CINETIQUE CHIMIQUE

CINETIQUE CHIMIQUE

A. LA VITESSE DE RÉACTION

1. EN QUELQUES MOTS...

La $\mbox{cin\'etique}$ étudie la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible.

Une transformation peut être :

- rapide lorsqu'elle se fait instantanément ;
- lente lorsqu'elle dure quelques minutes voire quelques dizaines de minutes;
- cinétiquement inerte lorsque le système évolue infiniment lentement.

Afin d'évaluer la rapidité de la transformation, on définit une vitesse instantanée ainsi qu'une vitesse de réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

a) Vitesses instantanées

Considérons la transformation chimique générale suivante : $\nu_a A + \nu_b B = \nu_c C + \nu_d D$ ou écrite sous la forme mathématique (Fiche 8) :

$$\sum_{i} v_{i} X_{i} = 0$$

$$v_{i} < 0 \text{ si le constituant est un réactif}$$

$$v_{i} > 0 \text{ si le constituant est un produit}$$

On définit la vitesse instantanée de formation d'une espèce chimique comme étant la dérivée temporelle de sa quantité de matière. La vitesse de disparition d'une espèce chimique est définie comme étant l'opposé de sa vitesse de formation.

Vitesse instantanée de disparition	Vitesse instantanée de formation
$v_{d(X_i)}(t) = -\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t$	$v_{f(X_i)}(t) = + \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t$



Si une espèce chimique est produite lors de la réaction, sa quantité de matière augmente, sa vitesse de formation est positive.

Si une espèce chimique est consommée lors de la réaction, sa quantité de matière diminue. Le signe négatif dans la formule assure une vitesse de disparition positive.

La vitesse instantanée s'exprime en mole par unité de temps (mol.s-1, ou mol.h-1, ...). On choisira l'unité de temps la mieux adaptée à la rapidité de la transformation.

b) Vitesse de réaction

On peut *a priori* écrire une vitesse pour n'importe quelle espèce impliquée dans la réaction. Afin d'avoir une définition homogène, il est plus pratique de définir la vitesse de réaction en utilisant l'avancement ξ .

La vitesse de la réaction d'équation-bilan $\sum_{i} v_i X_i = 0$, est la dérivée par rapport au temps de

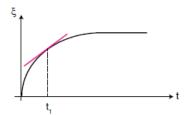
l'avancement de la réaction. Elle s'exprime en mole par unité de temps (par exemple mol.s⁻¹).

$$v(t) = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_t$$
 avec $d\xi = \frac{dn_i}{v_i}$. Ainsi, $v(t) = \frac{1}{v_i} \left(\frac{dn_i}{dt}\right)_t$



Graphiquement, la vitesse de réaction correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse où l'on calcule la vitesse.

$$v(t_1) = \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{t=1}$$



Lorsque le volume V du système est constant, on parle de vitesse volumique de réaction.

La vitesse volumique d'une réaction est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction rapporté au volume de la solution « V ».

Elle s'exprime en mole par unité de volume et par unité de temps (par exemple mol.L-1.s-1). Il s'agit de la façon la plus courante de définir la vitesse d'une réaction chimique.

3. EN PRATIQUE...

Étudions la réaction entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ avec les ions iodure I-. L'équation bilan de la réaction est :

$$2 I_{(aq)}^{-} + S_2 O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2 SO_{4(aq)}^{2-}.$$

Le volume total de la solution est noté V.

La vitesse volumique de cette réaction peut s'écrire :

$$v(t) = -\frac{1}{2} \left(\frac{d[I^-]}{dt} \right)_t = -\left(\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} \right)_t = \left(\frac{d[I_2]}{dt} \right)_t = \frac{1}{2} \left(\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} \right)_t$$

B. FACTEURS CINÉTIQUES ET CONSTANTE DE RÉACTION

1. EN QUELQUES MOTS...

Un facteur cinétique est un paramètre physique ou chimique qui modifie la durée nécessaire pour atteindre l'état final d'une transformation chimique. La vitesse de réaction est alors modifiée. La température, la concentration des réactifs, la présence d'un catalyseur ou encore l'éclairement... sont des exemples de facteurs cinétiques. Nous en étudierons deux principaux : la température et la concentration des réactifs.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

Définissons dans un premier temps la constante de réaction.

