

Cinétique  
chimique

# Facteurs cinétiques

Chapitre 1

*Au laboratoire, dans l'industrie, dans la vie des tous les jours..., la cinétique des réactions est fondamentale.*

*Une réaction ne doit en effet aller ni trop lentement (perte de temps pour l'industriel ou le laborantin !) ni trop vite (risque d'explosion, de réaction non souhaitée...)*

*Il faut aussi savoir ralentir une réaction que l'on souhaite éviter (corrosion, réaction parasite, ternissement, jaunissement du papier, conservation des aliments...).*

*Quelle température ? quelles concentrations ? quels catalyseurs utiliser ? sont des questions qui se posent dans l'élaboration de tout procédé industriel.*

*De plus, les propriétés cinétiques d'une réaction sont liées à la façon dont elle se déroule au niveau microscopique. Une étude cinétique est donc une source très précieuse d'informations nous permettant d'accéder à la compréhension du monde microscopique.*

On rappelle que les **critères thermodynamiques d'évolution** des systèmes vus dans la partie « transformations, approche thermodynamique » ne permettent que d'accéder au sens d'évolution spontané (et à l'état final théorique « à durée infinie »).

**Ils ne donnent AUCUNE information sur la cinétique de la transformation, sur la durée nécessaire pour atteindre cet état final...**

Certaines réactions, bien qu'étant dans un état où  $Q \ll K^\circ$ , sont complètement bloqués cinétiquement, d'autres sont très lentes, d'autres quasi-instantanées... et ceci souvent **sans rapport avec la valeur de  $K^\circ$** .

Il faut donc développer des outils supplémentaires pour l'étude de la cinétique chimique, c'est l'objet de cette partie du cours.

### **Les limitations**

*Les facteurs influant sur la cinétique d'une réaction sont nombreux, complexes...  
Pour étudier ces influences, il ne faut pas faire varier trop de paramètres à la fois !*

Dans ce chapitre, on se placera sauf exception dans le cadre suivant :

- système fermé
- système homogène et phase uniforme (par exemple une solution aqueuse agitée, ou bien un mélange de gaz) ;
- transformation isotherme ( $T = Cte$ ) = réacteur thermostaté ;
- transformation isochore ( $V = Cte$ ) ;
- transformation modélisée par une réaction chimique unique.

## **I - La vitesse d'une réaction chimique**

Dans ce paragraphe, on va se poser deux questions fondamentales :

1) qu'est-ce que la vitesse ? comment on la mesure ?

**Quelle est la définition de la vitesse ?**

2) de quoi dépend cette vitesse ? quels facteurs peuvent l'augmenter ou la diminuer ? selon quelles lois ?

À quelles **lois** la vitesse obéit-elle ?

*Faire l'analogie avec la vitesse d'une voiture...*

### **I.1 Obtention expérimentale des courbes cinétiques et définition des vitesses**

*Pour mesurer si une réaction va « vite » ou pas, il faut pouvoir mesurer les concentrations des réactants (réactifs ou produits) à différents instants, pour savoir si elles changent « vite » ou pas !*

**a) Mise en œuvre du suivi expérimental d'une réaction, tracé des courbes cinétiques**

**Document 1** : méthodes expérimentales pour suivre une réaction

Exemple du document 1, remplissage du tableau de valeurs et tracé des courbes cinétiques

On constate que, a priori, les concentrations et donc les courbes cinétiques sont toutes différentes pour les différents réactants... mais elles sont toutes reliées par l'intermédiaire de l'avancement

Un cas particulier : le réactif  $\text{Fe}^{2+}$

Que constate-t-on sur l'évolution de la concentration de ce réactif ?

Une première remarque très importante est à noter :

Un constituant introduit en **très large excès** a une concentration quasi constante durant toute l'expérience.

Conséquence : ne jamais faire le suivi cinétique de la concentration d'un tel constituant... on aurait l'impression que rien ne se passe !!!

**b) Vitesse volumique de formation et de consommation d'un réactant**

À partir d'une courbe cinétique, on va définir les vitesses de formation et de consommation (limite du taux d'accroissement... comme la vitesse cinématique !).

