

# Vitesse de réaction : la cinétique du point de vue macroscopique

Partie 2

## \* Réaction d'ordre 2, ordres partiels 1 et 1 par rapport à deux réactifs

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stœchiométrique suivante :  $aA + bB + \dots = \text{produits}$ , avec  $a, b, \dots$  les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B, ... .  
Considérons que la réaction présente un ordre global 2, avec un ordre partiel 1 par rapport au réactif A, un ordre partiel 1 par rapport au réactif B, et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Supposons de plus que A et B sont initialement dans les proportions stœchiométriques :  $\frac{[A]_0}{a} = \frac{[B]_0}{b}$

Alors, la loi de vitesse s'écrit :  $v = k[A][B]$ . A et B sont initialement dans les proportions stœchiométriques de la réaction. Comme ils sont consommés dans les proportions stœchiométriques, ils restent à tout instant dans les proportions stœchiométriques :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

$$\implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \frac{b}{a} [A]^2 \implies \frac{d[A]}{dt} + bk[A]^2 = 0$$

Nous sommes ramenés au cas précédent, du point de vue mathématique :

$$\implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + bkt \quad \text{et} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{bk[A]_0}$$

\* Réaction d'ordre 2, ordres partiels 1 et 1 par rapport à deux réactifs

Soit une réaction chimique à laquelle est associée l'équation stœchiométrique suivante :

$aA + bB + \dots = \text{produits}$ , avec  $a, b, \dots$  les coefficients stœchiométriques des réactifs A, B, ...

Considérons que la réaction présente un ordre global 0, donc un ordre partiel 0 par rapport à tous les constituants du système et supposons que A est le réactif limitant.

Autrement dit, la loi de vitesse s'écrit :  $v = k$ .

La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition de A :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} \Rightarrow v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \Rightarrow d[A] = -akdt \Rightarrow \int_{t=0}^t 1 d[A] = -ak \int_{t=0}^t 1 dt$$

$$\Rightarrow \boxed{[A] = [A]_0 - akt}$$

La concentration en réactif A est donc une fonction affine du temps.

$$\text{Et } [A]_{t=\tau_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2} \Rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - ak\tau_{\frac{1}{2}} \Rightarrow \boxed{\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}}$$

Le temps de demi réaction est proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant pour un ordre 0.

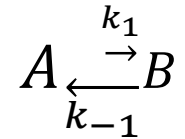
## 2) Cas de deux réactions globales

Nous allons traiter des exemples relativement simples faisant intervenir deux réactions globales non indépendantes.

## \* Réactions inverses (ou opposées)

Une réaction chimique peut être renversible : dans ce cas, la réaction inverse de formation des réactifs à partir des produits, est possible. L'état final de l'évolution d'un système est alors un état d'équilibre chimique où coexistent réactifs et produits de la réaction. On dit aussi que la réaction directe est limitée par la réaction inverse (ou réaction opposée).

Considérons par exemple une réaction renversible d'équation :



Elle peut en fait être considérée comme la réaction directe (1) d'équation  $A \rightarrow B$  couplée avec la réaction inverse (-1) d'équation  $B \rightarrow A$ . On suppose que les réactions (1) et (-1) sont d'ordre 1 par rapport au réactif, soit  $v_1 = k_1[A]$ , avec  $k_1$  constante de vitesse de la réaction directe et  $v_{-1} = k_{-1}[B]$ , avec  $k_{-1}$  constante de vitesse de la réaction inverse. On suppose aussi que la concentration initiale en B est nulle.

Exprimons la vitesse volumique de formation de B en fonction des vitesses des réactions :  $\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_{-1} \implies \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$

C'est une équation différentielle que l'on peut intégrer en utilisant l'avancement volumique  $x$  de la réaction 1 à un instant  $t$  pour exprimer les concentrations :

$$[A] = [A]_0 - x \text{ et } [B] = [B]_0 + x = x$$

On en déduit :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}x \implies \frac{dx}{dt} + (k_1 + k_{-1})x = k_1[A]_0$$

Pour un temps infini, on atteint un état d'équilibre, pour lequel les concentrations et l'avancement volumique ne varient plus. L'avancement volumique atteint donc une valeur d'équilibre  $x_{\text{éq}}$  telle que :

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=+\infty} = 0 = k_1([A]_0 - x_{\text{éq}}) - k_{-1}x_{\text{éq}} \implies x_{\text{éq}} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_{-1}}$$