Considérons la réaction $v_a A + v_b B = v_c C + v_d D$.

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre que la vitesse volumique peut s'écrire :



k : constante de vitesse de la réaction

p : ordre partiel relatif à l'espèce A

q : ordre partiel relatif à l'espèce B

v : vitesse volumique de la réaction

p+q: ordre global de la réaction

Cette loi est empirique (basée sur l'expérimentation). Si la vitesse de réaction ne peut pas s'écrire de cette façon, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

 k, appelée constante de vitesse de la réaction, est une grandeur permettant de lier la vitesse et la concentration des réactifs. Elle ne dépend que de la température, selon la loi empirique d'Arrhénius;



k : constante de vitesse de la réaction

A : facteur préexponentiel

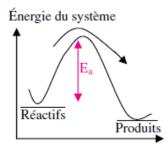
E,: énergie d'activation (J.mol-1)

R: constante des gaz parfaits, R = 8,314 J.mol-1.K-1

T: température absolue (K)



L'énergie d'activation E_a représente la barrière énergétique minimale que les réactifs doivent acquérir pour que la réaction s'effectue.



Ces deux relations mettent en évidence deux facteurs cinétiques :

- Le facteur cinétique « concentration des réactifs ». En général, une élévation de la concentration initiale des réactifs accélère la réaction.
 - Le facteur cinétique « température ». Une élévation de température accélère la réaction.
 La température est un facteur extrêmement important en cinétique et les applications industrielles ou de la vie quotidienne sont nombreuses.

Blocage de réactions	Accélération de réactions
 Trempe (refroidissement brutal du système chimique) Conservation des aliments Contrôle de la température de certaines réactions réalisées dans l'industrie. 	Déclenchement et accélération de certaines réactions réalisées dans l'industrie (estérification).

3. EN PRATIQUE...

- Étudions l'ordre de quelques réactions chimiques :
 - La réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxodisulfate peut s'écrire : S₂O_{8(aq)}²⁻ + 2 I_(aq)⁻ → 2 SO_{4(aq)}²⁻ + I_{2(aq)}. L'expérience montre que la vitesse de réaction s'exprime : v = k[S₂O₈²⁻]¹[I-]¹. Cette réaction admet donc un ordre global égal à 2. Les ordres partiels sont tous les deux égaux à 1.
 - On prendra comme autre exemple la réaction du monoxyde d'azote avec le dioxygène, d'équation: 2 NO_(g) + O_{2(g)} → 2 NO_{2(g)}. La vitesse de réaction obéit à la relation:
 v = k[NO]²[O₂]¹. L'ordre global de cette réaction vaut 3. Parfois, les ordres partiels par rapport aux réactifs sont donc égaux à leurs coefficients stœchiométriques.
- Cherchons à donner l'expression de l'énergie d'activation E_a.
 Considérons une réaction réalisée à deux températures différentes. L'expérience a permis de déterminer le rapport des constantes de vitesses à ces températures : On note k₁, la constante

de vitesse de la réaction à T_1 = 25 °C et k_2 , celle à T_2 = 50 °C. On donne, $\frac{k_1}{k_2} = 2,0.10^{-2}$.

En faisant la différence de ces deux expressions (1) – (2), on obtient : $ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \times \frac{T_1 - T_2}{T_1 \times T_2}$.

c'est-à-dire que
$$E_a = R \times ln \left(\frac{k_1}{k_2}\right) \times \frac{T_1 \times T_2}{T_1 - T_2}$$

On trouve finalement : $E_a = 8,314 \times ln(2,0.10^{-2}) \times \frac{298 \times 323}{(298 - 323)} = 125,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Donnons un exemple concret du facteur température sur une réaction :
 La liqueur de Fehling permet de mettre en évidence la famille des aldéhydes. Pour réaliser le test sur l'éthanal (CH₃CHO_(aq)), on ajoute dans le même tube à essai quelques gouttes de liqueur de Fehling. Sans chauffage, aucune réaction n'est observable rapidement. Il faut chauffer le tube à essai pour accélérer cette réaction.



