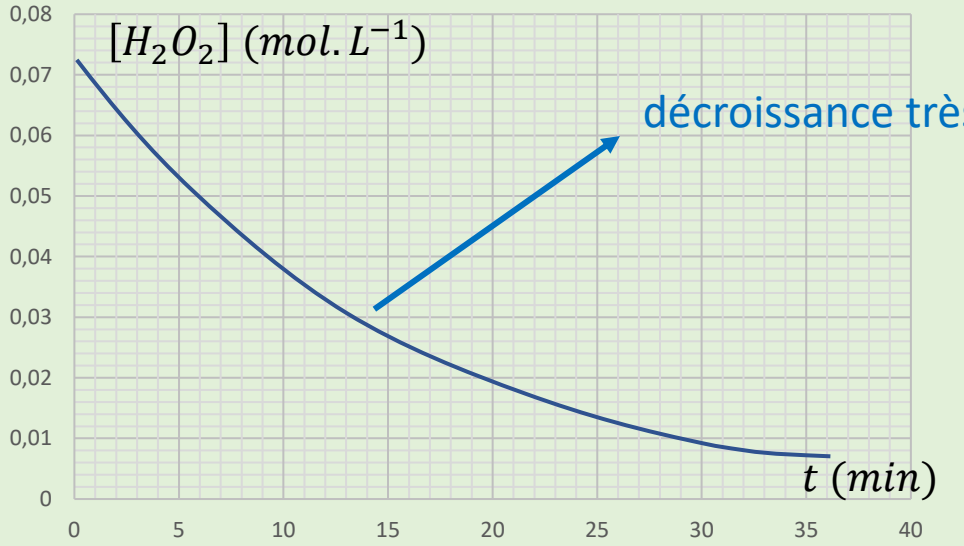
Modéliser l'évolution de la concentration d'un réactif dans un cas particulier : cas d'une loi de vitesse d'ordre 1

Décomposition du peroxyde d'hydrogène :

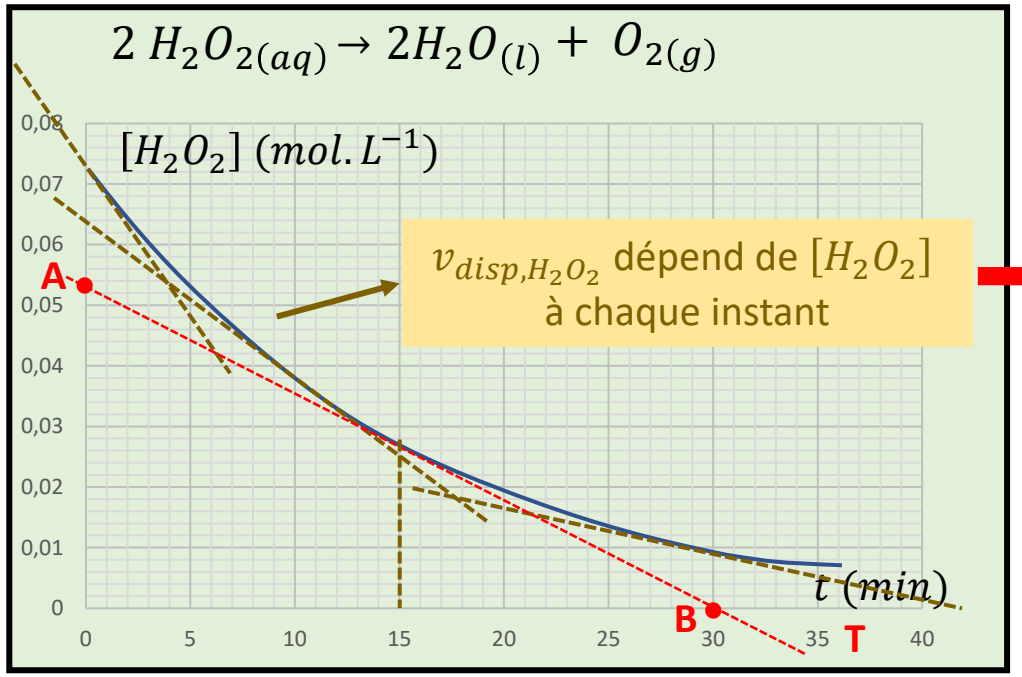
$$2\,H_2O_{2(aq)} \xrightarrow{\text{catalyseur}} 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)}$$

