

# Cinétique des réactions chimiques

## I Outils pour le suivi cinétique d'une réaction

### 1 - Introduction

Cinétique = suivi des  $[A_i](t)$  ou  $n_i(t)$

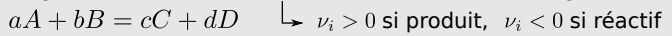
avec quels  
outils ?

### 2 - Facteurs cinétiques

- température,
- concentrations ou pression,
- catalyseur,
- (lumière, solvant...)

## 3 - Outils pour l'étude de la cinétique d'une réaction

### a/ Équation de réaction, nombres stœchiométriques



### b/ Tableau d'avancement

↳ en qté de matière, avancement  $\xi(t)$  (mol)  $n_i(t) = n_0 + \nu_i \xi(t)$   
en concentration, avancement  $x(t)$  (mol/L)

### c/ Vitesse de réaction

$$v_\xi = \frac{d\xi}{dt} \quad v = \frac{dx}{dt}$$

### d/ Vitesse de formation $v_{\text{form}} = \frac{d[P_i]}{dt}$ et de disparition $v_{\text{disp}} = -\frac{d[R_i]}{dt}$

### e/ Lien

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i v_\xi \quad \text{ou} \quad \frac{d[A_i]}{dt} = \nu_i v$$

quelles expressions  
pour  $v(t)$  ?

## II Lois de vitesses

### 1 - Ordre d'une réaction

$$v = k \times \prod_{\text{réactifs}} [R_i]^{p_i} \quad \text{ordre partiel}$$

constante de vitesse

### 2 - Rôle de T : loi d'Arrhénius

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

une réaction admet-elle un ordre ? comment le vérifier ? comment trouver  $p$  ?

## III Méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesse et des ordres $aA + bB + \dots = \dots$

étape 1

### 1 - Simplifier la loi de vitesse

Objectif : ne dépendre en apparence que d'un réactif

a/ Dégénérescence de l'ordre (tous en excès sauf un)

b/ Mélange stœchiométrique

$$\Rightarrow v(t) = k_{\text{app}} [A]^p$$

étape 2 : trouver l'ordre  $p$ . A-t-on une idée ?

non  
↓  
méthodes de détermination

### 2 - Méthode différentielle

Tracé de  $\ln v(t)$  en fonction de  $\ln[A](t)$

Pente = ordre

oui  
↓  
méthodes de confirmation

### 3 - Méthode intégrale

Supposer un ordre, établir l'équation :

$$v = k[A]^p \quad \left| \quad \frac{d[A]}{dt} = -av \quad \Rightarrow \quad -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = v = k[A]^p$$

la résoudre

tracer la solution et vérifier avec les données.

### 4 - Méthode des $t_{1/2}$

Calcul théorique de  $t_{1/2}$  :  $[A](t_{1/2}) = [A]_0/2$   
Étude exp. de  $t_{1/2}$  en fonction de  $[A]_0$

## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- <sub>1</sub> Citer trois facteurs cinétiques.
- <sub>2</sub> Comment est définie la vitesse d'une réaction  $v_\xi$ , en fonction de son avancement  $\xi$  ? Et la vitesse volumique de réaction  $v$  ?
- <sub>3</sub> Comment est définie la vitesse volumique de disparition d'un réactif  $R_i$  (en fonction de  $[R_i]$ ) ? Et celle de formation d'un produit  $P_i$  (en fonction de  $[P_i]$ ) ?
- <sub>4</sub> Quelle est la relation qui lie vitesse de réaction  $v_\xi$ ,  $\frac{dn_i}{dt}$  et nombre stœchiométrique  $\nu_i$  ?

Quelle est la relation qui lie vitesse volumique de réaction  $v$ ,  $\frac{d[A_i]}{dt}$  et nombre stœchiométrique  $\nu_i$  ?

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- <sub>5</sub> Comment peut s'écrire la vitesse volumique de réaction lorsque la réaction admet un ordre ? Nommer les différents paramètres qui interviennent dans cette expression.

►<sub>6</sub> Comment s'écrit la loi d'Arrhenius ?