C. ORDRE D'UNE RÉACTION À UN RÉACTIF

1. EN QUELQUES MOTS...

Quand on s'intéresse à la cinétique d'une transformation chimique, on cherche à déterminer la valeur de la constante de vitesse de la réaction « k » ainsi que l'évolution des concentrations des espèces chimiques au cours du temps (transformée linéaire). On cherche aussi à déterminer le temps de demi-réaction.

2. CE QU'IL FAUT RETENIR...

On considère la réaction $aA \rightarrow yY + zZ$. On peut donner deux expressions de la vitesse volumique :

$$\begin{array}{l} v = -\frac{1}{a} \times \frac{d\left[A\right]}{dt} \\ v = k \times \left[A\right]^{\alpha} \text{ avec } \alpha \text{ (alpha)} \\ \text{ ordre partiel de } A \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{II faut donc résoudre l'équation suivante}: \\ -\frac{1}{a} \frac{d\left[A\right]}{dt} = k\left[A\right]^{\alpha} \text{, équation différentielle dont} \\ \text{la résolution fournit la relation } \left[A\right] = f\left(t\right) \end{array}$$

Il est parfois utile de déterminer le **temps de demi-réaction t_{1/2}** qui est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant initialement présent. Lorsque $t=t_{1/2}, [A]_{t_{1/2}}=\frac{[A]_0}{2}$. Plusieurs situations se présentent selon l'ordre partiel α du réactif A:

ORDRE 0 par rapport au réactif A :

$$\begin{split} v &= -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k\underbrace{[A]}^0 \Leftrightarrow \frac{1}{a}d[A] = -kdt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]}d[A] = -k\int_0^t dt \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{a}([A] - [A]_0) = -k \times t \Leftrightarrow [A] = -k \times a \times t + [A]_0 \end{split}$$

Le temps de demi-réaction correspond à $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$. On a donc

$$\frac{[A]_0}{2} = -k \times a \times t_{1/2} + [A]_0 \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times k \times a}$$

ORDRE 1 par rapport au réactif A :

$$\begin{split} v &= -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \Leftrightarrow -\frac{1}{a}d[A] = k[A]dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]} = -kdt \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{a}\int_{[A]_0}^{[A]}\frac{d[A]}{[A]} = -k\int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}(\ln[A] - \ln[A]_0) = -k \times t \\ &\Leftrightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - a \times k \times t \Leftrightarrow [A] = [A]_0 e^{-a \times k \times t} \end{split}$$

Le temps de demi-réaction est alors tel que :

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{2}\right) = \ln([A]_0) - a \times k \times t_{1/2} \Leftrightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \times k}$$

Pour toute réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction est une constante, indépendante de la concentration initiale [A]₀. Ceci est spécifique des réactions du premier ordre.



ORDRE 2 par rapport au réactif A :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Leftrightarrow -\frac{1}{a}d[A] = k[A]^2dt \Leftrightarrow \frac{1}{a}\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{a} \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt \Leftrightarrow \frac{1}{a} \left(-\frac{1}{[A]} + \frac{1}{[A]_0} \right) = -k \times t \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}$$

De même manière, il est possible de regarder la particularité du temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre 2. Lorsque $t=t_{1/2}, \frac{2}{[A]_0}=a\times k\times t_{1/2}+\frac{1}{[A]_0} \Leftrightarrow t_{1/2}=\frac{1}{a\times k\times [A]_0}.$

Pour toute réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale $[A]_0$.

Afin de déterminer quel est l'ordre de la réaction, on cherche à comparer les résultats expérimentaux à ceux obtenus grâce aux équations différentielles obtenues ci-dessus.

La réaction est-elle d'ordre 0 ?

Tracer le graphe donnant [A] = f(t)
en utilisant les résultats expérimentaux.

Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 0. Coefficient directeur : – k × a Ordonnée à l'origine : [A]₀ Sinon, regarder si la réaction est d'ordre 1.

ļ

La réaction est-elle d'ordre 1 ? Tracer le graphe donnant ln[A] = f(t) en utilisant les résultats expérimentaux. Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 1. Coefficient directeur : $-\mathbf{k} \times \mathbf{a}$ Ordonnée à l'origine : $\ln[\mathbf{A}]_0$ Sinon, regarder si la réaction est d'ordre 2.

Ţ

La réaction est-elle d'ordre 2 ?

Tracer le graphe donnant $\frac{1}{[A]} = f(t)$ en utilisant les résultats expérimentaux.

