A} + \frac{1}{A_0}\right) = -\alpha \cdot k(t - 0)$$

$$A(t) = \frac{1}{\frac{1}{A_0} + \alpha k t}$$

Selon notre hypothèse de travail, le réactif A se transforme totalement pour former le produit B : en s'appuyant sur le principe de **conservation de la matière** on peut établir l'expression de B(t) à partir de celle de A(t). Selon ce principe le nombre d'atomes reste constant au cours d'une transformation chimique, ce qui implique une conservation de la masse au cours du temps (et de la charge électrique également).



			m	Masse	g
t ₀	A ₀	0	M	Masse Molaire	g/mol
t	A(t)	B(t)	C	Concentration Molaire	mol/L
t _∞	0	B _∞	C ^w	Concentration Massique	g/L

Le principe de conservation de la matière se traduit par :

$$\forall t, \left[\sum_i m_i \right]_t = Cte$$

On travaille en système isochore donc V est constant ce qui implique :

$$\forall t, \left[\sum_i \frac{m_i}{V} \right]_t = \left[\sum_i C_i^w \right]_t = \left[\sum_i M_i \cdot C_i \right]_t = Cte$$

On applique ce principe pour les temps t, t₀ et t_∞ :

$$\left[\sum_i M_i \cdot C_i \right]_t = \left[\sum_i M_i \cdot C_i \right]_{t_0} = \left[\sum_i M_i \cdot C_i \right]_{t_\infty}$$

C'est-à-dire :

$$M_A \cdot A(t) + M_B \cdot B(t) = M_A \cdot A_0 = M_B \cdot B_\infty$$

On divise tout par M_A·A₀ :

$$\frac{A(t)}{A_0} + \frac{M_B}{M_A} \cdot \frac{B(t)}{A_0} = 1 = \frac{M_B}{M_A} \cdot \frac{B_\infty}{A_0}$$

Et on remplace M_A·A₀ par M_B·B_∞ (puisque'ils sont égaux) :

$$\frac{A(t)}{A_0} + \frac{B(t)}{B_\infty} = 1$$

On vient d'établir un lien entre A et B pour un temps t quelconque. A présent on va s'appuyer sur ce résultat pour établir un lien entre la concentration du réactif à l'état initial A_0 et celle du produit à l'état final B_∞ . Pour cela on définit l'avancement volumique x qui traduit la variation de concentration à un instant donné de la réaction.

$$x = \frac{C_i - C_i^0}{\nu_i} \Leftrightarrow C_i = C_i^0 + \nu_i x \Rightarrow \begin{cases} A(t) = A_0 - \alpha x \\ B(t) = 0 + \beta x \end{cases}$$

On a donc :

$$\frac{A(t)}{A_0} + \frac{B(t)}{B_\infty} = 1 \Leftrightarrow \frac{A_0 - \alpha x}{A_0} + \frac{\beta x}{B_\infty} = 1 \Leftrightarrow 1 - \frac{\alpha x}{A_0} = 1 - \frac{\beta x}{B_\infty}$$

$$\frac{A_0}{\alpha} = \frac{B_\infty}{\beta}$$

On utilise à présent ces relations de conservation que l'on combine avec les expressions de $A(t)$ précédemment établies pour les ordres 0, 1 et 2.

2.2.1

Expression de B(t) à l'ordre 0

$$B(t) = \begin{cases} \beta kt & t \leq \frac{B_\infty}{\beta k} \\ B_\infty & t > \frac{B_\infty}{\beta k} \end{cases}$$

2.2.2

Expression de B(t) à l'ordre 1

$$B(t) = B_\infty \{1 - \exp(-\alpha kt)\}$$

2.2.3

Expression de B(t) à l'ordre 2

$$B(t) = \begin{cases} B_\infty \left\{ \frac{1}{1 + \frac{1}{\frac{B_\infty}{\beta} \alpha^2 kt}} \right\} & t \neq 0 \\ 0 & t = 0 \end{cases}$$

On établit enfin l'expression de $G_{THEO}(t)$ qui est une combinaison linéaire de $A(t)$ et de $B(t)$:

$$G_{THEO}(t) = \eta_A \cdot A(t) + \eta_B \cdot B(t)$$

Selon le bilan matière :

$$G_{THEO}(t_0) = G_0 = \eta_A \cdot A_0 \Leftrightarrow \eta_A = \frac{G_0}{A_0}$$

$$G_{THEO}(t_\infty) = G_\infty = \eta_B \cdot B_\infty \Leftrightarrow \eta_B = \frac{G_\infty}{B_\infty}$$

Donc :

$$G_{THEO}(t) = \frac{G_0}{A_0} \cdot A(t) + \frac{G_\infty}{B_\infty} \cdot B(t)$$

Il ne reste plus qu'à combiner cette formule avec les expressions précédemment établies de $A(t)$ et $B(t)$ pour les ordres 0, 1 et 2.

