

Vitesse de réaction : la cinétique du point de vue macroscopique

1) Définitions

1) Description d'un système

* Paramètres d'un système :

On appelle système la portion de l'Univers faisant l'objet de l'étude. Le reste de l'Univers constitue le milieu extérieur.

L'état d'un système à l'équilibre est bien déterminé par la connaissance d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques, appelées paramètres d'état.

Les paramètres d'un système sont sa masse m , son volume V , les quantités de matière n_1, n_2, \dots , la température T et la pression p , considérées comme uniformes dans le système.

* Paramètres intensifs et extensifs :

On distingue les paramètres intensifs (ou de qualité) et les paramètres extensifs (ou de quantité) : la réunion de λ systèmes identiques laisse les paramètres intensifs inchangés tandis que les paramètres extensifs sont multipliés par λ .

La masse m , le volume V , les quantités de matière n_1, n_2, \dots sont des grandeurs extensives. La température T et la pression p sont intensives.

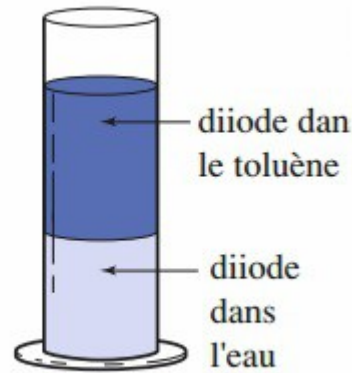
* Phases d'un système :

On appelle phase un système dont l'aspect macroscopique est le même en tout point ; les états physiques d'un corps pur (cristal, liquide et gaz) constituent des phases différentes. Des solides ou des liquides non miscibles correspondent également à des phases différentes.

En revanche, les gaz sont miscibles en toute proportion et un mélange de gaz constitue une phase unique.

Dans une phase, les paramètres intensifs sont soit uniformes, soit varient de manière continue, d'un point à un autre, sur tout le volume de la phase. À la traversée de la frontière entre deux phases, il existe au moins un paramètre intensif qui subit une discontinuité.

Exemple :



L'éprouvette contient deux phases liquides : la phase inférieure est une solution aqueuse de diiode, la phase supérieure est une solution de diiode dans le toluène.

À la traversée de la surface de séparation, la masse volumique et la concentration en diiode sont discontinues.

* Composition d'un système :

Pour décrire la composition d'une phase, les quantités n_1 , n_2 , ..., n_n , des constituants B_1 , B_2 , ..., B_n peuvent être utilisées, mais on leur préfère des paramètres intensifs comme les fractions molaires ou les concentrations.

Soit un mélange homogène des constituants B_1 , B_2 , ..., B_n , occupant un volume V ; par définition :

– la fraction molaire x_i du constituant B_i est le quotient de sa quantité de matière par la quantité totale de matière de la phase :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_{k=1}^n n_k}$$

– la concentration molaire $[B_i]$ de B_i est le quotient de sa quantité par le volume total V de la phase : $[B_i] = n_i / v$

Dans le cas d'une phase gazeuse, on peut également utiliser les pressions partielles.

Soit un mélange des constituants gazeux B_1 , B_2, \dots, B_n , occupant le volume total V à la température T ; par définition :

La pression partielle p_i du constituant gazeux B_i dans le récipient est la pression qu'il exercerait sur les parois de ce récipient s'il s'y trouvait seul.

Loi de DALTON :

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, la pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz présents :

$$p = \sum_i p_i = \left(\sum_i n_i \right) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

2) Échanges d'un système avec le milieu extérieur

Soit la surface fermée (S) délimitant le système S. Les propriétés de la surface (S) ont une grande importance car elles déterminent les échanges du système S avec le milieu extérieur.

