Bilan CC2 ⇒ CC2.1 Détermination de l'ordre (et la constante de vitesse)

1° Simplifier la loi de vitesse dans l'expérience

- mélange stoechiométrique

e.g $v = k[A]^p[B]^q \leftarrow \alpha A + \beta B \rightarrow P$

si $\frac{[A]_0}{\alpha} = \frac{[B]_0}{\beta}$ donc $v = k_{app}[A]^{p+q}$ où $k_{app} = k\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$

- dégénérescence de l'ordre

e.g. $v = k[A]^p[B]^q \leftarrow \alpha A + \beta B \rightarrow P$

$[B]_0 \gg [A]_0$ donc $v = k_{app}[A]^p$ où $k_{app} = k[B]_0^q$

- Pour $v = k([P]).[A]^p[B]^q$ où $k([P])$ fonction en $[P]$

$t=0$, l'ordre initial $[P]_0 = 0$ donc $v_0 = k_{app}[A]^p[B]^q$ où $k_{app} = k(0)$

Bilan CC2

2° Méthodes en mathématiques

Equation de réaction $0 = \sum_k \nu_k A_k$

loi de vitesse $v = k_{(app)} [A_j]^n$ l'ordre (partiel) est n

$j \in \{[\text{réactif}]\}$

- Méthode différentielle (1)

l'ordre n quelconque. $n \in \mathbb{R}$ $\ln v = \ln k + n \ln [A_j]$

sans hypothèse de n.

- Méthode des temps partiels (3)

temps de demi-réaction ($t_{1/2}$)

$n = 1$ $t_{1/2} = cte.$

$n \neq 1$ $\ln t_{1/2} = \ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}\right) + (1-n)\ln[A_{déf}]_0$

hypothèse et vérification 2 cas.

- Méthode intégrale (2)

l'ordre n cas simples $\{0;1;2\}$

	Équation différentielle	Forme intégrale	
$n=0$	$\frac{1}{\nu_j}\frac{d[A_j]}{dt} = k$	$[A_j] = [A_j]_0 + \nu_j k.t$	$t_{1/2} = \frac{-[A_{déf}]_0}{2\nu_j k}$
$n=1$	$\frac{1}{\nu_j}\frac{d[A_j]}{dt} = k[A_j]$	$\ln[A_j] = \ln[A_j]_0 + \nu_j k.t$	$t_{1/2} = \frac{-\ln 2}{\nu_j k} = cte.$ * φ-désintégration $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$
$n=2$	$\frac{1}{\nu_j}\frac{d[A_j]}{dt} = k[A_j]^2$	$\frac{1}{[A_j]} = \frac{1}{[A_j]_0} - \nu_j k t$	$t_{1/2} = \frac{-1}{\nu_j k [A_{déf}]_0}$

hypothèse et vérification 3 cas

3° Donnée d'expériences nécessaires.

1) 1 exp.

- avec A_j en défaut si besoin.
- donnée récupérées

$([A_j]_t \,;\, v_t) \Rightarrow$ Méthode (1)

$([A_j]_t \,;\, t) \Rightarrow$ Méthode (2)

2) 2 exp. ou plus

- avec A_j en défaut (pas nS.) obligatoire ⚠
- $[A_j]_{0,i}$ différentes dans des exp.
- donnée récupérées

$([A_j]_{0,i} \,;\, v_{0,i}) \Rightarrow$ Méthode (1)

$([A_j]_{0,i} \,;\, t_{1/2,i}) \Rightarrow$ Méthode (3)

* $(T_i \,;\, k_i)$ $[A_j]_0 = cte$ ou $(T_i \,;\, v_{0,i})$

$\Rightarrow E_a , A$ (loi d'Arrhènius)