Comme pour tout équilibre chimique, on peut définir une constante d'équilibre  $K^\circ$  telle

$$\text{que } K^\circ = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{[B]_0 + x_{\text{éq}}}{[A]_0 - x_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \implies K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

On a établi :  $\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}x$  et  $0 = k_1([A]_0 - x_{\text{éq}}) - k_{-1}x_{\text{éq}}$

En soustrayant la deuxième équation à la première, on obtient une équation à variables

séparables :

$$\frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})(x - x_{\text{éq}}) \implies \frac{dx}{x_{\text{éq}} - x} = (k_1 + k_{-1})dt$$

$$\implies \int_{t=0}^t \frac{dx}{x_{\text{éq}} - x} = \int_{t=0}^t (k_1 + k_{-1})dt \implies \ln \left( \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{éq}} - x} \right) = (k_1 + k_{-1})t$$

On peut déduire les expressions des concentrations de **A** et **B** à partir de celle de l'avancement volumique  $x$  :  $[A] = [A]_0 - x$  et  $[B] = x$ .

À l'équilibre, les concentrations ne varient plus donc les vitesses de formation des constituants sont nulles :

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{eq} = \left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{eq} = 0 = v_1 - v_{-1} \Rightarrow v_1 = v_{-1}$$

Les réactions opposées se font à même vitesse. Et  $v_1 = v_{-1} \Rightarrow k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq}$

On retrouve ainsi la constante d'équilibre :  $K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}}$

L'état d'équilibre obtenu est un état **d'équilibre dynamique**, au sens où les deux réactions se font à la même vitesse : leurs effets se compensent et la composition du système ne change plus.



## \* Réactions parallèles

Deux réactions sont parallèles si elles ont chacune au moins un réactif en commun. Prenons l'exemple de deux réactions parallèles notées (1) et (2) auxquelles sont associées les équations stœchiométriques suivantes :

$A \rightarrow B$  de loi de vitesse :  $v_1 = k_1[A]$ , avec  $k_1$  constante de vitesse

$A \rightarrow C$  de loi de vitesse :  $v_2 = k_2[A]$ , avec  $k_2$  constante de vitesse.

Considérons aussi qu'initialement n'est présent que le réactif A à la concentration initiale  $[A]_0$ .

Exprimons la vitesse volumique de formation de A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 - v_2 = -(k_1 + k_2)[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + (k_1 + k_2)[A] = 0$$

Résolution de l'équation différentielle :

$$[A] = C \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$

$$\text{Or } [A](t = 0) = [A]_0 \Rightarrow C = [A]_0$$

$$\text{Donc } [A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2)t}$$

Remarque : L'évolution de la concentration en A est similaire au cas d'une réaction d'ordre 1, mais c'est la somme des constantes de vitesse qui intervient car A est consommé par les deux réactions en parallèle.

Exprimons la vitesse volumique de formation de B :

$$\begin{aligned}\frac{d[B]}{dt} &= v_1 = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2)t} \\ \Rightarrow \int_{t=0}^t \frac{d[B]}{dt} dt &= k_1[A]_0 \int_{t=0}^t e^{-(k_1+k_2)t} dt \\ \Rightarrow [B] &= \frac{k_1}{k_1+k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})\end{aligned}$$

On déduit pour C une expression analogue car le problème est le même que pour B en inversant les indices 1 et 2 :  $C = \frac{k_2}{k_1+k_2} [A]_0 (1 - e^{-(k_1+k_2)t})$

À tout instant,  $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$ . Donc le produit majoritaire à tout instant est celui qui est formé par la réaction qui a la plus grande constante de vitesse, comme on pouvait le prévoir intuitivement.

### \* Réactions successives (ou consécutives)

Deux réactions sont successives si l'un des produits de la première est consommé par la seconde. Prenons l'exemple de deux réactions successives notées 1 et 2 auxquelles sont associées les équations stœchiométriques suivantes :

$A \rightarrow B$  de loi de vitesse :  $v_1 = k_1[A]$ , avec  $k_1$  constante de vitesse

$B \rightarrow C$  de loi de vitesse :  $v_2 = k_2[B]$ , avec  $k_2$  constante de vitesse.

Considérons aussi qu'initialement n'est présent que le réactif A à la concentration initiale  $[A]_0$ .