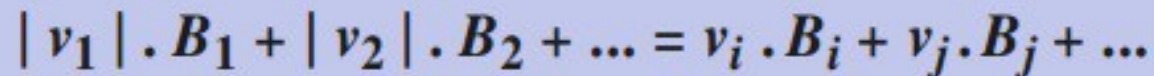
- Si la surface (S) interdit tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système S et l'extérieur, le système S est dit isolé. Ce cas est un cas limite, qui n'est jamais parfaitement réalisable.
- Si la surface (S) interdit les échanges de matière entre le système S et l'extérieur, mais permet les échanges d'énergie, le système S est dit fermé. L'absence d'échange de matière avec le milieu extérieur ne signifie pas que la quantité de matière de S reste constante : celle-ci peut en effet varier par suite de processus internes, les réactions chimiques.
- Si la surface (S) permet tout échange, de matière ou d'énergie, entre le système S et l'extérieur, le système S est dit ouvert.

L'absence d'échange de matière avec le milieu extérieur impose l'invariance de la masse du système ; la réciproque n'est pas vraie. Un système dont la masse ne varie pas au cours du temps n'est pas nécessairement fermé : un système ouvert peut avoir une masse constante si le débit massique d'entrée est égal au débit massique de sortie. On dit alors que le système est en régime stationnaire.

3) Avancement de réaction

* Nombres stœchiométriques algébriques :

Soit un système, siège d'une réaction chimique unique dont l'équation peut être écrite :

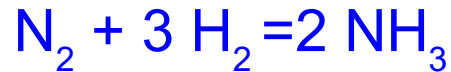


soit encore :
$$0 = \sum_i v_i \cdot B_i$$

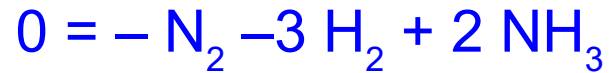
Dans cette écriture, v_i est le nombre stœchiométrique *algébrique* :

- v_i est positif si B_i est un produit de la réaction ;
- v_i est négatif si B_i est un réactif de la réaction.

Exemple : Soit la réaction de synthèse de l'ammoniac d'équation :



On peut mettre cette équation sous la forme :



Les nombres stœchiométriques deviennent algébriques : celui du diazote est alors -1 , celui du dihydrogène -3 ; celui de l'ammoniac reste égal à $+2$.

* Bilan de matière entre deux instants :

Dans un système fermé, les variations Δn_i des quantités de matière des différents constituants sont dues aux réactions chimiques s'y déroulant. Ces variations $\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_i$ ne sont alors pas indépendantes.

Exemple :

Considérons la réaction d'équation : $0 = - \text{N}_2 - 3 \text{H}_2 + 2 \text{NH}_3$

se déroulant dans un système fermé .

En notant désormais χ l'avancement de la réaction, effectuons un bilan de matière entre les instants de dates t et $t+\Delta t$.

Établissons un tableau d'avancement en notant $\Delta \chi$ la variation de l'avancement de la réaction entre t et $t+\Delta t$.

$\nu_i \cdot B_i$	-1 N_2	-3 H_2	$+2 \text{ NH}_3$
quantité à $t = 0$	$n_1(0)$	$n_2(0)$	$n_3(0)$
quantité à t	$n_1(0) - 1 \xi$	$n_2(0) - 3 \xi$	$n_3(0) + 2 \xi$
quantité à $t + \Delta t$	$n_1(0) - 1 (\xi + \Delta\xi)$	$n_2(0) - 3 (\xi + \Delta\xi)$	$n_3(0) + 2 (\xi + \Delta\xi)$

D'après ce tableau, les variations, entre t et $t+\Delta t$, des différentes quantités de matière sont égales à :

$$\Delta n_1 = n_1(t+\Delta t) - n_1(t) = - \Delta\xi$$

$$\Delta n_2 = n_2(t+\Delta t) - n_2(t) = - 3\Delta\xi$$

$$\Delta n_3 = n_3(t+\Delta t) - n_3(t) = + 2\Delta\xi$$

Formons les quotients $\Delta n_i / \nu_i$:

$$\frac{\Delta n_1}{\nu_1} = \frac{-\Delta\xi}{-1} = \Delta\xi \quad \frac{\Delta n_2}{\nu_2} = \frac{-3\Delta\xi}{-3} = \Delta\xi \quad \frac{\Delta n_3}{\nu_3} = \frac{+2\Delta\xi}{+2} = \Delta\xi$$

Nous constatons qu'ils ont la même valeur pour tous les participants à la réaction.

