Analyse des cinétiques d'ordre *n*

Loi de vitesse pour la réaction élémentaire $n\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{P}$

$$-\frac{1}{n}\frac{d[A(t)]}{dt} = \frac{d[P(t)]}{dt} = k[A(t)]^n \tag{1}$$

$$-\frac{1}{n}\int_0^t \frac{d[A(t')]}{dt'} = \int_0^t k[A(t')]^n \tag{2}$$

$$\int_0^t \frac{d[A(t')]}{[A(t')]^n} = -nk\int_0^t dt' \tag{3}$$

$$\frac{[A(t')]^{-n+1}}{-n+1}\ \Big|_o^t = -nkt'\ \Big|_o^t \tag{4}$$

$$[A(t)]^{-n+1} - [A(0)]^{-n+1} = n(n-1)k(t-0) \tag{5}$$

Condition initiale $[A(t=0)] = [A_o]$,

$$[A(t)]^{-n+1} - [A_o]^{-n+1} = n(n-1)kt \ \text{ pour } n \geq 2 \tag{6}$$

$$\frac{1}{[A(t)]^{n-1}} = \frac{1}{[A_o]^{n-1}} + n(n-1)kt = \frac{1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t}{[A_o]^{n-1}} \tag{7}$$

$$\left(\frac{[A_o]}{[A(t)]}\right)^{n-1} = 1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t \tag{8}$$

$$[A(t)] = [A_o]\left(1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t\right)^{\frac{1}{1-n}} \tag{9}$$

Maintenant, résoudre pour les produits :

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k[A(t)]^n = k[A_o]^n\left\{\left(1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t\right)^{\frac{1}{1-n}}\right\}^n = k[A_o]^n\left(1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t\right)^{\frac{n}{1-n}} \tag{10}$$

$$\int_0^t d[P(t')] = k[A_o]^n\int_0^t \left(1+n(n-1)k[A_o]^{n-1}t'\right)^{\frac{n}{1-n}}dt' \tag{11}$$

$$\left[P(t')\right]\Big|_0^t = \left(\frac{k\left[A_o\right]^n}{\dfrac{n}{1-n}+1}\right)\left(\frac{1}{n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}}\right)\left(1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}t'\right)^{\frac{n}{1-n}+1}\Big|_0^t \tag{12}$$

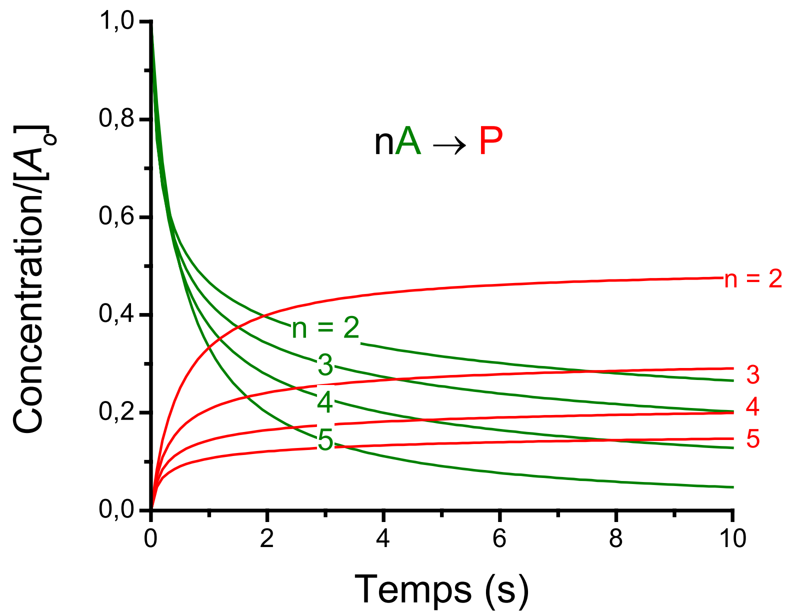
$$\left[P(t)\right]-\left[P(0)\right] = -\left(\frac{\left[A_o\right]}{n}\right)\left\{\left(1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}t\right)^{\frac{n}{1-n}+1}-\left(1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}0\right)^{\frac{n}{1-n}+1}\right\} \tag{13}$$

$$\left[P(t)\right]-\left[P(0)\right] = \left(\frac{\left[A_o\right]}{n}\right)\left\{1-\left(1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}t\right)^{\frac{1}{1-n}+1}\right\} \tag{14}$$

Avec condition initiale $[P(t=0)] = [P_o]$

$$\left[P(t)\right] = \left[P_o\right]+\left(\frac{\left[A_o\right]}{n}\right)\left\{1-\left(1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}t\right)^{\frac{n}{1-n}+1}\right\} \tag{15}$$

Graphiquement, on obtient pour $k = 1$ $L^{(n-1)}$ $mole^{(1-n)}$ s^{-1} et $[A_o] = 1$ mole L^{-1} et $[P_o] = 0$



On trouve par (8) que le temps de demi-vie, $t_{½} \equiv [A(t_{½})]/[A_o] = ½$, est

$$\left(\frac{\left[A_o\right]}{\left[A(t_{½})\right]}\right)^{n-1} = 2^{n-1} = 1+n(n-1)k\left[A_o\right]^{n-1}t_{½} \tag{16}$$

$$t_{½} = \frac{2^{n-1} - 1}{n(n-1)k[A_o]^{n-1}} \tag{17}$$

$$\ln t_{½} = \ln\left(\frac{2^{n-1} - 1}{n(n-1)k}\right) - (n-1)\ln[A_o] \tag{18}$$

Un tracé log-log du temps de demi-vie, $t_{½}$,versus la concentration initiale, $[A_o]$, aura comme pente 1-n.