Si une droite est obtenue, la réaction est d'ordre 2. Coefficient directeur : k × a Ordonnée à l'origine : $\frac{1}{[A]_0}$

Temps de demi-réaction

Soit une réaction chimique en solution aqueuse, d'équation bilan :

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

Supposons que la vitesse volumique de réaction ne dépende que de la concentration en réactif \mathbf{A} :

$$v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

Le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ est la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif A initialement présent. Son expression dépend de la valeur de p.

• Si p = 1:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha . k}$$

 $\tau_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale en réactif.

Si p ≠ 1 :

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{\alpha \cdot k(p-1) \cdot [A]_0^{p-1}}$$

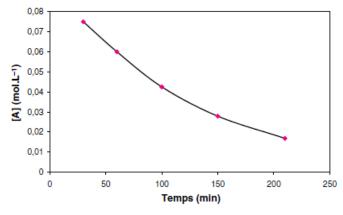
Ordre	Vitesse	[A] = f (t)	Graphe à comparer avec l'expérience	t _{1/2}
0	$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k$ Unité de k : $mol.L^{-1}.(temps)^{-1}$	$[A] = -k \times a \times t + [A]_0$	[A] = f(t) $[A] - k x a$ $0 Temps$	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times k \times a}$
1	$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ Unité de k: $(temps)^{-1}$	$ln[A] = ln[A]_0 - a \times k \times t$ ou $[A] = [A]_0 e^{-a \times k \times t}$	$ln[A] = f(t)$ $ln[A]$ $ln[A]_0$ 0 Temps	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{a \times k}$
2	$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ Unité de k : $L.mol^{-1}.(temps)^{-1}$	$\frac{1}{[A]} = a \times k \times t + \frac{1}{[A]_0}$ ou $[A] = \frac{[A]_0}{1 + a \times k \times t[A]_0}$	$\frac{1}{[A]} = f(t)$ $1/[A]$ $1/[A]_0$ $+ k \times a$ 0Temps	$t_{1/2} = \frac{1}{a \times k \times [A]_0}$

3. EN PRATIQUE...

De nombreuses réactions ont un ordre 1. Citons les réactions de substitutions nucléophiles SN1, ou d'élimination E1. Étudions ici une réaction, réalisée à 25° C, écrite de façon très générale : $A \rightarrow B + C$. La concentration initiale de A est de 0,10 mol.L⁻¹. Au cours de la réaction, la concentration de A est mesurée et les résultats sont notés dans le tableau suivant :

	t (min)	30	60	100	150	210
[[A] mol.L ⁻¹	7,75.10 ⁻²	6,00.10-2	4,25.10-2	2,79.10-2	1,68.10-2

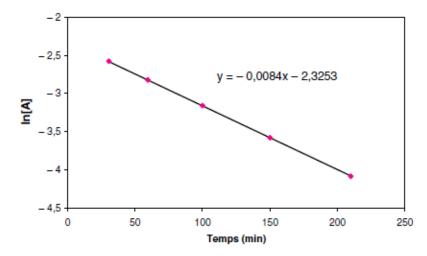
Pour déterminer l'ordre de la réaction, supposons qu'elle soit d'ordre 0. À l'aide d'un tableur, traçons [A] = f(t).



La courbe obtenue n'est pas une droite. La réaction n'est donc pas d'ordre 0. Supposons maintenant qu'elle soit d'ordre 1. Traçons ln[A] = f(t) et regardons si la courbe obtenue est une droite.



La courbe obtenue n'est pas une droite. La réaction n'est donc pas d'ordre 0. Supposons maintenant qu'elle soit d'ordre 1. Traçons ln[A] = f(t) et regardons si la courbe obtenue est une droite.



La réaction est d'ordre 1 car le graphe est une droite décroissante d'équation $ln[A] = ln[A]_0 - k \times t$. Le coefficient directeur est égal à -k, l'ordonnée à l'origine est $ln[A]_0$. On trouve $k = 8,4.10^{-3}$ min⁻¹.