* Avancement de réaction

Dans un système fermé, siège d'une réaction unique d'équation $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$, le quotient $\left(\frac{\Delta n_i}{\nu_i}\right)$ est indépendant du constituant B_i considéré ; il caractérise le déroulement de la réaction dans le système étudié. Il est appelé *variation d'avancement de réaction* entre t et $t + \Delta t$ et noté $\Delta \xi$.

Dans un système fermé, la variation de la quantité de matière n_i du constituant B_i entre l'instant origine et l'instant de date t est telle que :

$$\Delta n_i = n_i(t) - n_i(0) = \nu_i \cdot \Delta \xi = \nu_i \cdot \xi$$

Il en résulte :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \cdot \xi, \quad \text{soit } dn_i = \nu_i \cdot d\xi \quad (3.2)$$

• Les quantités de matière étant des grandeurs positives ou nulles, les variations de ξ sont bornées (*doc. 5*) :

ξ_{\max} est la plus petite valeur positive de ξ annulant la quantité de matière de l'un des réactifs.

ξ_{\min} est la plus grande valeur négative de ξ annulant la quantité de matière de l'un des produits.

• Si la réaction est totale dans le sens direct : $\lim_{t \rightarrow \infty} \xi = \xi_{\max}$; si la réaction est totale dans le sens inverse : $\lim_{t \rightarrow \infty} \xi = \xi_{\min}$.

Quand l'état final est un état d'équilibre chimique, où coexistent réactifs et produits de la réaction, ξ reste compris entre les bornes ξ_{\min} et ξ_{\max} .

2) Vitesse de réaction pour un système fermé

1) Vitesse

* Vitesses de formation et de disparition d'un corps :

Soit un système fermé, siège d'une ou plusieurs transformations chimiques ; soit $n_i = n(B_i)$ la quantité de matière du constituant B_i .

La vitesse de formation \mathcal{V}_{fB_i} du constituant chimique B_i est égale à la dérivée temporelle de sa quantité de matière ; sa vitesse de disparition \mathcal{V}_{dB_i} est l'opposée de sa vitesse de formation.

$$\mathcal{V}_{fB_i}(t) = + \left(\frac{dn(B_i)}{dt} \right) ; \quad \mathcal{V}_{dB_i}(t) = - \left(\frac{dn(B_i)}{dt} \right) \quad (3.3)$$

Ces définitions sont indépendantes de l'écriture des équations.

Ces vitesses sont algébriques et sont donc définies quels que soient les rôles (réactif ou produit) tenus par le constituant considéré dans les réactions : si ce constituant est produit par les réactions, sa quantité de matière augmente et sa vitesse de formation est positive ; s'il est consommé, sa vitesse de formation est négative.

Une vitesse de formation ou de disparition est homogène au quotient d'une quantité de matière par un temps. Dans le SI d'unités, V_f et V_d sont généralement exprimées en mole par seconde ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$).

* Vitesse de réaction :

Considérons un système fermé, de composition uniforme, siège d'une seule transformation, décrite par l'équation algébrique : $0 = \sum v_i \cdot B_i$

Les variations des quantités de matière des différents participants étant proportionnelles, les vitesses de formation de ces corps ne sont pas indépendantes les unes des autres.

L'une quelconque de ces vitesses permet donc de caractériser l'évolution temporelle de l'ensemble du système chimique, mais il est intéressant de définir une grandeur qui sera la vitesse de la réaction. Soit $\xi(t)$ l'avancement de la réaction à l'instant de date t , avec la convention $\xi(t = 0) = 0$.

Par définition, la vitesse, \mathcal{V} , d'une réaction d'équation : $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$ est la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction, souvent notée $\dot{\xi}$.

$$\mathcal{V} = \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \dot{\xi} \quad (3.4)$$

* Relation entre vitesse de réaction et vitesse de formation d'un constituant

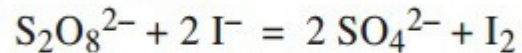
Dans un système **fermé**, siège d'une seule réaction, la quantité de matière n_i du constituant B_i à l'instant de date t est telle que $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \cdot \xi(t)$.
On en déduit, par dérivation de cette identité :

$$\mathcal{V}_{fB_i} = \frac{dn_i}{dt} = \nu_i \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \nu_i \cdot \mathcal{V}$$

2) Vitesses volumiques

On mélange une solution incolore de peroxydisulfate de potassium et une solution, incolore elle aussi, d'iodure de potassium, puis on répartit la solution obtenue dans deux béchers ; l'un reçoit $V_1 = 50$ mL de mélange et l'autre $V_2 = 250$ mL.