\_\_\_\_\_ (cours : III)

►<sub>7</sub> En quoi consiste la méthode de dégénérescence de l'ordre, et quel est son objectif ?

►<sub>8</sub> Même question pour la méthode du mélange stœchiométrique.

►<sub>9</sub> Quelle est la définition du temps de demi-réaction ?

## Ce qu'il faut savoir faire

---

\_\_\_\_\_ (cours : I)

►<sub>10</sub> Relier la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit. → **EC1**

\_\_\_\_\_ (cours : III)

►<sub>11</sub> Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. → **EC2**

►<sub>12</sub> Méthode différentielle : l'utiliser pour déterminer un ordre (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi).  
→ **EC2**

►<sub>13</sub> Méthode intégrale : l'utiliser pour confirmer un ordre. On se restreint à la démonstration de la loi  $[A](t)$  pour les ordres 0, 1 et 2 (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi). → **EC3, 4, 5**

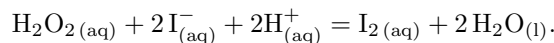
►<sub>14</sub> Méthode des temps de demi-réaction : l'utiliser pour déterminer un ordre. En particulier savoir établir l'expression du temps de demi-réaction pour un ordre 0, 1 ou 2 (en se ramenant à un seul réactif intervenant dans la loi). → **EC6**

## Exercices de cours

---

### Exercice C1 – Définir les vitesses permettant une étude cinétique, les relier à la vitesse de réaction

On considère la réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



Initialement,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = c_0$ ,  $[\text{I}^-] = c'_0$ , les ions  $\text{H}^+$  sont en excès, et il n'y a pas de produits.

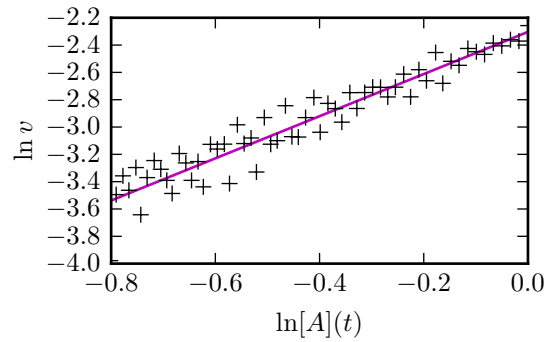
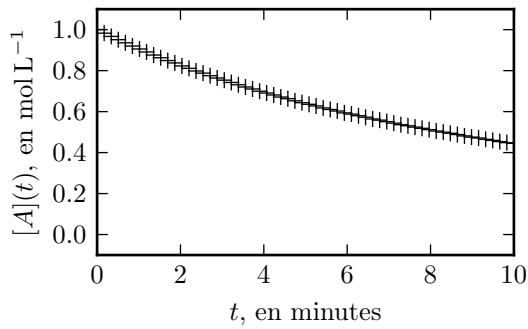
- 1 - Écrire un tableau d'avancement en concentration. Puis définir la vitesse de réaction, et la vitesse volumique de réaction en fonction de l'avancement.
- 2 - Comment est définie la vitesse de formation du diiode  $\text{I}_2$  ? Et celle de disparition de l'ion iodure  $\text{I}^-$  ? (en fonction des concentrations respectives)
- 3 - Exprimer  $\frac{d[\text{I}_2]}{dt}$  et  $\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$  en fonction de la vitesse volumique de réaction.
- 4 - En déduire l'expression de la vitesse de formation du diiode et celle de disparition de l'ion iodure en fonction de la vitesse volumique de réaction.

### Exercice C2 – Déterminer un ordre avec la méthode différentielle

On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration  $[A](t)$  en un réactif  $A$ . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de  $A$  est noté  $a$ .