Exprimons la vitesse volumique de formation de A :

$$\frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1[A] \Rightarrow \frac{d[A]}{dt} + k_1[A] = 0 \Rightarrow [A] = [A]_0 e^{-k_1 t}$$

Exprimons la vitesse volumique de formation de B :

$$\frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \Rightarrow \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$$

La résolution de l'équation différentielle  $\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$  nous donne :

$$[B] = -\frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A]_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

Pour obtenir la concentration en C, le plus simple est de considérer la conservation de la concentration initiale en A au cours du temps :  $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ .

$$[C] = [A]_0 \left( 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right)$$

Au cours du temps, [A] décroît, [B] croît puis décroît, et [C] croît. La concentration [B] croît puis décroît, donc [B] passe par un maximum à l'instant  $t_{\max}$  où sa dérivée s'annule :

$$\left( \frac{d[B]}{dt} \right)_{t=t_{\max}} = 0 \Rightarrow t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

# 7) Étude expérimentale du déroulement temporel d'une réaction

Le but ici est d'étudier l'évolution temporelle de la composition d'un système à température constante. Pour cela, on détermine la concentration  $C_i(t)$  ou la quantité, à différents instants, d'une espèce convenablement choisie  $B_i$ .

## 1) Méthodes chimiques

Une méthode est qualifiée de chimique quand la détermination de la concentration de l'espèce étudiée repose sur une réaction chimique de dosage.

Cette méthode présente quelques inconvénients :

- Il faut prélever des échantillons dans le mélange réactionnel ou travailler sur des échantillons évoluant en parallèle. Dans les deux cas, des quantités importantes de réactifs sont donc nécessaires.
- Il faut disposer d'une réaction de titrage de l'un des participants à la réaction et cette réaction de titrage doit être très rapide par rapport à la réaction étudiée. Il peut être nécessaire, pour que cette condition soit réalisée, d'effectuer une trempe du système à doser.

## 2) Méthodes physiques

La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir de la mesure d'une grandeur physique (optique, mécanique, électrique, ...) correctement choisie.

Par rapport aux méthodes chimiques, les méthodes physiques offrent de nombreux avantages :

- Elles permettent des mesures en continu.
- Elles ne nécessitent que de faibles quantités de réactifs.
- Elles ne perturbent généralement pas le système réactionnel.
- Certaines ont une très faible inertie et permettent donc de suivre des réactions très rapides.
- Certaines ont une très grande sensibilité et permettent donc d'étudier des réactifs en très faibles concentrations.

### Exemple de la pression :

Lorsque la réaction s'accompagne d'une variation de la quantité de matière gazeuse, l'étude de la pression totale  $p$  du mélange gazeux, à température  $T$  et volume  $V$  constants, permet de suivre l'évolution du mélange assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits : la pression totale  $p$  et la quantité totale de matière gazeuse,  $n_{gaz}$ , sont reliées par l'équation d'état des gaz parfaits :

$$p \cdot V = n_{gaz} \cdot R \cdot T$$

Or 
$$n_{gaz} = \sum_{i,gaz} n_i = \sum_{i,gaz} ((n_i)_0 + \nu_i \cdot \xi) = (n_{gaz})_0 + \xi \left( \sum_{i,gaz} \nu_i \right)$$

Donc 
$$p = n_{gaz} \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \left[ (n_{gaz})_0 + \xi \left( \sum_{i,gaz} \nu_i \right) \right] \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

En dérivant par rapport au temps, on a :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{R \cdot T}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \left( \sum_{i,gaz} \nu_i \right)$$

Pour une réaction se déroulant à température et volume constants et telle que  $\sum_{i,gaz} \nu_i$  soit différent de 0, la dérivée temporelle de la pression totale est proportionnelle à la vitesse volumique  $v$  de réaction :

$$\frac{dp}{dt} = \left( \sum_{i,gaz} \nu_i \right) \cdot R \cdot T \cdot v$$

## Exemple de l'absorbance :

Pour des solutions suffisamment diluées, la loi de Beer-Lambert donne l'expression de l'absorbance  $A$  de la solution, en fonction des concentrations  $c_i$  des espèces susceptibles d'absorber la radiation utilisée :

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \ell \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i$$

Or, à tout instant :

$$c_i(t) = (c_i)_0 + \nu_i \cdot \xi_V(t)$$

Donc :

$$A(t) = \ell \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i(t) = \ell \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot (c_i(0) + \nu_i \cdot \xi_V(t))$$

$$A(t) = \ell \cdot \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i(0) + \ell \cdot \left( \sum_i \nu_i \cdot \varepsilon_i(\lambda) \right) \cdot \xi_V(t)$$

