

Détermination expérimentale de l'ordre global de réaction

L'ordre d'une réaction peut être déterminé à partir :

- de la courbe d'évolution temporelle (méthode longue).
- de la mesure du temps de demi-réaction en fonction de $[A]_0$.

La méthode des pourcentages de réaction consiste à comparer entre les temps au bout desquels différents pourcentages de produits de réaction ont été consommés. On définit ainsi les temps de 1/4 réaction, de 1/2 réaction, de 3/4 de réaction, etc. qu'on désigne par $t_{1/4}$, $t_{1/2}$, $t_{3/4}$

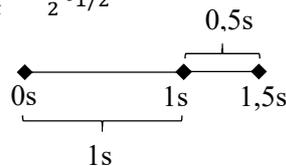
ordre	$[A] = f(t)$	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$\frac{t_{1/2}}{t_{1/4}}$	$\frac{t_{3/4}}{t_{1/2}}$
0	$[A]_t = -\alpha k t + [A]_0$	$\frac{[A]_0}{4\alpha k}$	$\frac{[A]_0}{2\alpha k}$	$\frac{3[A]_0}{4\alpha k}$	2	1,5
1	$\ln[A]_t = -\alpha k t + \ln[A]_0$	$\frac{\ln(\frac{4}{3})}{\alpha k}$	$\frac{\ln 2}{\alpha k}$	$\frac{2\ln 2}{\alpha k}$	2,4	2
2	$\frac{1}{[A]_t} = \alpha k t + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{3\alpha k [A]_0}$	$\frac{1}{\alpha k [A]_0}$	$\frac{3}{\alpha k [A]_0}$	3	3

Démonstration

Pour l'ordre 0 :

$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$ et à la date $t_{3/4}$ il reste 1/4 de réactif A d'où $[A]_{3/4} = \frac{3[A]_0}{4} = -\alpha k t_{3/4} + [A]_0$
 c.a.d $\frac{3[A]_0}{4} = \alpha k t_{3/4}$ donc $t_{3/4} = \frac{3[A]_0}{4\alpha k} = \frac{3}{2} t_{1/2}$

Par exemple si $t_{1/2}=1s$, $t_{3/4}=1,5s$:

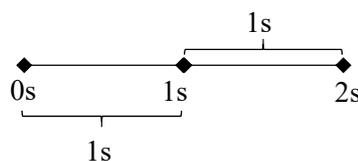


Si on observe qu'il s'écoule un lapse de temps de t_0 à $t_{1/2}$ deux fois plus grand que $t_{1/2}$ à $t_{3/4}$ cette réaction est d'ordre 0.

Pour l'ordre 1 :

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$ et à la date $t_{3/4}$ il reste 1/4 de réactif A d'où $\ln\left(\frac{[A]_0}{4}\right) = -\alpha k t_{3/4} + \ln([A]_0)$
 c.a.d $\ln([A]_0) - \ln(4) = -\alpha k t_{3/4} + \ln([A]_0)$ donc $t_{3/4} = \frac{\ln(4)}{\alpha k} = \frac{2\ln(2)}{\alpha k} = 2t_{1/2}$

Par exemple si $t_{1/2}=1s$, $t_{3/4}=2s$:



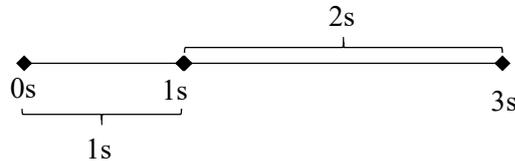
Si on observe qu'il s'écoule un même lapse de temps de t_0 à $t_{1/2}$ que de $t_{1/2}$ à $t_{3/4}$ cette réaction est d'ordre 1.

Pour l'ordre 2 :

$$t_{1/2} = \frac{1}{\alpha k [A]_0} \text{ et à la date } t_{3/4} \text{ il reste } 1/4 \text{ de réactif A d'où } \frac{4}{[A]_0} = \alpha k t_{3/4} + \frac{1}{[A]_0} \text{ c.a.d } \frac{3}{[A]_0} = \alpha k t_{3/4}$$

$$\text{donc } t_{3/4} = \frac{3}{\alpha k [A]_0} = 3t_{1/2}$$

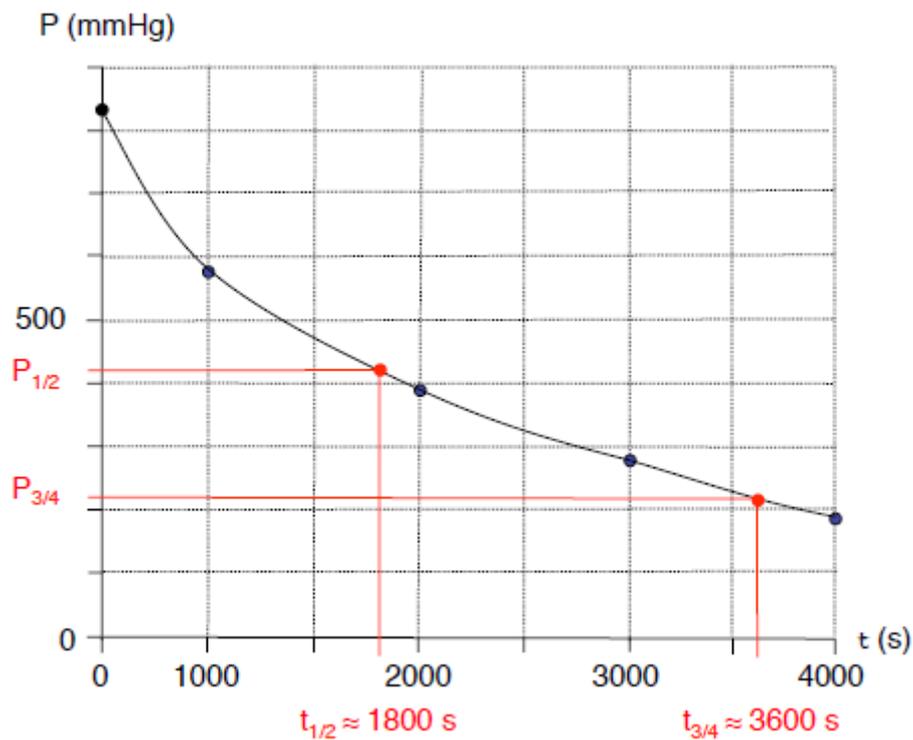
par exemple si $t_{1/2}=1\text{s}$, $t_{3/4}=3\text{s}$:



Si on observe qu'il s'écoule un laps de temps de t_0 à $t_{1/2}$ deux fois plus petit que de $t_{1/2}$ à $t_{3/4}$ cette réaction est d'ordre 2.

Exemple

Pour la réaction $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$ effectuée en phase gaz, à température et volume constants, et dont la cinétique est suivie par variation de la pression partielle P du réactif.



En considérant les valeurs expérimentales, on trouve $t_{1/2} \approx 1800\text{s}$ et $t_{3/4} \approx 3600\text{s}$ donc $t_{3/4} \approx 2t_{1/2}$ ce qui est caractéristique d'une réaction d'ordre 1.