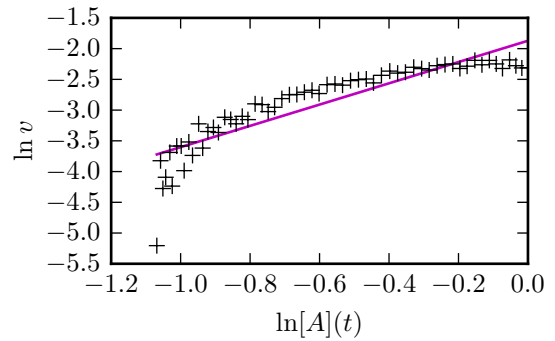
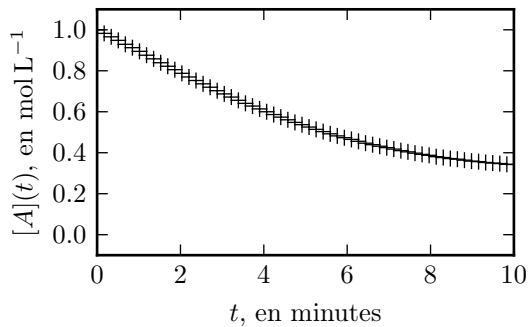
- 1 - On suppose dans la suite que la réaction admet un ordre, et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration  $[A](t)$ .  
Citer une méthode permettant de faire ceci.
- 2 - On dispose d'un enregistrement de la concentration  $[A]$  à divers instants  $t$  (graphe à gauche ci-dessous). Proposer une méthode permettant d'en déduire la vitesse de réaction  $v(t)$  à ces mêmes instants.
- 3 - Justifier pourquoi le tracé de  $\ln v$  en fonction de  $[A]$  doit donner une droite.
- 4 - En exploitant les deux graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse "la réaction admet un ordre", et le cas échéant donner la valeur de cet ordre.

Réaction 1 : la droite a pour équation  $y = 1,72t - 1,88$ .



5 - Reprendre la dernière question pour la réaction 2 ci-dessous.

Réaction 2 : la droite a pour équation  $y = 1,54t - 2,30$ .



### Exercice C3 – Confirmer un ordre 0 par méthode intégrale

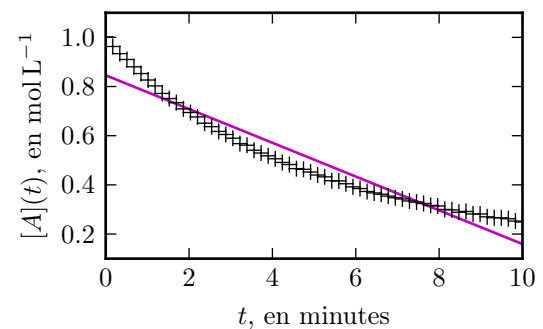
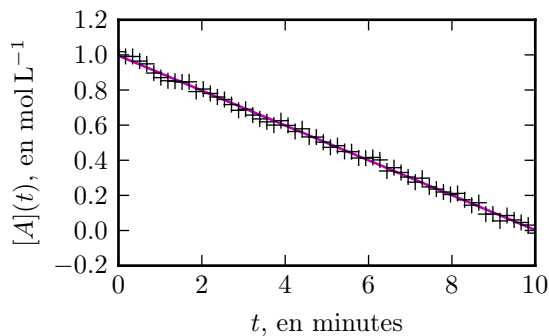
On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration  $[A](t)$  en un réactif  $A$ . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de  $A$  est noté  $a$ .

On suppose que la réaction admet un ordre partiel  $p = 0$  en  $A$ , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration  $[A]$ .

- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec  $p = 0$  pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur  $[A](t)$ .
- 3 - Résoudre cette équation. On notera  $c_0 = [A](t = 0)$ .
- 4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :

Réaction 2 :



### Exercice C4 – Confirmer un ordre 1 par méthode intégrale

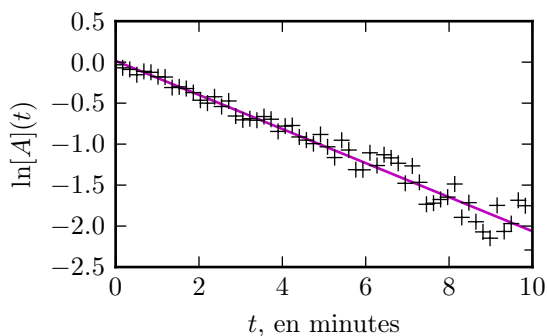
On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration  $[A](t)$  en un réactif  $A$ . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de  $A$  est noté  $a$ .