De plus, le temps de demi-réaction est égal à $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, c'est-à-dire $t_{1/2} = 82 \text{ min } 31 \text{ s.}$

D. EFFET DE LA TEMPERATURE

A une température élevée, les réactions se déroulent généralement plus rapidement en raison de l'importante augmentation de la proportion des collisions moléculaires efficaces qui donnent les produits. En général, on exprime l'influence de la température et de l'énergie d'activation sur la constante de vitesse au moyen de l'équation d'Arrhenius,

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

E. CATALYSE

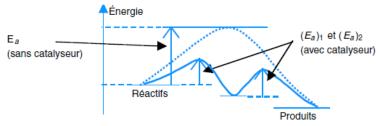
1. Définition

Un *catalyseur* augmente la vitesse de réaction sans être lui-même transformé. En général, il fonctionne en modifiant le mécanisme de la réaction chimique, c'est-à-dire qu'il diminue l'énergie d'activation de celle-ci. Plus de molécules ont alors l'énergie suffisante pour que leurs collisions soient efficaces.



2. Propriétés des catalyseurs

L'emploi d'un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel en abaissant l'énergie globale d'activation E_a de la réaction ce qui augmente, à T donnée, la valeur de la constante de vitesse k.



- Un catalyseur n'apparaît pas dans l'équation-bilan de la réaction et se retrouve intact en fin de réaction.
- En phase homogène, l'activité catalytique est d'autant plus grande que la concentration en catalyseur est élevée; si le catalyseur est solide, son activité catalytique est d'autant plus grande que sa surface est grande (on l'utilise à l'état divisé ou sous forme de toiles...) car la réaction se déroule à sa surface.
- Employé dans un équilibre chimique, un catalyseur ne modifie pas la composition de l'équilibre : celui-ci est simplement atteint plus rapidement.
- Un catalyseur est sélectif : il permet d'orienter le milieu réactionnel vers certains produits et pas vers d'autres.
- Certains corps sont des poisons des catalyseurs (exemple : le monoxyde de carbone CO est un poison du fer qui est un catalyseur employé dans la synthèse de l'ammoniac NH_{3(g)}).

EXERCICE

QUESTION 1

On étudie la disparition d'un réactif A selon la réaction chimique d'équation bilan :

$$A \rightarrow B + C$$

Cette réaction s'effectue en solution aqueuse. Son temps de demi-réaction est indépendante de la concentration initiale en réactif, et vaut :

$$\tau_{1/2} = 1 \ 110 \ \text{minutes}$$

- A La cinétique de la réaction n'admet pas d'ordre.
- B La réaction suit une cinétique d'ordre 1.
- C La réaction suit une cinétique d'ordre 2.
- D La réaction suit une cinétique d'ordre 3.

QUESTION 2

Soit la réaction générale : $2A + B \longrightarrow 2C + D$. Supposons que, à un moment donné au cours de la réaction, $[D] = 0,2885 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et que, au bout de 2,55 min (correspondant à 2 min 33 s), $[D] = 0,3546 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. a) Quelle est la vitesse moyenne de la réaction durant ce laps de temps, exprimée en fonction du réactif D en moles par litre par minute? b) Quelle est la vitesse de formation de C, exprimée en moles par litre par seconde?



QUESTION 3

Soit la réaction générale suivante : $A + 2B \longrightarrow 3C + 2D$. Supposons que, à un moment donné au cours de cette réaction, [A] = 0.4658 mol/L et que, au bout de 125 s, [A] = 0.4282 mol/L. a) Quelle est la vitesse moyenne de réaction durant ce laps de temps, exprimée en fonction du réactif A en moles par litre par seconde (mol·L⁻¹·s⁻¹)? b) Quelle est la vitesse de formation de C, exprimée en moles par litre par minute (mol·L⁻¹·min⁻¹)?

→ Stratégie

- a) Les données fournies sont t₁ = 0 s, [A]₁ = 0,4658 mol·L⁻¹ et t₂ = 125 s, [A]₂ = 0,4282 mol·L⁻¹. Nous pouvons utiliser ces données pour déterminer la vitesse de disparition de A, laquelle est aussi, dans ce cas-ci, la vitesse générale de la réaction.
- b) Ici, nous devons utiliser les coefficients stœchiométriques de l'équation chimique pour calculer la vitesse de formation de C à partir de la vitesse de disparition de A obtenue dans la partie a.

