

CHIMIE 3

EVOLUTION TEMPORELLE DES SYSTEMES CHIMIQUES

Expériences

☞ Vitesses de réaction des ions iodure et peroxodisulfate

Table des matières

1	Vitesse de réaction	2
1.1	Facteurs cinétiques	2
1.2	Vitesses	2
1.2.1	Cadre théorique	2
1.2.2	Vitesse de disparition/formation	3
1.2.3	Vitesse de réaction	3
2	Suivi temporel d'une transformation chimique	4
2.1	Trempe chimique	4
2.2	Spectrophotométrie	4
2.3	Méthode conductimétrique	5
2.4	Méthode pH-métrie	5
3	Influence des concentrations sur la vitesse de réaction	5
3.1	Ordre partiel, ordre global et ordre initial	5
3.2	Dégénérescence de l'ordre	6
3.3	Mesures expérimentales de l'ordre	6
4	Etude théorique de l'évolution temporelle	7
4.1	Réactions d'ordre 0	7
4.1.1	Résolution	7
4.1.2	Temps de demi-réaction	7
4.2	Réactions d'ordre 1	7
4.2.1	Résolution	7
4.2.2	Temps de demi-réaction	8
4.3	Réactions d'ordre 2	8
4.3.1	Résolution	8
4.3.2	Temps de demi-réaction	8
4.4	Bilan	8

Nous avons vu au premier chapitre de chimie que la matière pouvait se transformer, en particulier par des transformations chimiques. Nous avons même abordé la notion d'équilibre chimique, et de réaction totale.

Toutefois, le fait qu'une réaction soit totale ne signifie pas nécessairement qu'elle a lieu, par exemple, la réaction de dismutation de l'eau oxygénée $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ a une constante d'équilibre environ égale à 10^{18} , on peut donc la considérer comme totale, toutefois il est possible d'acheter de l'eau oxygénée dans le commerce. Comment expliquer cette contradiction ?

En fait la constante d'équilibre nous renseigne uniquement sur l'état final du système chimique, mais aucunement sur la vitesse à laquelle cet état final est rejoint.

1 Vitesse de réaction

1.1 Facteurs cinétiques



Facteurs influençant la vitesse de réaction



On étudie la réaction entre les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- formant des ions sulfates et du diiode : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$. Les ions peroxydisulfate sont à une concentration $c_1 = 0,8$ mol/L, les ions iodure à une concentration $c_2 = 0,08$ mol/L. Lorsqu'on mélange dans un bêcher 10 mL de chaque solution, on observe une coloration jaune de la solution. On refait plusieurs fois la même expérience en changeant les concentrations (en les divisant toutes les deux par 2 puis par 10) ou la température (en faisant l'expérience en contact avec de la glace).

On observe alors que la réaction a lieu moins rapidement si on diminue la température ou les concentrations.

On a vu que lors d'une réaction chimique, des entités chimiques doivent entrer en collision avec suffisamment d'énergie pour que la réaction puisse avoir lieu.

On peut donc avoir une intuition des paramètres qui influencent la vitesse d'une réaction :

- la température du milieu réactionnel (en général, plus la température est élevée, plus la réaction est rapide : intérêt du frigo) ;
- pour les réactions en solution : les concentrations des réactifs ;
- pour les réactions en phase gazeuse : les pressions des réactifs ;
- nature des réactifs solides : poudre contre cristaux.

Nous allons voir ce qu'il en est plus précisément dans la suite de ce chapitre.

1.2 Vitesses

1.2.1 Cadre théorique

On pourrait vouloir faire l'étude temporelle des systèmes chimiques dans des cas ayant des implications pratiques comme la biochimie ou la chimie industrielle. Toutefois, ces systèmes sont d'une étude assez complexe, on va donc commencer par des systèmes plus simples. En particulier, dans tout ce chapitre, nous allons considérer un système chimique :

- **fermé** : pas d'échange de matière avec l'extérieur ;
- **isothermes** : la température est constante et la même dans tout le système ;
- **isolés** : sans transfert d'énergie avec l'extérieur ;
- **isochores** : le volume reste constant (pas obligatoire, mais plus simple) ;
- **homogènes** : une seule phase, même composition partout.