On suppose que la réaction admet un ordre partiel  $p = 1$  en  $A$ , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration  $[A]$ .

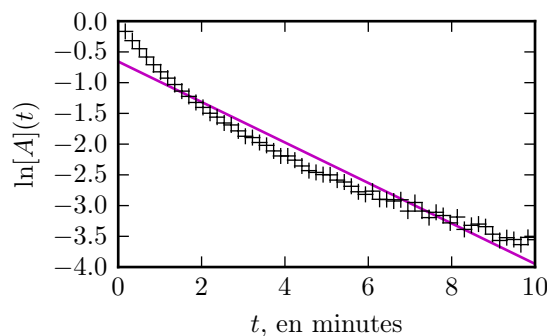
- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec  $p = 1$  pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur  $[A](t)$ .
- 3 - Résoudre cette équation. On notera  $c_0 = [A](t = 0)$ .

4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



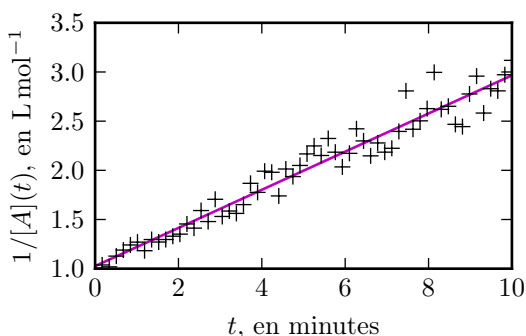
### Exercice C5 – Confirmer un ordre 2 par méthode intégrale

On étudie une réaction pour laquelle on suit la concentration  $[A](t)$  en un réactif  $A$ . Dans l'équation bilan, le coefficient stœchiométrique de  $A$  est noté  $a$ .

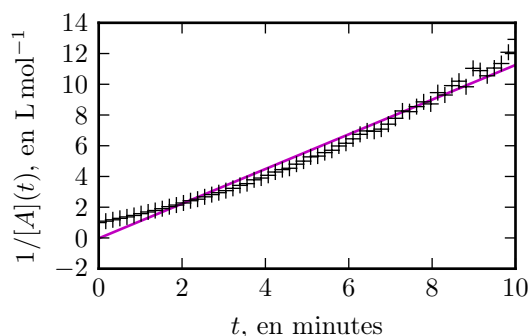
On suppose que la réaction admet un ordre partiel  $p = 2$  en  $A$ , et qu'on s'est ramené à une loi de vitesse ne dépendant en apparence plus que de la concentration  $[A]$ .

- 1 - Traduire l'hypothèse "la réaction admet un ordre" avec  $p = 2$  pour obtenir une expression de la vitesse volumique.
- 2 - En déduire une équation différentielle portant sur  $[A](t)$ .
- 3 - Résoudre cette équation. On notera  $c_0 = [A](t = 0)$ .
- 4 - On étudie les données issues de deux expériences pour deux réactions. En exploitant les graphiques ci-dessous, conclure sur l'hypothèse effectuée.

Réaction 1 :



Réaction 2 :



### Exercice C6 – Temps de demi-réaction

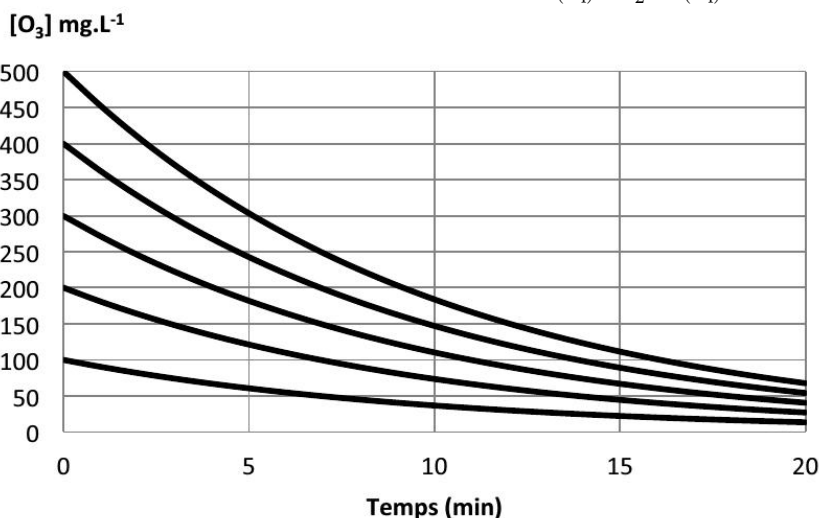
On étudie, sous certaines conditions, la cinétique de la dégradation de l'ozone selon l'équation bilan  $O_3(aq) = \frac{3}{2}O_2(aq)$ .