L'évolution du système selon la réaction d'équation :



se traduit par l'apparition d'une coloration jaune qui se produit de manière synchronisée dans les deux récipients.

Il serait tentant de dire que la vitesse de la réaction est la même dans les deux cas ; or la quantité de matière transformée, dans le second système, pendant une durée donnée, est cinq fois plus grande que celle transformée dans le premier, pendant la même durée.

Donc $\dot{\xi}_2 = 5 \dot{\xi}_1$. En revanche :

$$\frac{\dot{\xi}_2}{V_2} = \frac{\dot{\xi}_1}{V_1}$$

La définition précédente fournit une grandeur extensive, c'est-à-dire proportionnelle à la quantité de matière du système. Il est plus significatif de décrire l'évolution temporelle du système grâce à une grandeur intensive, indépendante de la quantité de matière que contient le système.

Pour un système fermé de composition uniforme et de volume V , la vitesse volumique ν de la réaction d'équation : $0 = \sum \nu_i \cdot B_i$ est égale au quotient par V de la dérivée temporelle de l'avancement de la réaction :

$$\nu = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{\dot{\xi}}{V} \quad (3.5)$$

ν est homogène au quotient d'une quantité de matière par le produit d'un temps et d'un volume ; ν est généralement mesurée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La relation entre les vitesses volumiques s'obtient comme ci-dessus :

$$\nu_f B_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{\nu_i}{V} \cdot \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \nu_i \cdot \nu$$

3) Cas particulier des systèmes monophasés isochores

Un système dont le volume V est constant est qualifié d'isochore. Un système ne comportant qu'une phase est dit monophasé.

■ Puisque le volume V est constant :

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\left(\frac{n_i}{V}\right)}{dt}$$

Comme de plus, le mélange réactionnel est monophasé et de composition uniforme, c'est-à-dire **homogène**, le quotient n_i / V n'est autre que la concentration en espèce B_i dans le mélange, notée $[B_i]$. La vitesse volumique de formation du constituant B_i est alors égale à :

$$v_{fB_i} = \frac{d[B_i]}{dt}$$

Pour un système fermé, de composition uniforme et de volume V constant, la vitesse volumique v de la seule réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i \cdot B_i$ est reliée à la vitesse volumique de formation du constituant B_i par la relation :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \cdot v_{fB_i} = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d[B_i]}{dt} \quad (3.6)$$

L'intérêt de la notion de vitesse volumique est double :

- pour des systèmes homogènes évoluant à volume constant, la vitesse volumique est indépendante du volume de solution considérée : c'est donc une grandeur intensive ;
- la plupart des études expérimentales fournissent des concentrations, et non des quantités de matière.

4) Facteurs cinétiques

L'évolution temporelle des systèmes chimiques dépend d'abord de la nature des réactifs mis en présence ; mais d'autres causes peuvent intervenir.

Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques.

Les concentrations des réactifs, la température du milieu, l'éclairement et la présence de substances autres que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs) sont les principaux facteurs cinétiques.

Si le système n'est pas uniforme, c'est-à-dire s'il est le siège de gradients de température, de concentration, ..., ϑ devient alors une grandeur locale instantanée et il n'est plus possible de parler de la vitesse de la réaction. Pour éviter ce problème, nous ne considérerons par la suite que des systèmes dans lesquels une agitation impose l'uniformité des propriétés : à tout instant, la composition et la température du mélange réactionnel seront les mêmes en tout point de ce mélange. En revanche, ces grandeurs pourront éventuellement varier au cours du temps.

Pour étudier l'influence des différents facteurs, nous supposerons que tous les facteurs non étudiés gardent une valeur constante au cours du temps.