Nous ne considérerons de plus que des réactions **en solution** et **totales**, pas d'équilibres.

1.2.2 Vitesse de disparition/formation

L'idée générale pour savoir si une réaction est rapide ou non serait de suivre les quantités de matières des réactifs ou des produits n_i .

Puisqu'on étudie des réactions en solution à volume constant, ceci est équivalent à suivre les concentrations $c_i = \frac{n_i}{V}$. Dans les deux cas, on peut observer un profil comme dans la figure 1.

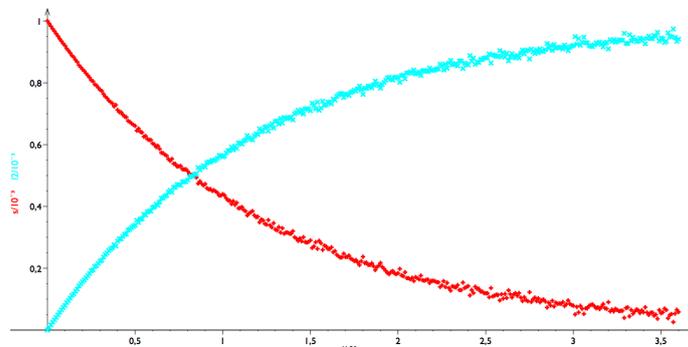


FIGURE 1 – Profil de l'évolution temporelle des concentrations lors de la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$, en bleu la courbe $[I_2](t)$ (produit), en rouge la courbe $[S_2O_8^{2-}](t)$ (réactif). D'autres profils sont bien évidemment possibles en fonction de la réaction étudiée.

On observe dans cette figure que les réactifs disparaissent plus rapidement au début de la réaction qu'à la fin (et les produits se forment plus au début aussi). Pour quantifier précisément cette rapidité on utilise la **dérivée**, qui est le coefficient directeur de la tangente de la courbe.

On définit donc deux vitesses selon que l'on a un réactif ou un produit :

- pour les produits : la **vitesse de formation**, $v_i = \frac{dc_i}{dt}$;
- pour les réactifs : la **vitesse de disparition**, $v_i = -\frac{dc_i}{dt}$ (qui est positive, d'où le signe moins)

En terme d'unité, ces vitesses s'expriment en $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Si on prend pour exemple la réaction étudiée expérimentalement en début de chapitre $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$, on obtient :

$$v_{SO_4^{2-}} = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$$

$$v_{S_2O_8^{2-}} = -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$$

On peut écrire ces vitesses pour tout réactif ou produit de la réaction. On se retrouve donc potentiellement avec autant de vitesses différentes que d'espèces chimiques, ce qui n'est pas bien pratique. On sent toutefois qu'il y a un lien mathématique entre ces différentes vitesses : chaque mole d'ions peroxydisulfate donnant deux moles d'ions sulfate, on s'attend à ce que la vitesse de formation des ions sulfate soit deux fois plus grande que la vitesse de disparition des ions peroxydisulfate.

1.2.3 Vitesse de réaction

On a déjà vu lors de l'introduction des tableaux de variations une grandeur qui permet de lier entre elles toutes les variations des quantités de matière des réactifs et des produits : l'avancement ξ .

Ainsi dans l'expérience qui nous intéresse, la quantité de matière des ions peroxydisulfates peut s'exprimer à tout instant par $n_{ini,S_2O_8^{2-}} - \xi(t)$ et celle des ions sulfates par $n_{ini,SO_4^{2-}} + 2\xi(t)$.

Pour une réaction modélisée par l'équation de réaction $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ on va avoir alors les vitesses suivantes :

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d(n_{ini,A} - \alpha\xi(t))/V}{dt} = \frac{\alpha}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v_B = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d(n_{ini,B} - \beta\xi(t))/V}{dt} = \frac{\beta}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v_C = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d(n_{ini,C} + \gamma\xi(t))/V}{dt} = \frac{\gamma}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

$$v_D = \frac{d[D]}{dt} = \frac{d(n_{ini,D} + \delta\xi(t))/V}{dt} = \frac{\delta}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Il devient donc logique d'introduire la **vitesse de réaction** en fonction de la dérivée de l'avancement.