On suppose que cette réaction est d'ordre 1 en son unique réactif. On admet alors (voir EC 4) que ceci implique une évolution

$$[O_3](t) = c_0 \exp\{-kt\}$$

avec  $c_0$  la concentration initiale.

- 1 - Établir l'expression du temps de demi-réaction.
- 2 - Le graphique ci-dessous montre la concentration en ozone mesurée au cours du temps. Faire apparaître par construction les temps de demi-réaction. Conclure.



# I – Outils pour le suivi cinétique d'une réaction

## 1 – Introduction et cadre d'étude

### Objet du chapitre

“Cinétique” est un adjectif signifiant “qui se rapporte au mouvement”.

⇒ La cinétique chimique est l'étude de l'évolution, au cours du temps, d'un système physico-chimique.

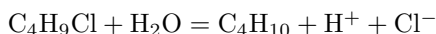
⇒ Il s'agit d'étudier et de prédire l'évolution des concentrations des réactifs et des produits au cours du temps, jusqu'à ce que le système ait atteint un état d'équilibre final.

Le temps pris par une réaction pour s'effectuer est primordial dans bien des domaines : industriellement (vitesses des réactions de synthèse des polymères, des plastiques, des engrais, des produits chimiques en général, de la purification des métaux...), dans le domaine médical (temps d'action d'un médicament...), pour des réactions comme la rouille des métaux (plus ou moins lentes selon les conditions) ou la combustion des carburants (doivent être rapides), etc.

Hypothèses pour tout ce chapitre :

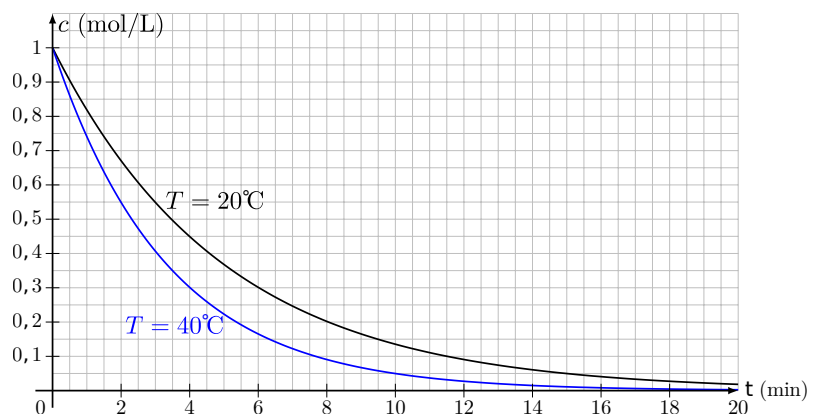
- Le milieu est **homogène** (une seule phase, liquide ou gazeuse). Ceci implique un bon mélange.
- Le milieu est **thermostaté** (sa température ne varie pas).
- Le réacteur (c'est-à-dire l'enceinte où la réaction a lieu) est **fermé** (pas d'échange de matière avec le milieu extérieur).
- Le volume est la plupart du temps constant.

**Exemple :** Ci contre on étudie la réaction d'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle :



et on mesure au cours du temps la concentration  $c(t) = [\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}]$ .

Initialement,  $c(0) = 1 \text{ mol/L}$ . L'expérience est répétée à deux températures différentes.



## 2 – Facteurs cinétiques

### Facteur cinétique

Il s'agit de grandeurs ou de conditions qui ont une influence sur la vitesse d'une réaction.