**RAPPEL : système FERMÉ et  $V=Cte$ .**

Produits : pente positive (concentration croissante)

Pour un produit  $A_i$ , on définit en un instant donné  $t_1$  sa **vitesse de formation** (ou *vitesse d'apparition*) par :



**Expérimentalement, on la déduit de la courbe cinétique en déterminant le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t_1$ .**

*On peut tout de suite remarquer que c'est une méthode souvent imprécise, fortement tributaire de la qualité des données expérimentales (nombre de points et incertitude)*

Proposer une méthode pour réaliser cela par voie numérique (*détermination d'une valeur approchée du nombre dérivé d'une fonction non connue explicitement en un point*) :

Réactifs : pente négative (concentration décroissante)

Rien n'empêche d'appliquer la définition de  $v_f$  précédente à un réactif... mais dans ce cas on trouve que  $v_f$  est négatif, puisque la concentration d'un réactif est décroissante.

Pour un réactif  $A_i$ , on préfère utiliser sa **vitesse de consommation** (ou *vitesse de disparition*), définie par :



Unité usuelle de  $v_f$  ou  $v_c$ , selon ces définitions :  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

*Remarques (écart aux limitations...) :*

- **Ces définitions sont aussi valables s'il y a plusieurs réactions.** C'est une constatation qu'il « se passe quelque chose », mais on n'a pas besoin d'avoir trouvé la ou les réactions pour définir  $v_f(A_i)$  et  $v_c(A_i)$  !

- Si le volume  $V$  n'est pas constant, la définition correcte est :

$$v_f(A_i) = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Par conséquent, la définition  $v_f(A_i) = \frac{d[A_i]}{dt}$  qu'on a donnée précédemment n'est valable que si  $V = Cte$ .

- Parfois, on s'intéresse à des vitesses en  $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ , il s'agit dans ce cas du terme  $\frac{dn_i}{dt}$  uniquement.

## c) vitesse de réaction

Vitesses de formation et de consommation mesurées par la méthode des tangentes (ou du « nombre dérivé ») :

	$v_c(\text{Hg}^{2+})$	$v_f(\text{Hg}_2^{2+})$	$v_f(\text{Fe}^{3+})$
$t = 0$	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$8,3 \cdot 10^{-9}$
$t = 0,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$
$t = 1,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$
$t = 1,5 \cdot 10^5 \text{ s}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$t = 2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$t = 1 \text{ mois}$	0	0	0

Vitesses en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Que constate-t-on en comparant les valeurs reportées dans ces colonnes ?

Pour éviter d'avoir des vitesses différentes suivant le réactant que l'on a choisi de suivre, on va définir la vitesse **de la réaction**.

Pour cela, rappeler la formule du bilan de matière à un instant  $t$  **pour une réaction unique** (bilan en concentrations en milieu homogène de volume constant) :

$$[A_i]_t =$$

Dérivée cette expression par rapport au temps... et en déduire que toutes les vitesses de formation sont proportionnelles à  $v_i$ .

C'est donc  $\frac{dx}{dt}$  qu'on va choisir comme définition de la vitesse de la réaction. On obtient ainsi une définition qui n'est pas liée à une espèce en particulier.

**Définition de la vitesse d'une réaction dans un système à volume constant :**

- à partir de l'avancement :

$$v =$$

- à partir d'un constituant  $A_i$  particulier, dont on a choisi de suivre la concentration sur une courbe cinétique :

$$v =$$

Unité :

**Attention : on rappelle que cette dernière définition n'est valable que si la réaction étudiée est la seule responsable de la variation de la concentration du constituant  $A_i$ .**

## I.2 Facteurs cinétiques ; loi de vitesse

On appelle **facteur cinétique** tout paramètre qui influe sur la vitesse d'une réaction chimique.

On peut citer :

- La concentration des réactants (réactifs et, parfois, produits) : voir paragraphe III
- La température (voir paragraphe II)
- La présence d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation bilan de la réaction et **sans modifier l'état final du système.**

- L'éclairement, pour les réactions photochimiques
- La surface de contact lorsqu'il y a un solide (plus rapide avec une poudre qu'avec un morceau...) : concerne le cas des systèmes hétérogènes
- La nature du solvant

Dans les paragraphes suivants on va développer l'influence quantitative (lois de vitesse) des paramètres température (II) et **concentration** (III) : recherche de **lois explicites**.

## À propos de la concentration

Une étude peut être conduite sur de nombreuses réactions pour tenter d'en dégager la loi de vitesse en concentrations. Plusieurs résultats ont été rassemblés dans le tableau du **document 2**.