Définition

On définit la vitesse de réaction comme $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

Si on définit les coefficients stœchiométriques comme des grandeurs algébriques de signe positif pour les produits et négatifs pour les réactifs, le lien entre concentration d'une espèce X et vitesse de réaction est $v = \frac{1}{\nu_X} \frac{d[X]}{dt}$.

Exercice : Ecrire la vitesse de réaction pour la réaction $6H^+ + 5Br^- + BrO_3^- \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$.

2 Suivi temporel d'une transformation chimique

On comprend donc que pour déterminer la vitesse d'une réaction à un temps donné, il nous faut pouvoir avoir l'évolution de la concentration d'un réactif ou d'un produit au cours du temps.

Plusieurs solutions sont possibles.

2.1 Trempe chimique

On peut par des méthodes dites de dosages (dosages acido-basiques, dosages oxydo-réducteurs) déterminer la concentration d'une espèce chimique. Le problème est que ces dosages peuvent être assez lents à réaliser (si la réaction se poursuit entre le début du dosage et la fin, quelle concentration a t'on vraiment mesuré?), et qu'ils sont destructifs (une fois que le dosage est réalisé, le système chimique est tellement perturbé par la mesure qu'on ne peut pas continuer de suivre son évolution).

Pour pallier ces deux problèmes, on réalise une trempe chimique : on prélève à un instant t une portion du système chimique (de composition uniforme, donc la concentration dans le prélèvement et le système chimique sont identiques), que l'on va très fortement diluer dans de l'eau très froide. On diminue ainsi très rapidement les concentrations de réactifs et la température ce qui permet de ralentir suffisamment la réaction le temps du dosage.

En effectuant des prélèvements de manière régulière tout au long de la réaction, on peut suivre l'évolution de la concentration d'une des espèces chimiques mises en jeu.

2.2 Spectrophotométrie

Comme on l'a vu pour l'expérience d'introduction avec les ions peroxodisulfate et iodure $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$, la conséquence d'une réaction chimique peut-être l'apparition d'une espèce chimique colorée, par exemple ici le diiode qui prend une couleur jaune orangé dans l'eau. Cette couleur est due au fait que l'entité chimique absorbe une partie de la lumière blanche qui le traverse (ici plutôt vers le bleu) alors que les autres espèces laissent passer cette partie du spectre.

On peut donc regarder comment une certaine longueur d'onde est absorbée lorsqu'elle traverse le système chimique en fonction du temps, ce qui ne perturbe pas le système chimique.

On montre alors que l'absorbance $A(\lambda)$ qui est le rapport des logarithmes des puissances lumineuses de longueur d'onde λ qui entrent et qui sortent du système est liée linéairement aux concentrations des espèces chimiques :

$$A(\lambda, t) = \log \left(\frac{I_{\text{entrée}}(\lambda)}{I_{\text{sortie}}(\lambda)} \right) = L \sum_i \epsilon_i(\lambda) [X_i](t)$$

où l'on a noté L la longueur du système chimique traversé par la lumière, et $\epsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire, un coefficient dépendant de l'espèce chimique considéré et qui mesure sa capacité à absorber le rayonnement électromagnétique à la longueur d'onde λ . Si on se place alors dans le cas où la longueur d'onde choisie λ_0 est telle que seulement une espèce chimique X a une valeur de $\epsilon_i(\lambda_0)$ non-nulle on trouve :

$$A(\lambda_0, t) = L\epsilon_X(\lambda_0)[X](t) \propto [X](t)$$

Ainsi on peut de manière non destructive suivre la concentration en solution d'une espèce chimique au cours du temps.

C'est par exemple ce que l'on peut faire pour la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ en effectuant le suivi de l'absorbance à $\lambda = \text{nm}$, qui est le maximum de $\epsilon_{I_2}(\lambda)$, les coefficients d'absorption molaire des autres espèces étant alors négligeables à cette longueur d'onde.

