

II. Lois de vitesse

6. Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

Principe : une loi de vitesse est généralement déterminée indirectement :

- hypothèse d'un modèle mathématique de la loi de vitesse
- Déduction de l'évolution de la concentration d'une ou plusieurs espèces en fonction du temps
- comparaison avec les résultats expérimentaux (et ajustement éventuel de paramètres inconnus).

C'est une approche parfois complexe et nécessitant l'emploi de logiciels de simulation.

Pour une réaction avec ordre à un seul réactif (ou à plusieurs réactifs mais dont la loi de vitesse a été simplifiée avec l'une des deux méthodes vues précédemment), on peut écrire :

On cherche à déterminer l'ordre p et la constante de vitesse k .

II. Lois de vitesse

6. Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

a) Méthode différentielle

II. Lois de vitesse

6. Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

b) Méthode intégrale

Il faut mesurer t et $[A](t)$.

On cherche alors une fonction de $[A]$ affine avec t , validée (ou pas) par une régression linéaire.

- Si $[A]$ est une fonction affine de t , alors $p = 0$
car en effet nous avons vu que dans ce cas
- Si $\ln([A])$ est une fonction affine de t , alors $p = 1$
car en effet nous avons vu que dans ce cas
- Si $1/[A]$ est une fonction affine de t , alors $p = 2$
car en effet nous avons vu que dans ce cas

Dans tous les cas, la pente αk donne k connaissant α .

II. Lois de vitesse

6. Détermination expérimentale d'une loi de vitesse

c) Méthode du temps de demi-réaction

On détermine $t_{1/2}$ pour différentes valeurs de $[A]_0$.

- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, alors $p = 0$
car en effet nous avons vu que dans ce cas
- Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, alors $p = 1$
car en effet nous avons vu que dans ce cas
- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $1/[A]_0$, alors $p = 2$
car en effet nous avons vu que dans ce cas

Plus généralement, $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0^{1-p}$ (démontrez-le !).