- La première conclusion qui s'impose lors de l'observation des résultats est la suivante :

La loi de vitesse est de nature expérimentale et ne peut pas être prédite par l'écriture de l'équation de la réaction.

- Une observation attentive des lois de vitesse permet de classer les réactions en deux types cinétiques :

A) Les réactions 1 à 7 ne dépendent que de la concentration des réactifs et ont une loi de vitesse simple : la vitesse de la réaction est proportionnelle au produit des concentrations des réactifs élevées **chacune à une puissance positive**.

**On dit que de telles réactions admettent un ordre.**

Elles suivent la loi de vitesse :

Loi de vitesse d'une réaction avec ordre :

L'**ordre global**  $\alpha$  de la réaction est la somme des puissances  $\alpha = \sum_{\text{réactifs } i} \alpha_i$ , chaque puissance  $\alpha_i$  étant appelée l'**ordre partiel** associé au réactif  $A_i$  correspondant.



Les ordres sont des nombres rationnels **positifs**. Les ordres les plus fréquents sont 0, 1 et 2, parfois  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ... mais plus rarement.

$k$  est une grandeur **indépendante des concentrations et est appelée à ce titre la constante cinétique** (ou la *constante de vitesse*) de la réaction

À noter que  $k$  est fortement dépendante de la température (ce point sera traité dans le paragraphe II...) mais aussi de tous les autres facteurs cinétiques hormis les concentrations !

**Attention à la notation  $k$  minuscule, alors que  $K$  majuscule est réservé aux constantes d'équilibres, deux notions qui n'ont strictement rien à voir !**

Quelle est l'unité de la constante cinétique  $k$  ?

Remarque : Dans certains cas, la concentration d'un catalyseur, voire celle des produits, peut également entrer dans l'expression de la loi de vitesse, toujours sous forme de monôme. On parle également de réaction avec ordre dans un tel cas.

Par exemple, une réaction ayant une loi de vitesse :

$v = k[R_1][R_2]^2[C]^{\frac{1}{2}}[P_1]^{\frac{3}{2}}$ ... où  $R_1$  et  $R_2$  sont des réactifs, C un catalyseur et  $P_1$  un produit, est une réaction avec ordre.

B) Les réactions 8 et 9 obéissent à une loi de vitesse différente. Dans 8, la concentration des produits intervient dans la loi, mais avec une puissance négative. Dans 9, l'expression n'est pas un monôme.

Toute réaction dont la loi de vitesse ne peut pas s'écrire comme celle d'une réaction avec ordre est appelée **réaction sans ordre**.

*Rappel : le fait qu'une réaction admette un ordre ou non, de même que l'expression de la loi de vitesse, sont a priori déterminées par des études expérimentales (on va voir comment on procède au paragraphe III).*

La **raison** pour laquelle une réaction suit telle ou telle loi de vitesse est étroitement liée à son **mécanisme réactionnel** (voir chapitre 2).

## ***II - Le facteur cinétique température : loi d'Arrhenius***

---

*Résultats expérimentaux : on prend l'exemple de l'exercice 1*

Svante August Arrhenius – savant suédois, prix Nobel de chimie 1903 "in recognition of the extraordinary services he has rendered to the advancement of chemistry by his electrolytic theory of dissociation" – a établi (en 1889), à partir de résultats tirés d'un très grand nombre de réactions chimiques, que la plupart des réactions chimiques avec ordre vérifiaient la loi empirique :

Loi d'Arrhenius :

La loi d'Arrhenius est une loi fondamentale de la chimie, au carrefour de la cinétique et de la thermodynamique statistique...

**Comment fait-on pour déterminer les paramètres expérimentaux  $\mathcal{A}$  et  $E_a$  ?**  
*(application à l'exercice 1)*

Ordre de grandeur :

*Prenons l'exemple d'une réaction au voisinage de la température ambiante, où les vitesses sont doublées pour chaque élévation de température de dix degrés.*

Ceci permet d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie d'activation d'une telle réaction :

$$\text{Si } T_1 = 300 \text{ K et } T_2 = 290 \text{ K, } \frac{k_1}{k_2} = 2 = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right),$$

soit  $E_a = \frac{R \ln 2}{10} T_1 T_2 \approx 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  : on retiendra cet ordre de grandeur usuel pour les énergies d'activation d'un grand nombre de réactions.

### ***III - Le facteur cinétique concentration : détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction chimique et de la constante cinétique***

---

Objectif de cette partie : comment déterminer **par l'expérience** la loi de vitesse **en concentration** de la réaction, c'est-à-dire si la réaction admet un ordre ou non, quel est cet ordre et quelle est la constante cinétique ?