2.3 Méthode conductimétrique

Certaines réactions transforment des espèces qui conduisent peu le courant en des espèces électrolytiques (par exemple les dissolutions de cristaux ioniques). Prenons le cas de $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$. Si on part d'eau pure (pour simplifier l'étude), alors à tout instant $[Na^+](t) = [Cl^-](t) = c(t)$.

Or la conductance d'une solution est donnée par la somme des conductances dues à chaque espèce chimique, et la conductance due à une espèce chimique X est $\sigma_X = \lambda_X[X]$ (λ conductivité ionique molaire).

Ainsi, dans le cas de la dissolution du sel, la conductance de la solution à l'instant t est :

$$\sigma(t) = \sigma_{NaCl}(t) + \sigma_{Na^+}(t) + \sigma_{Cl^-}(t) = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) c(t)$$

2.4 Méthode pH-métrique

Le pH est une mesure de la concentration des ions H^+ , $pH = \log\left(\frac{[H^+]}{c^0}\right)$. Ainsi, en suivant le pH d'une solution en temps réel, on peut suivre la concentration en ions hydrogène au cours du temps.

3 Influence des concentrations sur la vitesse de réaction

3.1 Ordre partiel, ordre global et ordre initial

Lorsque l'on étudie la vitesse d'une réaction en solution, il **peut** arriver que la vitesse dépende de manière simple des concentrations des réactifs. Par exemple, la réaction chimique $CO + Cl_2 = COCl_2$ admet pour vitesse de réaction :

$$v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$$

De manière générale, si une réaction chimique admet pour loi de vitesse :

$$v = k \prod_i [X_i]^{q_i}$$

avec les X_i des réactifs, on définit :

- k : la **constante de vitesse**, dépend de la température. Son unité dépend de l'ordre global ;
- q_i : l'**ordre partiel** de la réaction par rapport au réactif X_i
- $\sum_i q_i$: l'**ordre global** de la réaction

On dit alors que la réaction **admet un ordre**.

Exercice : donner les ordre partiels et globaux pour les réactions suivantes, ainsi que l'unité de la constante de vitesse.

- $CO + Cl_2 = COCl_2$ de vitesse $v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$;
- $2NO + 2H_2 = 2H_2O + N_2$ de vitesse $v = k[NO]^2[H_2]^2$;
- $(CH_3)_3CCl + HO^- = (CH_3)_3COH + Cl^-$ de vitesse $v = k[(CH_3)_3CCl]$;
- $ester + eau = acide + alcool$ de vitesse $v = k[acide][ester]$.

Il existe des réactions qui ne possèdent pas d'ordre, par exemple la production du bromure d'hydrogène à partir de dibrome et dihydrogène $Br_2 + H_2 = 2HBr$ qui admet pour loi de vitesse empirique (déterminée expérimentalement) :

$$v = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{m[Br_2]}}$$

Toutefois, au début de la réaction $[HBr] \ll [Br_2]$ donc $v \simeq k[H_2][Br_2]^{1/2}$. On dit alors que la réaction a un **ordre initial** (ici de 3/2).

3.2 Dégénérescence de l'ordre

L'idée générale est pour une réaction admettant un ordre d'isoler les ordres partiels par rapport à chaque réactif pour les mesurer. Prenons par exemple une réaction qui a pour loi de vitesse $v = k[A]^\alpha[B]^\beta$ d'ordre global $\alpha + \beta$.

Si on se place dans les conditions stœchiométriques, alors $[B] = c[A]$, donc $v = k'[A]^{\alpha+\beta}$, ce qui va permettre de trouver l'ordre global.

On peut aussi se placer dans une situation de très large excès de l'espèce A . On aura alors tout au long de la réaction $[A] \simeq [A]_0$, donc $v \simeq k_{app}[B]^\beta$ avec $k_{app} = k[A]_0^\alpha$.

L'ordre apparent de la réaction est alors passé de $\alpha + \beta$ à β , on parle de **dégénérescence de l'ordre**.