3) Le facteur concentration

La vitesse des réactions diminue généralement quand les concentrations en réactifs diminuent. C'est pourquoi la vitesse des réactions chimiques décroît généralement au fur et à mesure de leur avancement.

1) Réactions avec ou sans ordre

Une réaction d'équation : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse volumique de la réaction peut s'exprimer comme une fonction monôme des concentrations en réactifs^(*) :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad (3.7)$$

k est appelée *constante de vitesse* de la réaction.

Les exposants p et q sont appelés ordres partiels par rapport aux réactifs A et B ; la somme des ordres partiels est appelée ordre global de la réaction.

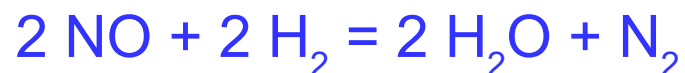
Si la vitesse de la réaction ne satisfait pas à une relation de ce type, on dit que la réaction n'admet pas d'ordre.

Les ordres partiels sont déterminés par l'expérience.

- L'ordre partiel p par rapport au réactif A n'a, a priori, aucun lien avec le nombre stœchiométrique de ce réactif. Il est facile de s'en convaincre en notant que pour une même transformation chimique, on peut changer tous les nombres stœchiométriques de l'équation, en les multipliant par un même facteur, ce qui ne saurait modifier la vitesse de formation ou de disparition des participants à cette réaction.
- Les ordres partiels sont des nombres quelconques, entiers ou non.

Exemple :

Pour la réaction d'équation :



la vitesse obéit à la relation :

$$v = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$$

Les ordres partiels sont respectivement 2 par rapport à NO et 1 par rapport à H₂ ; l'ordre global est 3. L'ordre partiel par rapport au dihydrogène n'est pas égal à son nombre stœchiométrique.

2) Ordre initial et ordre courant

Il peut arriver que la relation de définition de l'ordre ne soit pas satisfaite à tout instant, mais seulement pour les instants proches de l'instant origine. En particulier, en notant v_0 la vitesse volumique initiale et $[A]_0$ et $[B]_0$ les concentrations initiales en réactifs :

$$v_0 = k \cdot ([A]_0)^p \cdot ([B]_0)^q$$

On dit alors que la réaction n'admet pas d'ordre courant mais seulement un ordre initial. Il peut arriver que la réaction admette un ordre initial et un ordre courant différents.

4) Le facteur température

1) Constante de vitesse

Dans la relation de définition de l'ordre, k est appelée constante de vitesse spécifique. « constante » signifie que k est indépendant des concentrations et du temps, mais k dépend de la température.

D'après sa définition, k est une grandeur dimensionnée ; la dimension de k dépend de l'ordre global de la réaction.

Pour une réaction d'ordre global $(p + q)$: $k = \frac{v}{[A]^p \cdot [B]^q}$.

v est homogène au quotient d'une concentration par un temps ; k est donc homogène au quotient d'une concentration à la puissance $(1 - (p + q))$ par un temps

2) Loi semi-empirique d'Arrhenius

La vitesse des réactions augmente généralement lorsque la température du système augmente : k est donc une fonction croissante de la température.

À partir de nombreux résultats expérimentaux mais aussi théoriques, ARRHENIUS a montré que :

$$\frac{d \ln k}{d T} = \frac{E_a}{R \cdot T^2}$$

E_a est une énergie molaire, appelée **énergie d'activation** ; elle s'exprime en général en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

D'après cette relation et puisque k croît quand la température croît, **l'énergie d'activation E_a est donc positive**. E_a représente la barrière d'énergie que les réactifs doivent franchir pour que la transformation chimique puisse se dérouler. En supposant E_a indépendant de la température T , la loi d'Arrhenius s'intègre en :

$$\ln k = \frac{-E_a}{R \cdot T} + \ln A \text{ soit } k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.8)$$

La détermination de E_a peut se faire grâce à la relation d'Arrhenius si l'on dispose des valeurs de k pour différentes températures T (*doc.* 15) : la représentation de $\ln k = f(1/T)$ est une droite de pente égale à $-E_a / R$; E_a est généralement connue avec une assez faible précision, de l'ordre de 5 %.