- ▶ La température.
- ▶ Les concentrations (ou les pressions en phase gazeuse).
- ▶ La présence de catalyseurs : il s'agit d'espèces chimiques qui, *sans apparaître dans l'équation bilan*, permettent d'augmenter la vitesse de réaction.
- ▶ Autres facteurs : la présence de lumière peut parfois avoir une influence, tout comme le choix du solvant.

Dans la plupart des cas, la vitesse volumique de réaction augmente lorsqu'on augmente la concentration des réactifs, et augmente lorsqu'on augmente la température.

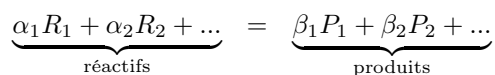
Typiquement, une augmentation de  $10^\circ\text{C}$  de la température permet de multiplier la vitesse de réaction d'un facteur 1,5 à 4. Ceci est exploité par exemple :

- En synthèse industrielle pour accélérer la production (cependant trop chauffer impose des contraintes mécaniques, et déplace parfois l'équilibre dans le sens non voulu, cf cours de PT).
- En cuisine : plus la température est élevée (cocotte-minute par exemple) plus le temps de cuisson est court.
- Pour conserver les aliments : la congélation ralentit les réactions de dégradation des aliments.

### 3 – Outils pour l'étude de la cinétique d'une réaction

#### a/ Équation de réaction, nombres stœchiométriques

Une transformation chimique est modélisée par une **équation de réaction**, ou **équation bilan**, du type



- Les  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  sont les coefficients stœchiométriques.
- On peut aussi écrire l'équation sous la forme

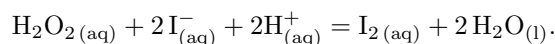
$$0 = -\alpha_1 R_1 - \alpha_2 R_2 - \dots + \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$$

Ou de façon encore plus abstraite

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Alors les  $\nu_i$  sont les **nombres stœchiométriques** : positif pour un produit, négatif pour un réactif.

Exemple de la décomposition de l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :



↪<sub>1</sub> Écrire le nombre stœchiométrique  $\nu_i$  de chaque constituant intervenant dans cette réaction.

#### b/ Tableau d'avancement, avancement

Les quantités de matière évoluent dans le temps (les réactifs sont consommés, les produits sont créés). Pour savoir comment il faut écrire un **tableau d'avancement** :

↪<sub>2</sub> Écrire le tableau d'avancement en quantité de matière correspondant à l'équation bilan précédente. ↪<sub>3</sub> Écrire le tableau d'avancement en concentration correspondant à l'équation bilan précédente.

► La grandeur  $\xi$  est l'**avancement** de la réaction. Unité SI : mol.

On parle alors de tableau d'avancement en quantité de matière.

**Attention** : un avancement n'est défini que pour une équation bilan donnée. En effet, si on multiplie tous les coefficients stœchiométriques de l'équation par 2, on peut à nouveau dresser un tableau d'avancement, et la grandeur  $\xi$  qui y intervient ne sera pas la même que précédemment.

- On utilise aussi l'avancement volumique  $x = \frac{\xi}{V}$ , avec  $V$  le volume du milieu réactionnel.

On parle alors de tableau d'avancement en concentration.

#### Propriétés

Soit  $n_i(t)$  la quantité de matière d'un réactif ou d'un produit.

Le tableau d'avancement en quantité de matière montre qu'on a la relation :

En divisant par le volume on obtient aussi :

(rappel :  $\nu_i < 0$  si réactif,  $\nu_i > 0$  si produit)

### c/ Vitesse de réaction, vitesse volumique de réaction

#### Définitions

► La vitesse de réaction est Unité SI :

► La vitesse volumique de réaction est Unité SI :

### d/ Vitesses de formation et de disparition

Les vitesses de réaction  $v_\xi$  ou  $v$  ne sont pas directement mesurables. Ce que l'on peut mesurer, c'est l'évolution au cours du temps des concentrations (ou des pressions en phase gaz) des réactifs et des produits.

#### Définitions

► Pour un réactif  $R_i$ , on s'intéresse à sa **vitesse de disparition** :

► Pour un produit  $P_i$ , on s'intéresse à sa **vitesse de formation** :

Noter que ces définitions ne dépendent pas de la stœchiométrie de l'équation bilan choisie.