peroxyde d'hydrogène



décroissance très particulière ➡ **objectif : modéliser $[H_2O_2](t)$**

1. Loi de vitesse



v_{disp,H_2O_2} dépend de $[H_2O_2]$ à chaque instant

opposé — coefficient directeur de la tangente à la courbe à t

$$v_{disp,H_2O_2}(t) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}(t)$$

loi de vitesse : d'ordre n (cas général)

ordre

$$v_{disp,H_2O_2}(t) = k \times [H_2O_2]^n$$

constante de vitesse (dépend de la température)

loi de vitesse d'ordre 1 ⇔ vitesse de disparition proportionnelle à la concentration du réactif

$$v_{disp,H_2O_2}(15\ min) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}(15\ min) = -\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = -\frac{0 - 0{,}053}{30 - 0} = 1{,}8\ mmol.L^{-1}.min^{-1}$$

t min	$[H_2O_2]$ $mmol.L^{-1}$	v_{disp,H_2O_2} $mmol.L^{-1}.min^{-1}$	$\frac{v_{disp,H_2O_2}}{[H_2O_2]}$ min^{-1}
5	53	3,5	$\approx 0{,}066$
10	38	2,5	$\approx 0{,}066$
15	27	1,8	$\approx 0{,}066$
20	20	1,3	$\approx 0{,}066$

$$\rightarrow \frac{v_{disp,H_2O_2}}{[H_2O_2]} \approx 0{,}066\ min^{-1}$$

$$\rightarrow v_{disp,H_2O_2}(t) = 0{,}066 \times [H_2O_2]$$

loi de vitesse d'ordre 1 avec $k = 0{,}066\ min^{-1}$

$n = 1$

v_{disp,H_2O_2} est proportionnelle à $[H_2O_2]$

2. Loi d'évolution de la concentration du réactif limitant (dans la cas d'une loi de vitesse d'ordre 1)

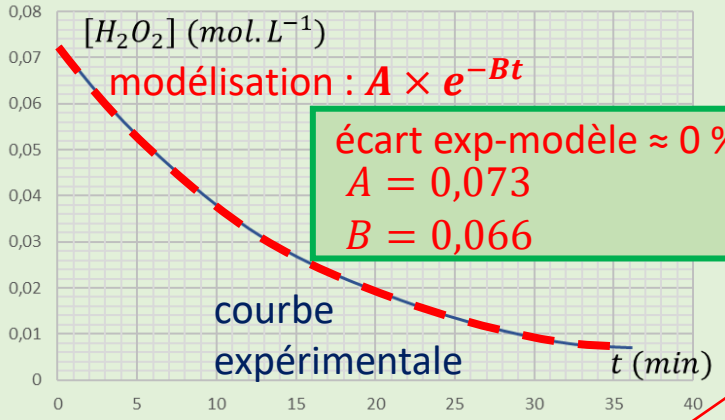
$$v_{disp,H_2O_2}(t) = -\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

$$v_{disp,H_2O_2}(t) = k[H_2O_2]$$

$$\rightarrow k\,[H_2O_2] = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} \quad \rightarrow \quad \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k\,[H_2O_2] = 0$$

équation qui relie la fonction $[H_2O_2]$ et sa dérivée 1ère chacune dans un terme différent

équation différentielle linéaire du 1er ordre



écart exp-modèle ≈ 0 %
$A = 0{,}073$
$B = 0{,}066$

solution unique : $[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times e^{-kt}$

loi de vitesse d'ordre 1 ⇔ décroissance exponentielle de la concentration du réactif