Rappeler la loi de vitesse en concentrations pour une réaction avec ordre faisant intervenir les concentrations des réactifs :

Les objectifs sont donc :

*Très important* : on veut étudier l'influence des concentrations, trouver les ordres et **la constante** de vitesse. Il faut donc que celle-ci soit bien une constante !!!

Pour fixer la constante de vitesse, il faut notamment fixer tous les autres facteurs cinétiques pendant notre suivi expérimental, et en particulier *la température*.

**On réalise les suivis cinétiques en milieu thermostaté** : voir la mise en œuvre du dispositif du **becher thermostaté** en TP.

*On rappelle les autres limitations qu'on a fixées : réaction UNIQUE, réacteur FERMÉ, volume CONSTANT, milieu HOMOGENE et UNIFORME.*

### III.1 Deux situations initiales particulières

#### Cas le plus simple : la réaction de décomposition

Il arrive que certaines réactions n'aient qu'un seul réactif A, c'est-à-dire que l'équation s'écrive :

On l'appelle une réaction de désintégration (surtout dans le domaine des transformations nucléaires, par exemple une désintégration radioactive), ou plus généralement, en chimie, une **réaction de décomposition de A**.

Remarque : on choisit de préférence un nombre stœchiométrique 1 devant A quand on écrit ce genre de réactions. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est obtenue à partir de la courbe cinétique de A par :

Si cette décomposition a un ordre, alors la vitesse s'écrit :

Conclusion : dans ce cas, il y a une seule concentration d'influence dans la loi de vitesse, celle de A.

L'objectif du suivi cinétique est donc de déterminer :

#### Cas général : une réaction a plusieurs réactifs !

Équation d'une réaction avec deux réactifs :

L'objectif est alors :

Équation d'une réaction avec trois réactifs :

L'objectif est alors :

### a) Dégénérescence de l'ordre (ou méthode d'Ostwald)

But : maintenir une concentration constante pour qu'une seule varie !

Comment faire ? On pourrait ajouter l'un des réactifs pour compenser sa consommation mais on ne peut pas dans le cadre de la cinétique en **système fermé** ! (en plus, c'est techniquement difficile !)

*Revoir la remarque sur l'espèce en très large excès dans le paragraphe 1.1 :*

Exemple avec deux réactifs A et B :

Par exemple, si  $[B]_0 \gg [A]_0$  alors  $x$  limité par  $[A]_0$  sera toujours  $\ll [B]_0$

On peut donc faire l'approximation pour tout instant  $t$  :  $[B]_t \approx$

Montrer alors que l'équation de vitesse prend une expression simplifiée :

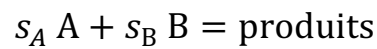
Conclusion :

**L'expérience donnera seulement l'ordre global apparent, c'est-à-dire l'ordre partiel par rapport au réactif limitant, en large défaut.**

La réaction se comporte alors ...

## b) Réactifs introduits en proportions stœchiométriques

Soit une réaction d'équation :



Rappeler ce que signifie que les réactifs sont apportés en proportions stœchiométriques :

Qu'en déduit à tout instant  $t$  ?

Montrer alors que l'équation de vitesse prend une expression simplifiée :

Conclusion :

**L'expérience donnera seulement l'ordre global.**

On peut suivre soit A, soit B, de toutes façons ils sont toujours dans les mêmes proportions, les proportions stœchiométriques.

La réaction se comporte alors...

*Remarque : ceci n'est plus vrai aux temps très longs si la réaction devient quasi-totale, car en pratique on a forcément un petit excès de A et de B... Voir remarque faite dans le chapitre sur les bilans de matière.*

### c) Conséquence

\*) Conséquence de ce paragraphe 1 : Pour simplifier l'étude, **on se placera souvent dans l'une des deux situations précédentes, de manière à se ramener à une réaction de décomposition  $A \rightarrow$  produits ... et n'avoir ainsi qu'un ordre à déterminer à la fois (soit un ordre partiel, soit l'ordre global)...**

Soit une réaction avec deux réactifs A et B admettant un ordre : comment choisir ses conditions expérimentales pour trouver les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs ?

\*) On peut maintenant entrer dans le vif du sujet.