La dérivation par rapport au temps, donne, puisque  $\ell$  et  $\varepsilon_i(\lambda)$  sont constants :

$$\frac{dA}{dt} = \ell \cdot \left( \sum_i \nu_i \cdot \varepsilon_i \right) \cdot \frac{d\xi_V}{dt}$$



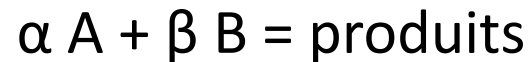
Pour une réaction se déroulant à température constante et mettant en jeu un ou plusieurs constituants absorbant la radiation de longueur d'onde  $\lambda$ , la dérivée temporelle de l'absorbance est proportionnelle à la vitesse volumique  $v$  de réaction :

$$\frac{dA}{dt} = \ell \cdot \left( \sum_i \nu_i \cdot \epsilon_i \right) \cdot v$$

## 8) Détermination des ordres partiels

### 1) Utilisation de mélanges stœchiométriques

Soit une réaction d'équation :



d'ordre  $p$  par rapport à  $A$  et  $q$  par rapport à  $B$ . Le mélange initial est stœchiométrique si les concentrations initiales  $a_i$  et  $b_i$  sont telles que :  $\frac{a_i}{\alpha_i} = \frac{b_i}{\beta_i}$

Les concentrations sont alors à tout instant telles que :

$$\frac{[A](t)}{\alpha} = \frac{[B](t)}{\beta}$$

Reportons dans l'expression générale de la vitesse volumique :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot (\beta / \alpha)^q \cdot [A]^{p+q}$$

D'où :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{-\beta} \cdot \frac{d[B]}{dt} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q}$$

Soit :

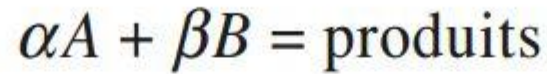
$$\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q \cdot [A]^{p+q} = k_{\text{app}} \cdot [A]^{p+q}$$

La vitesse de la réaction est la même que celle d'une réaction d'ordre  $(p + q)$  par rapport à A et de constante de vitesse apparente  $k_{\text{app}} = k \cdot \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^q$ .

L'utilisation de mélanges stœchiométriques permet la détermination de l'ordre global  $(p + q)$ .

## 2) Dégénérescence de l'ordre

Soit une réaction d'équation :



d'ordre  $p$  par rapport à  $A$  et  $q$  par rapport à  $B$ .

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q = k \cdot (a - \alpha \cdot \xi_V)^p \cdot (b - \beta \cdot \xi_V)^q$$

Si le mélange initial comporte un excès du réactif  $A$  par rapport au réactif  $B$ ,  $B$  constitue le réactif limitant : la réaction s'arrête quand  $B$  est entièrement consommé.

La valeur maximale de  $\xi_V$  est celle qui annule  $[B]$ , soit :

$$(\xi_V)_{\max} = b / \beta$$

$[A]$  est minimal pour  $(\xi_V)_{\max}$  et  $[A]_{\min} = (a - \alpha \cdot (\xi_V)_{\max}) = (a - (\alpha / \beta) \cdot b)$ .

Supposons à présent que le mélange initial comporte un **grand** excès du réactif  $A$  par rapport au réactif  $B$ , c'est-à-dire que  $(a / \alpha) \gg (b / \beta)$ .

Alors  $[A]_{\min} = (a - (\alpha / \beta) \cdot b) \approx a$  ;

à tout instant :  $[A](t) \approx [A](0) = a$

Donc :  $v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \approx k \cdot (a)^p \cdot [B]^q = k_{\text{app}} \cdot [B]^q$

L'ordre global apparent de la réaction n'est plus  $(p + q)$ , mais seulement  $q$  : on dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès*. La concentration du réactif en excès intervient néanmoins sur la vitesse de la réaction par l'intermédiaire de  $k_{\text{app}}$ , constante apparente de vitesse.

Quand un réactif garde une concentration pratiquement constante, l'ordre partiel par rapport à ce réactif n'intervient plus dans l'ordre global apparent de la réaction : on dit qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport au réactif en excès.

En utilisant un excès de tous les réactifs sauf un, il est ainsi possible d'étudier la vitesse de la réaction en fonction de la concentration du seul réactif limitant. On peut alors déterminer l'ordre partiel par rapport à ce réactif.

### 3) Détermination de l'ordre

Toutes les méthodes exposées supposent que la vitesse de la réaction ne dépende que d'une seule concentration.