Résoudre une équation différentielle du type $y'(t) + a \times y(t) = 0$ (a est une constante)

1. solution générale toujours de forme exponentielle : $y(t) = A \times e^{-at}$ où A est une constante
2. identification de la constante A à $t = 0$ (condition initiale) : $y(0) = Ae^{-a\times 0} = Ae^0 = A$ → A est la valeur initiale de y

→ solution unique : $y(t) = y(0) \times e^{-at}$

3. Particularité du temps de demi-réaction $t_{1/2}$ (temps au bout duquel la *cc* initiale du réactif limitant est divisée par 2)

$v_{disp,H_2O_2}(t) = k[H_2O_2] \Leftrightarrow [H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times e^{-kt}$

loi de vitesse d'ordre 1 — **loi de décroissance exponentielle**

$$\frac{[H_2O_2]_0}{2} = [H_2O_2]_0 \times e^{-kt_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$

fonction *inverse*

$$2 = e^{kt_{1/2}}$$

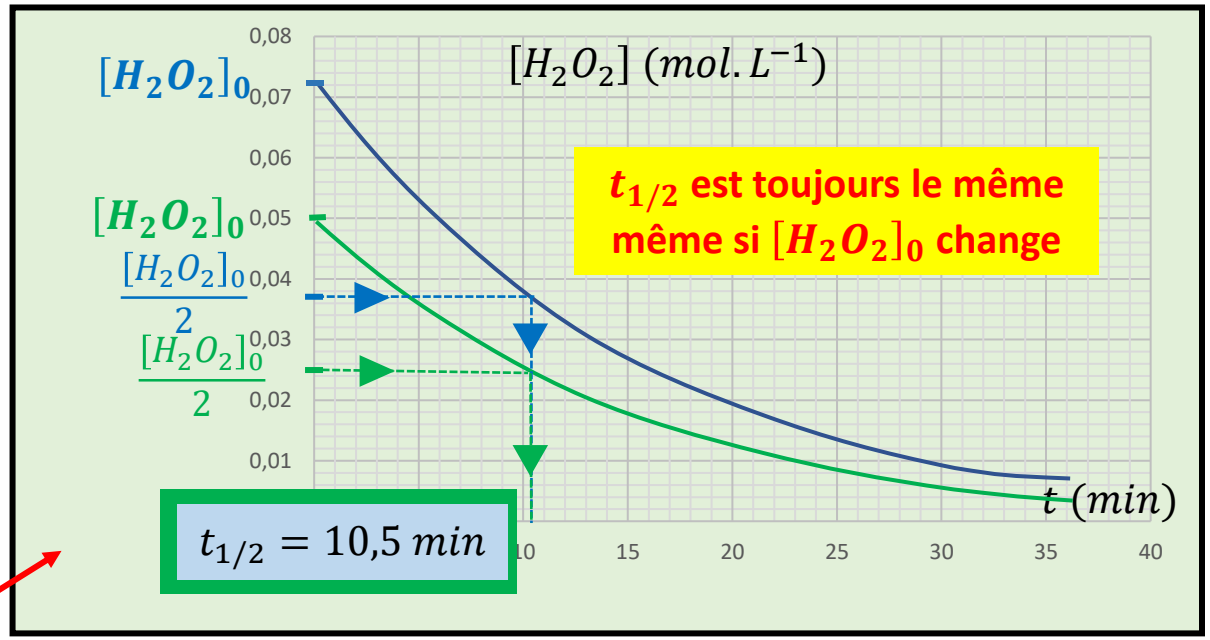
fonction *ln*

$$ln2 = lne^{kt_{1/2}}$$

$$ln2 = kt_{1/2}$$

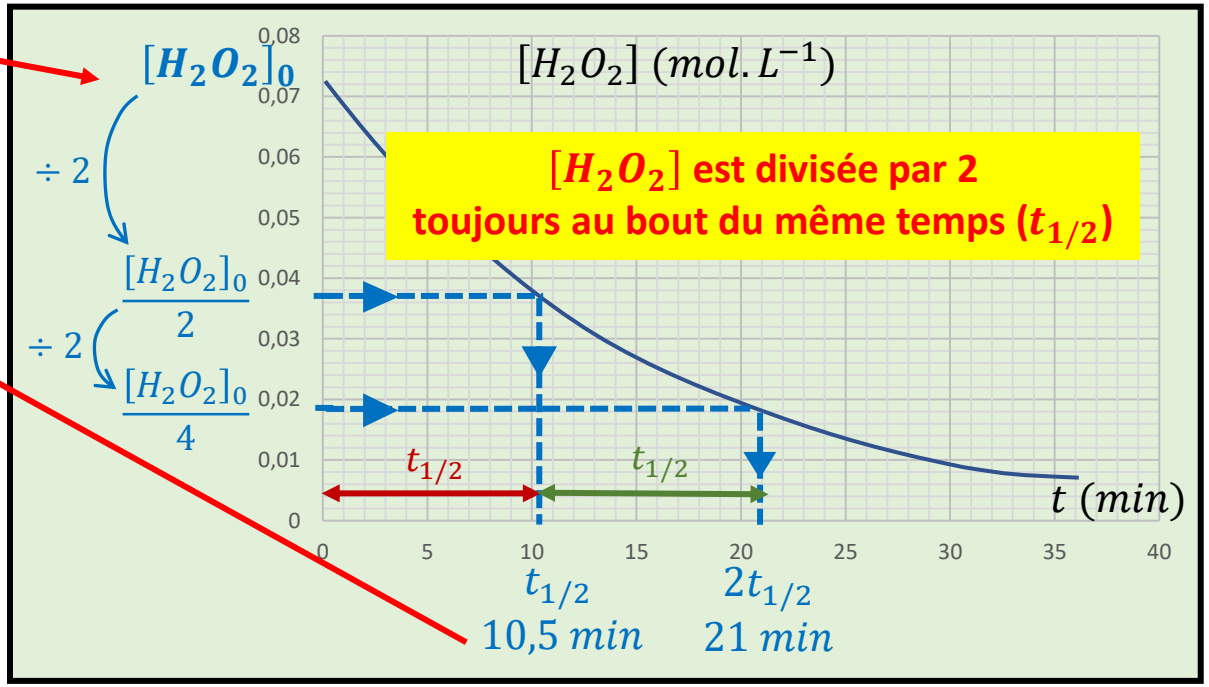
$$t_{1/2} = \frac{ln2}{k}$$

$t_{1/2}$ ne dépend pas de la *cc* initiale

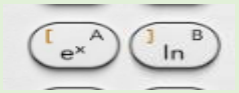


la mesure de $t_{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse :

$$k = \frac{ln2}{t_{1/2}} = \frac{ln2}{10{,}5} = 0{,}066\ min^{-1}$$



Fonction réciproque de e^x → la fonction $ln(x)$



→ pour $x > 0$: $ln(e^x) = e^{ln(x)} = x$

À retenir !

$[réactif]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1

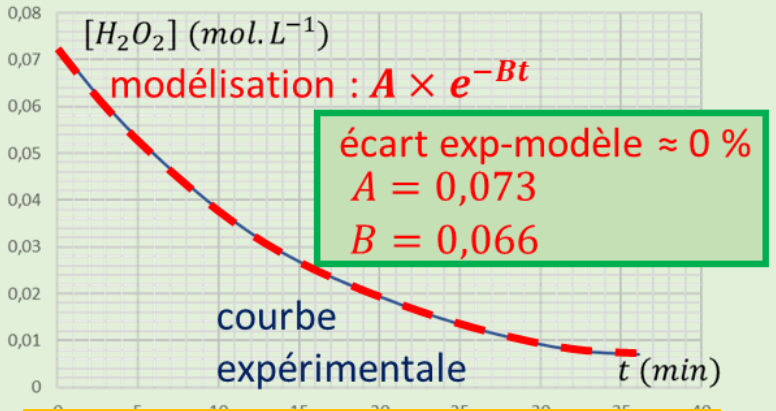
$v_{disp,réactif}(t) = k[réactif]$ **: vitesse de disparition proportionnelle à $[réactif]$**