Exemple : on considère la réaction $CO + Cl_2 = COCl_2$ de vitesse $v = k[CO][Cl_2]^{3/2}$ réalisée avec CO en large excès. Alors la concentration en monoxyde de carbone reste à peu près constante et la vitesse s'exprime comme $v = k_{app}[Cl_2]^{3/2}$, donc la réaction peut être considérée comme d'ordre apparent $3/2$.

3.3 Mesures expérimentales de l'ordre

On suppose que l'on a une vitesse de réaction qui suit la loi de vitesse $v = k[A]^\alpha$ et on veut déterminer l'ordre α . Il est toujours possible de se ramener à ce cas avec la dégénérescence de l'ordre.

On mesure alors $[A](t)$ par une des méthodes vues précédemment. On obtient alors la vitesse de réaction par la formule $v = \frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{dt}$. C'est la raison pour laquelle cette méthode s'appelle la **méthode différentielle**.

On trace ensuite $\ln(v) = f(\ln([A]))$. Si la loi de vitesse est bien respectée, $\ln v = \ln k + \alpha \ln([A])$, donc on attend une droite affine, de coefficient directeur α et d'abscisse à l'origine $\ln(k)$.

On effectue le suivi spectrophotométrique de la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$, et on prend comme conditions initiales $[I^-] = 0,1 \text{ mol/L}$, $[S_2O_8^{2-}] = 0,001 \text{ mol/L}$. On est donc dans le cas $[I^-] \gg [S_2O_8^{2-}]$, donc on s'est placé dans le cas de la dégénérescence de l'ordre. Si la réaction admet un ordre, alors on va avoir $v = k_{app}[S_2O_8^{2-}]^\alpha$. On obtient alors les courbes de la figure 2.

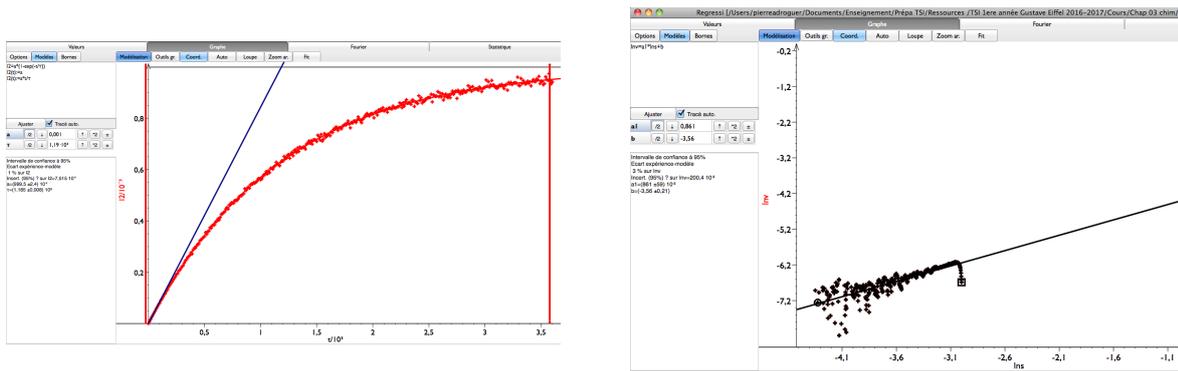


FIGURE 2 – Gauche : Suivi spectrophotométrique de la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$. On a tracé la concentration en I_2 en fonction du temps. On voit que les données expérimentales suivent bien le modèle théorique (exponentielle). Droite : tracé de la courbe $\log(v) = f(\log([S_2O_8^{2-}]))$, avec la modélisation affine.

Sur la courbe expérimentale de droite, on trouve un coefficient directeur de la courbe $\log(v) = f(\log([S_2O_8^{2-}]))$ de $0,86 \pm 0,06$. Si on suppose que cet ordre partiel doit être entier, on peut estimer que la valeur correspondante doit être $\alpha = 1$. L'ordonnée à l'origine donne une valeur de $k_{app} = 10^{-3,56} = 2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bon ordre de grandeur mais assez éloigné de la valeur théorique $8,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

On vient donc de voir une méthode pour déterminer expérimentalement la valeur de l'ordre (partiel ou global) d'une réaction. Toutefois, cette méthode, à cause de la dérivée numérique est très bruitée, et ne permet pas de s'assurer convenablement de l'accord entre valeur mesurées et valeur de l'ordre. Pour pallier ce problème, une fois que l'on a une estimation de l'ordre, on utilise une méthode plus précise : la méthode intégrale, qui permet de comparer directement l'ordre estimé avec les valeurs expérimentales.