Soit une réaction de décomposition :

Par quelles méthodes, à partir d'un suivi cinétique de  $[A]$  au cours du temps peut-on retrouver la loi de vitesse en concentration ???

*Il existe trois familles de méthodes pour faire cela :*

- les méthodes différentielles (paragraphe III.2.a) ;
- les méthodes intégrales (paragraphe III.2.b) ;
- l'utilisation des temps des demi-réaction (paragraphe III.2.c).

### III.2 Les méthodes de détermination d'ordre pour une réaction A → produits

#### a) Les méthodes différentielles

##### Méthode classique : méthode des tangentes

On se ramène à une réaction de décomposition, d'équation :

On réalise un suivi expérimental de  $[A]$  au cours du temps.

La première idée pour déterminer si la réaction a un ordre est de chercher directement une corrélation entre la vitesse et la concentration de A : pour obtenir les vitesses aux différents instants, **on recherche les coefficients directeurs des tangentes à la courbe cinétique**, puis on essaie de les corrélérer avec les concentrations.

On obtient un tableau :

$t$							
$[A]$							
Vitesse $v$							

N.B. : -les deux premières lignes du tableau sont les résultats bruts de nos mesures avec un chronomètre et une méthode de mesure, physique ou chimique, de la concentration.

- Comment obtient-on la troisième ligne ???

On veut savoir si la réaction a un ordre, c'est-à-dire :

La relation la plus facile à repérer entre deux grandeurs est la corrélation affine, car on dispose pour cela d'un outil statistique de choix : la **régression linéaire**.



Or ici, la fonction recherchée est une puissance... Pour rechercher la corrélation sous une forme affine, on procède par **linéarisation**.

Quel graphe faut-il alors tracer ?

... et comment l'exploiter ?

**Avantage de cette méthode** : simplicité, accès à n'importe quel ordre  $\alpha$  sans en avoir aucune idée a priori.

**Inconvénient** : le manque de précision de l'évaluation du coefficient directeur des tangentes à la courbe cinétique.

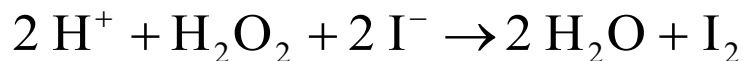
Conséquence : les résultats obtenus (ordre et constante cinétique) sont généralement entachés d'une incertitude très importante, et difficile à évaluer. Cette méthode donne donc une idée de l'ordre, mais **il faudra le vérifier** par une autre méthode plus précise, qui évitera de recourir à ces tangentes...

### Variante : la méthode des vitesses initiales

Il existe des techniques pour mesurer la vitesse **initiale** sans avoir à réaliser un suivi cinétique complet... par exemple pour des expériences du type de « l'horloge à iode ».

#### Expérience de cours, « l'horloge à iode »

On réalise la réaction suivante :



On dispose des deux solutions suivantes

Solution A :

$\text{H}_2\text{O}_2$  à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solutés  $\text{H}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$ )

amidon : indicateur coloré devenant noir violacé en présence de  $\text{I}_2$

Solution B :

KI à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solutés  $\text{K}^+$  et  $\text{I}^-$ )

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à  $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (solutés  $\text{Na}^+$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )

On mélange des volumes  $V_A$ ,  $V_B$  des solutions A et B, et éventuellement un volume  $V_C$  d'eau distillée et on observe...

*Explication* : on ajoute une petite quantité  $n_0$  d'ions thiosulfate qui détruisent instantanément le diiode qui se forme :  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$

À quoi correspond l'intervalle de temps mesuré avec le chronomètre ?

Comment peut-on estimer alors la vitesse initiale avec une bonne précision ?

Afin de voir l'influence des concentrations initiales sur la vitesse initiale, on peut faire varier les volumes  $V_A$ ,  $V_B$  et  $V_C$  ... et mesurer  $v_0$  de la même manière... On procède ensuite comme indiqué dans la méthode ci-après.

### **Méthode générale des vitesses initiales :**

On considère une réaction, par exemple, d'équation  $\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 3\text{D}$

On recherche si elle a un ordre, soit si :  $v =$

Si on applique cette définition à l'instant initial, elle devient :

On détermine  $v_0$ , par exemple avec une méthode du type « horloge à iode » et on recommence l'expérience un grand nombre de fois en travaillant par séries :

On obtient des tableaux de valeurs du type :

Comment alors utiliser ces tableaux pour trouver les ordres ?