$[réactif] = [réactif]_0 \times e^{-kt}$ **: loi de décroissance exponentielle**

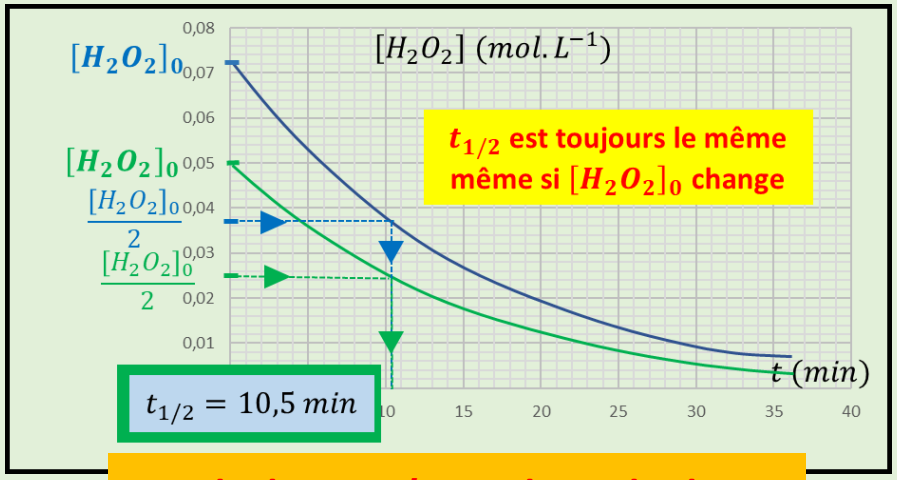
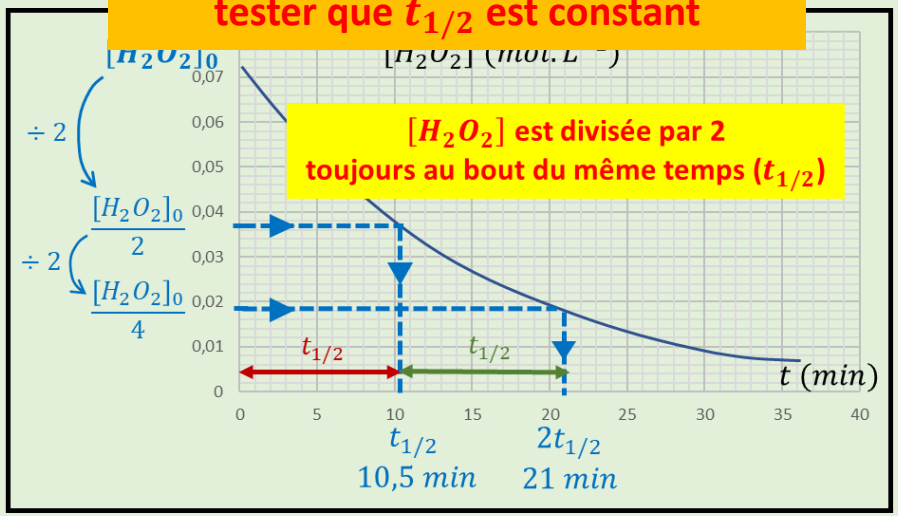
Comment tester si l'évolution de $[réactif]$ suit une loi de vitesse d'ordre 1 ?

t min	$[H_2O_2]$ $mmol.L^{-1}$	v_{disp,H_2O_2} $mmol.L^{-1}.min^{-1}$	$\frac{v_{disp,H_2O_2}}{[H_2O_2]}$ min^{-1}
5	53	3,5	≈ 0,066
10			≈ 0,066
15	27	1,8	≈ 0,066
20	20	1,3	≈ 0,066

tester la proportionnalité



modéliser



tester que $t_{1/2}$ est constant