4 Etude théorique de l'évolution temporelle

On va dans cette partie considérer que l'ordre de la réaction est connu. On va donc pouvoir déterminer l'évolution temporelle du système chimique si la réaction suit cet ordre, puis comparer le modèle théorique obtenu avec les valeurs mesurées.

4.1 Réactions d'ordre 0

4.1.1 Résolution

Ce cas est assez rare en pratique, mais peut se produire, par exemple lorsqu'il y a dégénérescence de l'ordre (on l'observe aussi lors de la combustion de la cire d'une bougie, qui s'effectue à vitesse constante). On va prendre pour exemple la réaction $A \rightarrow B$, de vitesse $v = k[A]^0$, et on suppose qu'à l'état initial la concentration de l'espèce A est $[A]_0$.

On a donc $v = k$, d'où $\frac{d[A]}{dt} = -k$ (et donc $[k] = \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Cette relation s'intègre facilement et on trouve $[A](t) = [A]_0 - kt$. Ainsi, $[B](t) = kt$.

Si on trace les concentrations des espèces chimiques mises en jeu, on trouve des droites lorsque la réaction est d'ordre 0

4.1.2 Temps de demi-réaction

Le **temps de demi-réaction** ($t_{1/2}$) est le temps au bout duquel l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale.

Ici, $\xi = n_{A,0} - n_A$, donc $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. Si on utilise l'expression trouvée pour $[A](t)$, on trouve pour le temps de demi-réaction la valeur $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$.

Pour une réaction d'ordre 0, le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale.

4.2 Réactions d'ordre 1

4.2.1 Résolution

C'est par exemple le cas de la réaction des ions peroxydisulfate que l'on a vu lorsque les ions iodure sont en très grand excès (dégénérescence de l'ordre) puisque on a vu que $v \simeq k_{app}[S_2O_8^{2-}]$.

Dans ce cas (que l'on peut généraliser), on a donc $v = k[A]$, d'où $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$ (et donc $[k] = \text{s}^{-1}$).

On retrouve donc une équation différentielle du premier ordre à coefficients constants sans second membre, dont on connaît les solutions. De plus, on a la valeur initiale $[A](t=0) = [A]_0$.

On trouve $[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$, et donc $\ln([A](t)) = \ln([A]_0) - kt$.

Si on trace les logarithmes des concentrations des espèces chimiques mises en jeu, on trouve des droites lorsque la réaction est d'ordre 1.

C'est ce que l'on observe figure 3 pour la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$ avec les conditions initiales que l'on a choisies (large excès d'ions iodure).

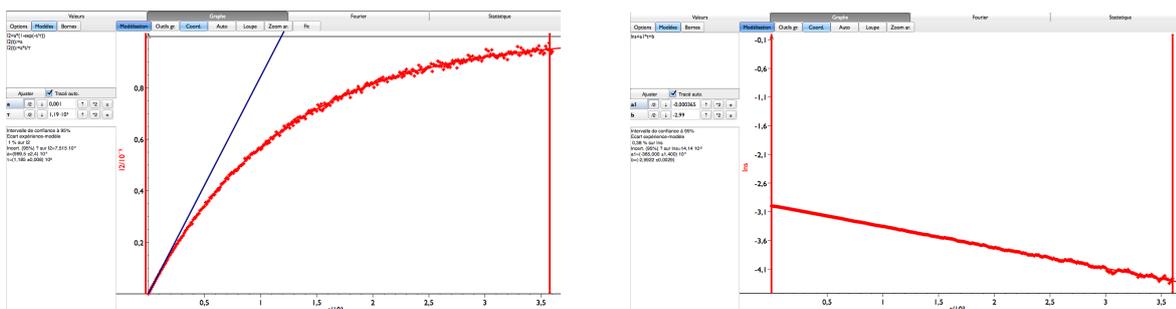


FIGURE 3 – Gauche : Suivi spectrophotométrique de la réaction $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$. On a tracé la concentration en I_2 en fonction du temps. On voit que les données expérimentales suivent bien le modèle théorique (exponentielle). Droite : tracé de la courbe $\log([S_2O_8^{2-}]) = f(t)$, avec la modélisation affine.