#### a) Méthode des temps de demi-réaction

##### ■ Expression du temps de demi-réaction

Soit une réaction dont la vitesse peut s'exprimer en fonction de la concentration du seul réactif  $A$  (soit par dégénérescence, soit en utilisant des mélanges stœchiométriques) ; elle est d'ordre  $p$  par rapport à ce réactif  $A$ . Les définitions de  $v$  et de l'ordre fournissent la relation :

$$v = \frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

qui conduit, après séparation des variables, à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[A]}{[A]^p} = -\alpha \cdot k \cdot dt$$

Pour intégrer cette relation, il faut envisager deux cas, selon que  $p$  est égal ou différent de 1.

Si  $p = 1$  :

Pour une réaction d'ordre 1,  $\tau_{1/2}$  est indépendant de la concentration initiale :

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha \cdot k}$$

Si  $p \neq 1$  : L'équation  $\frac{1}{[A]^p} \cdot \frac{d[A]}{dt} = -\alpha \cdot k$  s'intègre en :

$$\frac{1}{p-1} \left( \frac{1}{[A]^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -\alpha \cdot k \cdot t$$

Donc pour  $t = \tau_{1/2}$ ,  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$ . Donc :  $\frac{1}{p-1} \left( \frac{2^{p-1}}{[A]_0^{p-1}} - \frac{1}{[A]_0^{p-1}} \right) = -\alpha \cdot k \cdot \tau_{1/2}$ , ainsi :

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{p-1} - 1}{\alpha \cdot k \cdot (p-1)} \cdot \frac{1}{[A]_0^{p-1}}$$

Le temps de demi-réaction d'une réaction d'ordre  $p$  ( $p \neq 1$ ) est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance  $(p-1)$ .

De façon générale, quel que soit l'ordre  $p$  de la réaction, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale à la puissance  $(p-1)$ .

En pratique,  $p$  est déterminé à partir de la représentation graphique de  $\ln(\tau_{1/2})$  en fonction de  $\ln([A]_0)$  qui fournit une droite de pente  $(1-p)$ .

## b) Méthode différentielle

Cette méthode est utilisée lorsque l'étude expérimentale de la réaction a fourni la concentration  $[A]$  en fonction du temps : on trace la courbe  $[A](t)$  et on détermine la vitesse de disparition de A à différents instants. Si la réaction admet un ordre, on doit avoir :  $v = k \cdot [A]^p$ .  
Soit :

$$\ln v(t) = \ln k + p \cdot \ln[A](t)$$

Si la réaction admet un ordre  $p$ , la courbe représentant  $\ln v$  en fonction de  $\ln[A]$  est une droite de pente  $p$ .

Cette méthode permet donc à la fois de vérifier si la réaction admet un ordre et de déterminer celui-ci, que celui-ci soit simple ou non. L'ordonnée à l'origine valant  $\ln k$ , cette méthode permet aussi de déterminer  $k$ .

### c) Méthode intégrale

Dans cette méthode, on fait une hypothèse sur la valeur de  $p$ , ordre de la réaction ; on intègre l'équation différentielle obtenue :

$$\frac{1}{-\alpha} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^p$$

On détermine ainsi la fonction  $F_p([A])$  dont la représentation en fonction du temps serait linéaire.

On trace la courbe correspondante grâce aux valeurs expérimentales : **l'hypothèse faite est vérifiée si la courbe obtenue est une droite**, compte tenu des incertitudes entachant les valeurs expérimentales. On peut compléter le tracé de la courbe par une méthode de régression linéaire ; l'hypothèse faite est vérifiée si la valeur absolue du coefficient de corrélation est très proche de 1.

La méthode intégrale n'est en fait utilisable que pour les ordres simples, entier ou demi-entier. Dans les problèmes, elle est souvent mise en œuvre pour vérifier l'ordre proposé par l'énoncé.



### d) Méthode des vitesses initiales

On réalise une série d'expériences à la même température : dans chacune d'elles, on étudie l'évolution de la concentration  $[A]$  à partir d'une concentration initiale,  $[A]_0$ , connue.

On en déduit la valeur de la vitesse initiale  $v_0$ , en déterminant la pente de la tangente à l'origine à la courbe  $[A](t)$ . À partir de diverses valeurs de  $[A]_0$ , on obtient diverses valeurs de  $v_0$ .

Or par hypothèse,  $v_0 = k \cdot [A]_0^p$ . En traçant  $\ln v_0 = f(\ln[A]_0)$ , on obtient une droite de pente  $p$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln k$ . Notons que cette méthode permet de déterminer l'ordre initial de la réaction et pas son ordre courant ; il faut ensuite vérifier si ces deux notions coïncident.