2.3.1

Expression de $G_{THEO}(t)$ à l'ordre 0

$$G_{THEO}(t) = \begin{cases} G_0 + \frac{\alpha kt}{A_0} (G_\infty - G_0) = G_0 + \frac{\beta kt}{B_\infty} (G_\infty - G_0) & t \leq \frac{A_0}{\alpha k} = \frac{B_\infty}{\beta k} \\ G_\infty & t > \frac{A_0}{\alpha k} = \frac{B_\infty}{\beta k} \end{cases}$$

2.3.2

Expression de $G_{THEO}(t)$ à l'ordre 1

$$G_{THEO}(t) = G_\infty + \exp(-\alpha kt) (G_0 - G_\infty)$$

2.3.3

Expression de $G_{THEO}(t)$ à l'ordre 2

$$G_{THEO}(t) = \begin{cases} G_\infty - \frac{G_\infty - G_0}{1 + A_0 \alpha kt} = G_0 + \frac{G_\infty - G_0}{1 + \frac{1}{\frac{B_\infty}{\beta} \alpha^2 kt}} & t \neq 0 \\ G_0 & t = 0 \end{cases}$$



3.1 MESURES EXPÉRIMENTALES G_{EXP}

Entrer les données expérimentales dans le tableau sous la cellule "Valeurs Expérimentales [t | G_{EXP}]"

Valeurs Expérimentales	
t	G _{EXP}

Par défaut KORD traite jusqu'à 10 000 valeurs expérimentales

3.2 MODÈLE THÉORIQUE G_{THEO}

Entrer le jeu de variables du modèle théorique pour chaque ordre à étudier :

- certaines variables sont connues, comme α , β , A_0 et G_0
- d'autres variables sont inconnues, comme k et G_∞

et il est alors conseillé d'essayer de les ajuster manuellement afin d'augmenter les chances de succès de l'optimisation

$\alpha A \xrightarrow{k} \beta B$			ORDRE	ORDRE	ORDRE
t_0	A_0	0	0	1	2
t_∞	0	B_∞			
Coefficients stœchiométriques	α	1	<i>Les coefficients stœchiométriques α et β sont conformes à la convention cinétique : nombres entiers positifs les plus petits possibles.</i>		
	β	1			
					
Concentration initiale du réactif	A_0	1	1	1	
Concentration finale du produit	B_∞	1	1	1	
Grandeur physique proportionnelle à la concentration	G_0	10	10	10	
	G_∞	50	50	50	
Temps de demi-réaction	$t_{1/2}$	5	2,3104906	5	
Constante de vitesse	k	0,1	0,3	0,2	
Root Mean Square Deviation	RMSD	5,55604246	7,23932831	3,22003148	

Indépendamment de cela, il y a un intérêt pédagogique évident à tester toutes les variables du modèle et à constater leur effet immédiat sur l'allure de la courbe, ceci permet d'acquérir une approche plus intuitive du modèle.

Le Solveur est une macro complémentaire développée par Frontline Systems pour Microsoft Excel. Ce complément est disponible sur toutes les versions d'Excel mais est désactivé par défaut.

➤ **Activation du Solveur**



▪ Excel 2010 et versions postérieures



- 1 - Dans la barre de menu, cliquer sur **Fichier** puis sur **Options**
- 2 - Dans la colonne de gauche, sélectionner **Compléments**
- 3 - Dans la partie de droite, au niveau de la dernière ligne, sélectionner **Compléments Excel** puis cliquer sur **Atteindre...**
- 4 - Cocher la case **Complément Solveur** et cliquer sur **OK**
- 5 - Le Solveur est activé. Pour l'utiliser, cliquer sur **Données** dans la barre de menu puis sur **Solveur**

▪ Excel 2007



- 1 - Dans la barre de menu, cliquer sur  puis sur **Options Excel**
- 2 - Dans la colonne de gauche, sélectionner **Compléments**
- 3 - Dans la partie de droite, au niveau de la dernière ligne, sélectionner **Compléments Excel** puis cliquer sur **Atteindre...**
- 4 - Cocher la case **Complément Solveur** et cliquer sur **OK**
- 5 - Le Solveur est activé. Pour l'utiliser, cliquer sur **Données** dans la barre de menu puis sur **Solveur**

▪ Excel 2003 et versions antérieures



- 1 - Dans la barre de menu, cliquer sur **Outils** puis sur **Compléments**
- 2 - Cocher la case **Complément Solveur** et cliquer sur **OK**
- 3 - Le Solveur est activé. Pour l'utiliser, cliquer sur **Outils** dans la barre de menu puis sur **Solveur**

► Utilisation du Solveur

Dans la barre de menu d'Excel, cliquer sur **Données** puis sur **Solveur**.

Il faut à présent définir les paramètres d'optimisation :

- **Objectif à définir (cellule cible) :** Entrer la cellule du RMSD de l'ordre étudié
Sélectionner le bouton radio **Min**
- **Cellules variables :** Entrer le jeu de variables à optimiser

Les variables optimisables sont celles dont le texte est coloré : A_0 , G_0 , G_∞ , k (à l'exception de A_0 pour l'ordre 1 dont G_{THEO} ne dépend pas). La manière la plus logique de procéder est de définir les cellules variables sur k et G_∞ puisque les autres sont connues, mais toutes les combinaisons sont possibles, à l'appréciation de l'utilisateur.

- **Sélectionner une résolution :** GRG non-linéaire (*Gradient Réduit Généralisé*)

► Cliquer sur **Résoudre** ◀

Le solveur a convergé : les variables sont optimisées



Si les valeurs de départ des variables sont vraiment trop éloignées des valeurs expérimentales le solveur ne convergera pas et affichera un message d'erreur, ou alors la solution proposée sera aberrante.



KORD 1.1

Thomas BARTETE

The Werewolf Company

<http://the-werewolf-company.com>

CC BY-NC-ND 4.0