**Inconvénients de la méthode des vitesses initiales :**

- longue à mettre en œuvre (et consomme beaucoup de réactif) car il faut recommencer l'expérience à chaque fois pour ne s'intéresser qu'à son démarrage ;

- **l'ordre courant peut être différent de l'ordre initial** ; par exemple, une réaction peut avoir un ordre au début, quand la concentration de produit est négligeable, puis le produit peut intervenir dans la loi de vitesse... elle n'a donc pas d'ordre ultérieurement... (voir l'exemple de la réaction 9 du document)

**Avantages de la méthode des vitesses initiales :**

- permet d'accéder à tous les ordres, de manière éventuellement plus précise que la méthode des tangentes ;

- on n'a pas besoin de travailler en dégénérescence de l'ordre. Travailler par séries...

*Exemple d'application de la méthode des vitesses initiales : exercice 4*

## b) La méthode intégrale

Elle permet de valider un ordre supposé en utilisant directement le tableau de valeurs, sans avoir besoin de mesurer la vitesse, donc sans tracer de tangentes.

Pour cela, il faut établir la **loi temporelle** explicite que doit suivre la concentration dans le cas où une réaction a un ordre...

On se place dans le cas d'une réaction de décomposition, d'équation :



Trouver la loi temporelle pour chacun des ordres les plus courants : 0, 1 et 2 ... et en déduire comment procéder pour vérifier si une telle loi est suivie et, si oui, en déduire la constante cinétique.

Ordre  $\alpha = 0$

Ordre  $\alpha = 1$

Ordre  $\alpha = 2$

**Avantage de cette méthode dite « intégrale »** (*on l'appelle ainsi car on a procédé à une intégration, c'est-à-dire à la résolution d'une équation différentielle*) :

C'est la méthode la plus fiable possible pour vérifier un ordre et pour déterminer la constante cinétique avec précision, assortie son incertitude.

**Inconvénient de la méthode** : on ne peut la mettre en œuvre que pour valider un ordre supposé.

*Pourquoi ne peut-on pas utiliser cette méthode avec un ordre inconnu ?*

Établir la loi temporelle dans le cas général  $\alpha \neq 1$  :

Conclusion :

Utilisation conjointe de la méthode différentielle et de la méthode intégrale :

### c) La méthode du temps de demi-réaction

**Définition :**

définition officielle de la **demi-vie** d'un réactif : « dans une réaction au cours de laquelle un réactif A réagit complètement, durée nécessaire pour que la concentration de A soit réduite de moitié. »

Cette notion s'applique donc **au réactif limitant** (le seul dont la concentration peut s'annuler) **d'une réaction quantitative** ( $x_f = ou \approx x_{max}$ ).

Dans ce cadre, on peut aussi appeler cette durée le « temps de demi-réaction » et donner la définition alternative :

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que la concentration du réactif limitant soit divisée par 2, c'est-à-dire pour que l'avancement volumique atteigne  $\frac{x_{\max}}{2}$ .

***Mesure du temps de demi-réaction :***

- Exemple lors d'un suivi par spectrophotométrie où A est la seule espèce absorbante :

- Exemple à partir d'une courbe cinétique



**Expression de  $\tau$  pour les trois ordres courants (0, 1 ou 2) d'une réaction de décomposition et utilisation pour vérifier l'ordre :**

Ordre  $\alpha = 0$

Ordre  $\alpha = 1$

Pour les réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale.

Remarque : les désintégrations radioactives sont d'ordre 1.

La demi-vie d'un radionucléide est aussi appelée sa « période radioactive ».

Ordre  $\alpha = 2$

***Et si on n'a aucune idée de l'ordre ?..***

Établir l'expression de  $\tau$  pour un ordre  $\alpha \neq 1$  quelconque :

**Conclusion du paragraphe c)**

**L'utilisation des temps de demi-réaction permet donc :**

- de repérer immédiatement un ordre 1 par le fait que  $\tau$  est indépendant de la concentration initiale ;

- de valider les ordres 0 ou 2 par proportionnalité à  $[A]_0$  ou  $\frac{1}{[A]_0}$  respectivement ;

- de déterminer également s'il y a un ordre  $\alpha$  inconnu, car  $\ln \tau = Cte + (1 - \alpha) \ln[A]_0$

**C'est donc une excellente méthode, à condition bien sûr d'avoir accès à un grand nombre de valeurs de  $\tau$  précises pour différentes concentrations initiales.**