→ Solution

 a) Exprimons la vitesse de réaction en fonction de la vitesse de disparition de A. Remplaçons, dans l'expression de cette dernière, la variation de la concentration et l'intervalle de temps par leurs valeurs respectives.

Vitesse = - vitesse de disparition de A =
$$-\frac{[A]_2 - [A]_1}{\Delta t}$$

= $-\frac{0.4282 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.4658 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{125 \text{ s}} = -\frac{(-0.0376 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})}{125 \text{ s}}$
= $3.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b) Les coefficients stœchiométriques dans l'équation chimique indiquent que trois moles de C sont produites pour chaque mole de A consommée. Par conséquent, C se forme trois fois plus rapidement que ne disparaît A. Dans la partie a, nous avions exprimé la vitesse de réaction par rapport à la disparition de A, de sorte que la vitesse de formation de C est simplement trois fois la vitesse de réaction.

Vitesse de formation de C =
$$3.01 \times 10^{-4} \frac{\text{mol A}}{\text{L} \cdot \text{s}} \times \frac{3 \text{ mol C}}{1 \text{ mol A}} = 9.03 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cependant, pour exprimer la vitesse de formation de C en moles par litre par minute, nous devons multiplier ce résultat par le facteur de conversion 60 s/1 min.

Vitesse de formation de C =
$$9.03 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 60 \text{ s/1 min}$$

= $5.42 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

QUESTION 4

Dans la réaction 2 A + B \longrightarrow 3 C + D, on trouve que $-\Delta[A]/\Delta t$ est égale à $2,10\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. En utilisant le concept de vitesse générale de réaction, déterminez : a) la vitesse de la réaction et b) la vitesse de formation de C.



QUESTION 5

Décomposition de $H_2O_2^a$ selon la réaction $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$			
Temps (s)	Masse de O ₂ accumulée (g)	$\begin{array}{c} [H_2O_2]\\ (\text{mol/L}^b) \end{array}$	
0	0	0,882	
60	2,960	0,697	
120	5,056	0,566	
180	6,784	0,458	
240	8,160	0,372	
300	9,344	0,298	
360	10,336	0,236	
420	11,104	0,188	
480	11,680	0,152	
540	12,192	0,120	
600	12,608	0,094	

Utilisez les données du tableau pour: a) déterminer la vitesse initiale de réaction et b) calculer $[H_2O_2]$ à t = 30 s.

→ Solution

a) Première méthode. Utilisons les données pour les deux premiers points dans le tableau 2.1.

Vitesse initiale =
$$-\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = -\frac{(0,697 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0,882 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})}{(60 - 0) \text{ s}}$$

= $3.08 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

b) Nous pouvons utiliser la même équation pour la vitesse initiale que dans la partie a mais, dans ce cas, Δ[H₂O₂] est l'inconnue. Calculons d'abord Δ[H₂O₂].

$$\begin{split} \text{Vitesse initiale} &= -\frac{\Delta [H_2 O_2]}{\Delta t} \\ 3,21 \times 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} &= -\frac{\Delta [H_2 O_2]}{30 \, \text{s}} \\ \Delta [H_2 O_2] &= -3,21 \times 10^{-3} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \, \times \, 30 \, \text{s} \\ &= -0,096 \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{split}$$

Nous pouvons trouver la valeur de $[H_2O_2]_{(0 \text{ s})}$ dans le tableau 2.1, soit 0,882 mol·L⁻¹, et résoudre l'équation pour obtenir $[H_2O_2]_{(30 \text{ s})}$; puis nous substituons les deux autres quantités.

$$\begin{split} \Delta[H_2O_2] &= [H_2O_2]_{(30 \text{ s})} - [H_2O_2]_{(0 \text{ s})} \\ [H_2O_2]_{(30 \text{ s})} &= \Delta[H_2O_2] + [H_2O_2]_{(0 \text{ s})} \\ &= -0.096 \text{ mol} \cdot L^{-1} + 0.882 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 0.786 \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{split}$$

QUESTION 6.

Considérant les données du tableau de la Question 5. Trouvez :

- a) la vitesse instantanée au temps t= 300 s,
- b) l'ordre de la réaction
- c) la constante d'équilibre k
- d) le temps de la demi-réaction
- e) l'énergie d'activation (expliquez comment l'énergie d'activation peut être trouvée)