• A est appelé **facteur préexponentiel d'Arrhenius** (ou **facteur de fréquence**) : il a la même dimension que la constante de vitesse k .

5) Autres facteurs cinétiques

1) Catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique spontanée sans subir lui-même de modifications permanentes. Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction qu'il catalyse. L'action d'un catalyseur sur une réaction constitue une catalyse de cette réaction.

Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite homogène ; sinon lorsque le catalyseur appartient à une phase différente de celle des réactifs, la catalyse est dite hétérogène.

La catalyse est sélective : quand plusieurs réactions spontanées peuvent se dérouler à partir des mêmes réactifs, il est possible, grâce à un catalyseur convenablement choisi, d'accélérer sélectivement l'une de ces réactions.

2) Réactions faisant intervenir un réactif solide

La vitesse d'une réaction mettant en jeu un réactif solide dépend de l'étendue de sa surface de contact avec les autres réactifs : la réaction est d'autant plus rapide que cette surface est grande.

6) Lois de vitesse et cinétique formelle

1) Cas d'une seule réaction globale

Dans les cas où le système comporte une unique réaction globale, nous considérons les cas les plus simples où la réaction est d'ordre global 1, 2 ou 0 (plus rare), et où seules les concentrations des réactifs interviennent dans l'expression des lois de vitesse.

* Réaction d'ordre 1 :

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 1, avec un ordre partiel 1 par rapport au réactif A supposé limitant, et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Autrement dit, la loi de vitesse de la réaction s'écrit : $v = k[A]$. La vitesse volumique de la réaction s'exprime aussi en fonction de la vitesse volumique de disparition du réactif A :

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

$$\implies v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \implies \frac{d[A]}{dt} + ak[A] = 0$$

La concentration $[A]$ est donc solution d'une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants.

En chimie, l'usage est souvent d'utiliser la méthode de séparation des variables : il s'agit de séparer les variables $[A]$ et t de part et d'autre de l'égalité, puis d'intégrer chaque membre entre l'instant initial $t = 0$ et un instant t quelconque :

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} + ak[A] = 0 &\implies \frac{d[A]}{[A]} = -ak dt \implies \int_{t=0}^t \frac{d[A]}{[A]} = \int_{t=0}^t (-ak) dt \\ &\implies [\ln [A]]_{t=0}^t = -ak [t]_{t=0}^t \end{aligned}$$

Soit en notant $[A]_0$ la concentration initiale et $[A]$ la concentration à l'instant t :

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -akt \quad \text{ou} \quad [A] = [A]_0 \exp(-akt)$$

La concentration en A diminue donc exponentiellement jusqu'à tendre vers zéro, ce qui est logique car c'est le réactif limitant.

Pour toute réaction, on appelle temps de demi réaction et on note $\tau_{1/2}$ le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant est consommée :

$$[A]_{(t=\tau_{1/2})} = [A]_0 / 2.$$

Dans ce cas : $[A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \exp(-ak\tau_{1/2}) \implies \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$

Le temps de demi réaction est indépendant de la concentration initiale pour un ordre 1.

* Réaction d'ordre 2, ordre partiel 2 par rapport à un réactif :

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 2 par rapport au réactif A supposé limitant, et un ordre partiel 0 par rapport à tous les autres constituants du système. Alors, la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^2.$$

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

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

La concentration [A] est donc solution d'une équation différentielle non linéaire, qui peut être intégrée par la méthode de séparation des variables.

$$\frac{d[A]}{dt} + ak[A]^2 = 0 \implies -\frac{d[A]}{[A]^2} = ak dt \implies \int_{t=0}^t \left(-\frac{1}{[A]^2}\right) d[A] = \int_{t=0}^t ak dt$$
$$\implies \left[\frac{1}{[A]}\right]_{t=0}^t = ak[t]_{t=0}^t \implies \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \implies \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

La fonction $1/[A]$ est une fonction affine du temps.

$$\text{Et } [A]_{(t=\tau_{1/2})} = \frac{[A]_0}{2} \implies \frac{2}{[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + ak\tau_{1/2} \implies \tau_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Le temps de demi réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif limitant pour cet ordre 2.

SUITE SUR L'AUTRE DIAPO