↪<sub>4</sub> Quel est le signe de  $v_{\text{disp}}$  ? Comprendre alors pourquoi cette vitesse est définie avec un signe moins. D'autre part, quel est le signe de  $v_{\text{form}}$  ?

### e/ Lien entre vitesses de formation ou disparition et vitesse de réaction

#### Propriétés

On a les deux relations suivantes, à connaître, pour le constituant  $A_i$  (réactif ou produit) :

↪<sub>5</sub> En partant de la relation  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$ , démontrer les relations précédentes.

↪<sub>6</sub> Application avec l'EC1.

↪<sub>7</sub> Mesure graphique d'une vitesse : en exploitant la courbe  $T = 40^\circ\text{C}$  du I.1, déterminer la valeur de  $\frac{dc}{dt}$  à  $t = 2 \text{ min}$ , puis en déduire la valeur de la vitesse volumique  $v$  de la réaction à cette date.

## II – Lois de vitesse : des expressions pour $v(t)$

Une loi de vitesse est une expression qui donne  $v(t)$  en fonction des facteurs cinétiques : les concentrations, la température, etc.

### 1 – Ordre d'une réaction

#### Définitions

On dit qu'une réaction admet un ordre lorsque la vitesse volumique de réaction s'écrit sous la forme suivante :

- ▶  $k$  est la constante de vitesse de la réaction. Unité : dépend des cas, à retrouver à chaque fois.
- ▶  $p_i$  est l'ordre partiel par rapport au réactif  $i$ .
- ▶  $\sum_i p_i$  est l'ordre global.

**Remarque :** Les ordres partiels n'ont en général rien à voir avec les coefficients stœchiométriques. Toutes les réactions n'admettent pas un ordre. Certaines admettent un ordre seulement aux temps très courts.

**Exemples :**

- ▶  $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$  a pour loi de vitesse

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$$

↪<sub>8</sub> Cette relation admet-elle un ordre ? Quel est l'ordre partiel pour chaque réactif ? L'ordre global ?

- ▶  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$  (en phase gazeuse) admet un ordre ; l'ordre partiel pour le dichlore est de 1, celui pour le monoxyde de carbone est de 3/2.

↪<sub>9</sub> Écrire l'expression de la vitesse volumique de réaction.



►  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$  a pour loi de vitesse

$$v = k \frac{[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

→<sub>10</sub> Cette réaction admet-elle un ordre ?

Dans le dernier exemple, la réaction admet un ordre à  $t = 0$ , puisqu'à l'instant initial  $[\text{HBr}] = 0$  et la loi de vitesse est alors  $v = k[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}$ . On dit alors que la réaction admet un **ordre initial**.

## 2 – Rôle de la température : loi d'Arrhénius

La constante de vitesse  $k$  dépend de la température. Une loi approchée rendant compte de ceci est la suivante.

### Loi d'Arrhénius

avec

- $E_a$  l'énergie d'activation. Unité SI : J/mol.
- $A$  le facteur de fréquence. Unité SI : la même que celle de  $k$ .
- $R$  la constante des gaz parfaits,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- $T$  la température. Unité SI : kelvin.

→<sub>11</sub> Dans l'immense majorité des cas, l'énergie d'activation est positive. D'après la loi d'Arrhénius, comment varie la vitesse de réaction si la température augmente ?

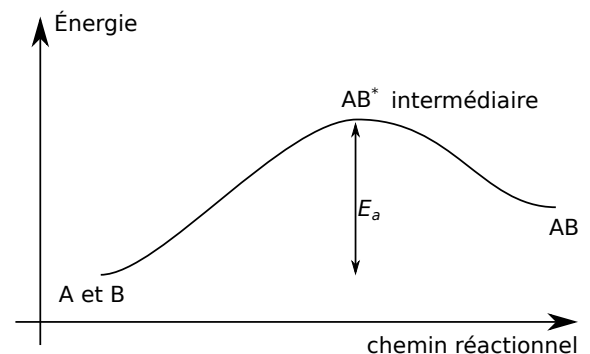
**Remarque :** Cette loi est une loi empirique, c'est-à-dire qu'elle résume des observations expérimentales. Il est toutefois possible de lui donner une interprétation microscopique :

- Une réaction entre deux constituants  $A$  et  $B$  a lieu lorsqu'ils entrent en collision. Ils peuvent alors former le produit  $AB$ .
- Lorsque ceci a lieu,  $A$  et  $B$  ne forment pas directement le produit  $AB$ , mais forment d'abord un *intermédiaire réactionnel*  $AB^*$ , avant de finir par former  $AB$ .