On trouve alors comme temps caractéristique $\tau = \frac{1}{k_{app}} = (1185 \pm 8)$ s donc une valeur de $k_{app} = 8,44 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, beaucoup plus proche de la valeur théorique $8,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.2.2 Temps de demi-réaction

Pour déterminer le temps de demi-réaction, on cherche à résoudre $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. Si on utilise l'expression trouvée pour $[A](t)$, on trouve pour le temps de demi-réaction la valeur $e^{-kt_{1/2}} = \frac{1}{2}$, donc $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$.

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

4.3 Réactions d'ordre 2

4.3.1 Résolution

On va considérer 2 cas différents.

- vitesse de réaction $v = k[A]^2$. Par exemple, pour la réaction $2NO_2 = 2NO + O_2$. On veut alors résoudre l'équation différentielle $\frac{d[A]}{dt} = -2k[A]^2$ avec la condition initiale $[A](t=0) = [A]_0$.

On a donc $[k] = \text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Il existe deux manières de résoudre cette équation différentielle. Soit on remarque que la dérivée de $1/x$ est $-1/x^2$, soit on utilise la séparation des variables :

$$\begin{aligned} \frac{-d[A]}{[A]^2} &= 2kdt \\ \frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} &= 2kt \end{aligned}$$

On trouve $[A](t) = \frac{[A]_0}{1+2k[A]_0t}$ et $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$.

- vitesse de réaction $v = k[A][B]$ pour une réaction du type $A + B \rightarrow \dots$ (exemple : $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$). Si on part avec les proportions stœchiométriques, alors à tout instant t , on est dans les proportions stœchiométriques, donc $[A](t) \propto [B](t)$. On a alors $v = k'[A]^2$ donc l'équation différentielle $\frac{d[A]}{dt} = -k'[A]^2$. On résout de la même manière que dans le premier cas, et on obtient $[A](t) = \frac{[A]_0}{1+k'[A]_0t}$ et $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k't$.

Si on trace les inverses des concentrations des espèces chimiques mises en jeu, on trouve des droites lorsque la réaction est d'ordre 2.

4.3.2 Temps de demi-réaction

Pour déterminer le temps de demi-réaction, on cherche à résoudre $[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$. Si on utilise l'expression trouvée pour $[A](t)$, on trouve pour le temps de demi-réaction la valeur $2k[A]_0t_{1/2} = 1$, donc $t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}$ (ou $t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0}$ dans le deuxième cas).

Pour une réaction d'ordre 2, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

4.4 Bilan

Ordre de la réaction	Concentration des réactifs	Fonction affine du temps	Temps de demi-réaction
0	$[A](t) = [A]_0 - kt$	$[A](t)$	$\frac{[A]_0}{2k} \propto [A]_0$
1	$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$	$\ln\left(\frac{[A](t)}{[A]_0}\right)$	$\frac{\ln(2)}{k}$
2	$[A](t) = \frac{[A]_0}{1+k[A]_0t}$	$\frac{1}{[A](t)}$	$\frac{1}{k[A]_0} \propto \frac{1}{[A]_0}$

Ainsi, selon l'ordre trouvé par la méthode différentielle, on trace la fonction qui est d'après le modèle théorique une fonction affine du temps, et on vérifie que les points de données sont bien alignés. On peut ensuite vérifier en effectuant la réaction avec des concentrations initiales différentes et mesurant le temps de demi-réaction puis regardant la dépendance de ce temps de demi-réaction avec la concentration initiale.