Or l'énergie nécessaire pour former cet intermédiaire est en général importante : ainsi avant la collision  $A$  et  $B$  doivent posséder une énergie cinétique suffisante, afin de pouvoir franchir la barrière de potentiel liée à la formation de l'intermédiaire. C'est ce qui est illustré sur la figure ci-contre.

- Ainsi l'énergie d'activation  $E_a$  peut être vue comme la hauteur énergétique de la barrière de potentiel à franchir. Étant donnée la distribution des vitesses des molécules, qui dépend de  $T$ , cette probabilité est proportionnelle à  $\exp\{-E_a/RT\}$ .

Quant au préfacteur  $A$ , il rend compte de la probabilité que la collision ait lieu sous le bon angle (ce n'est pas toujours le cas avec des molécules de géométrie donnée).



## III – Méthodes de détermination expérimentale des lois de vitesse et des ordres

### 1 – Simplifier la loi de vitesse

La loi de vitesse peut dépendre des concentrations de plusieurs réactifs : il faut la simplifier pour qu'elle n'en dépende plus que d'un seul.

Deux méthodes.

## a/ Méthode de la dégénérescence de l'ordre

Cette méthode consiste à mettre en large excès tous les réactifs sauf un. Ainsi seul la concentration de ce dernier variera significativement, et toutes les autres resteront approximativement constantes.

**Exemple :** On considère la réaction  $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ , dont on suppose qu'elle admet un ordre :  $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^p [\text{I}^-]^q$ . Initialement on fait en sorte que  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 \gg [\text{I}^-]_0$ .

→<sub>12</sub> Sous cette hypothèse, comment se simplifie la loi de vitesse ? On fera apparaître une **constante de vitesse apparente**  $k_{\text{app}}$ .

Conclusion : cette méthode permet d'étudier l'ordre partiel d'un réactif à la fois (de celui qui n'est pas en excès).

## b/ Méthode des proportions stœchiométriques

Cette méthode consiste à introduire initialement les réactifs en proportions stœchiométriques. Leurs concentrations restent alors en proportions stœchiométriques tout au long de la réaction.

### Rappel : proportions stœchiométriques

Considérons la réaction  $aA + bB = C$ .

Introduire les réactifs  $A$  et  $B$  en proportions stœchiométriques signifie que initialement,  $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$ .

Si on note  $c_0 = \frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$ , on voit qu'on peut écrire  $[A]_0 = a c_0$  et  $[B]_0 = b c_0$ .

Les concentrations à l'instant  $t$  valent

$$[A](t) = [A]_0 - ax(t) = ac_0 - ax(t) \quad \text{et} \quad [B](t) = [B]_0 - bx(t) = bc_0 - bx(t),$$

et on constate donc que

$$\forall t, \frac{[A](t)}{a} = \frac{[B](t)}{b} = c_0 - x(t).$$

Ainsi, si les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques, alors ils le restent tout au long de la réaction.

**Exemple :** On considère la réaction  $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ , dont on suppose qu'elle admet un ordre :  $v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^p [\text{I}^-]^q$ . Initialement on fait en sorte que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{I}^-$  soient en proportions stœchiométriques.

→<sub>13</sub> Comment ce traduit cette hypothèse à l'instant initial ? Qu'implique-t-elle à un instant  $t$  quelconque ? Comment ceci permet-il de simplifier la loi de vitesse ? On fera apparaître une **constante de vitesse apparente**  $k_{\text{app}}$ .

Conclusion : cette méthode permet d'étudier l'ordre global de la réaction.

## 2 – Déterminer un ordre avec la méthode différentielle

## 3 – Confirmer un ordre par la méthode intégrale

## 4 – Étude des temps de demi-réaction

## 5 – Bilan

Voir le plan schématique en page 1.