

CINÉTIQUE CHIMIQUE

Table des matières

1 Milieu réactionnel	1
1.1 Milieu homogène	1
1.2 Concentration molaire	2
1.3 Fraction molaire	2
1.4 Pressions partielles	2
2 Avancement d'une réaction	3
2.1 Coefficients stoechiométriques algébriques	3
2.2 Avancement de la réaction	3
2.3 Avancement maximal	3
2.4 Avancement final	3
3 Vitesse de réaction	4
3.1 Définition de la vitesse	4
3.2 Cas d'un milieu réactionnel isochore	4
3.3 Vitesse de disparition ou de formation	5
3.4 Facteurs cinétiques	5
3.4.1 Définition	5
3.4.2 Facteur concentration	6
3.4.3 Influence de la température. Loi d'Arrhénius	6
4 Exemples d'étude de cinétiques chimiques d'ordre 1 et 2	7
4.1 Réaction totale d'ordre 1	7
4.2 Réaction totale d'ordre 2	8
4.3 Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction	9

1 Milieu réactionnel

Dans ce chapitre, l'ensemble des espèces chimiques qui réagissent les unes avec les autres sera appelé *milieu réactionnel*. En pratique, ce milieu est délimité par les parois d'un récipient (un becher par exemple) appelé *réacteur*.

1.1 Milieu homogène

Rappelons que, sauf dans des cas extrêmes de température ou de pression qui créent des états de la matière particuliers tels les plasmas par exemple, la matière se présente sous trois formes encore appelées phases : *solide*, *liquide* ou *gaz*. Plus précisément :

Définition (phase homogène)

On appelle *phase homogène* un volume de matière à l'intérieur duquel toutes les propriétés physiques et chimiques sont identiques dans toutes les parties de ce volume.

Par propriétés physiques on entend par exemple la température T , la pression P , la masse volumique ρ et par propriétés chimiques, on entend surtout la composition chimique.

Exemples :

- Un mélange de gaz homogénéisé forme une seule phase gazeuse homogène car les gaz sont en général tous miscibles les uns avec les autres.
- Un mélange de liquides miscibles homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique forme une seule phase liquide homogène.
- Deux solides différents forment *deux phases distinctes* car les masses volumiques des deux solides ne sont pas égales.

Dans la suite, nous ne parlerons que de milieux réactionnels ne contenant qu'une seule phase homogène (gaz ou liquide). On appellera ce type de milieu un *milieu homogène*.

1.2 Concentration molaire

Considérons un milieu homogène contenant plusieurs espèces chimiques A_i . Si V est le volume de ce milieu et si n_i est la quantité de matière de A_i (exprimée en *moles*), on définit la *concentration molaire* de A_i par :

$$[A_i] = \frac{n_i}{V}$$

Cette grandeur s'exprime en mol.L^{-1} .¹

1.3 Fraction molaire

Si $n_T = \sum_i n_i$ est le nombre total de moles contenues dans le milieu homogène, on appelle *fraction molaire* de A_i la quantité :

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

Remarquer que : $\sum_i x_i = 1$.

1.4 Pressions partielles

Si le *milieu homogène est gazeux*, on peut introduire les pressions pour caractériser sa composition. Si T est la température du milieu

1. L'unité de volume des chimistes est le *litre* alors que celle des physiciens est le *mètre cube*.

réactionnel et V son volume, alors, en supposant que tous les gaz ont un comportement idéal de gaz parfaits² on peut introduire :

- la *pression totale* P du mélange gazeux : $P = \frac{n_T RT}{V}$, n_T étant le nombre total de moles de gaz.
- la *pression partielle* de l'espèce chimique A_i : $P_i = \frac{n_i RT}{V}$, n_i étant la quantité de matière de A_i .

Dans ces expressions, R est bien sûr la constante des gaz parfaits dont la valeur numérique est : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Deux relations importantes

Comme $n_T = \sum_i n_i$, on remarque que :

$$P = \sum_i P_i$$

La pression totale d'un mélange gazeux est donc la somme des pressions partielles des différents gaz du mélange. Cette loi porte le nom de *loi de Dalton*.

D'autre part, en introduisant la fraction molaire x_i de l'espèce chimique A_i , on obtient :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{n_i}{n_T} \frac{n_T RT}{V}$$

d'où :

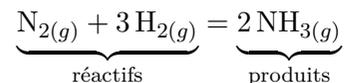
$$P_i = x_i P$$

2. En chimie, on considère que tous les gaz ont un comportement de gaz parfaits. Cela peut être justifié par le fait que, tant que la pression reste inférieure à 2 bar environ, l'écart avec un gaz parfait reste négligeable.

2 Avancement d'une réaction

2.1 Coefficients stoechiométriques algébriques

Nous étudions un système siège d'une transformation chimique décrite par une équation-bilan (encore appelée équation de la réaction). Par exemple, on peut avoir :



Les espèces chimiques figurant à gauche de l'équation sont les *réactifs*, celles figurant à droite sont les *produits*. Plus généralement, une équation-bilan peut se mettre sous la forme :

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_K A_K = \alpha_{K+1} A_{K+1} + \dots + \alpha_N A_N$$

Définition (coefficients stoechiométriques algébriques)

Les *coefficients stoechiométriques algébriques*, notés ν_i , des différentes espèces chimiques A_i intervenant dans la réaction sont :

$$\nu_i = \begin{cases} -\alpha_i < 0 & \text{pour un produit} \\ \alpha_i > 0 & \text{pour un réactif} \end{cases}$$

Si on reprend le premier exemple, on aura : $\nu(\text{NH}_3) = +2$; $\nu(\text{N}_2) = -1$ et $\nu(\text{H}_2) = -3$.

2.2 Avancement de la réaction

Prenons l'exemple : $\text{C}_3\text{H}_{8(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} = 3 \text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$. De façon générale, si on introduit à $t = 0$ n_1 moles de $\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$ et n_2 moles de $\text{O}_{2(g)}$, on peut résumer le bilan de matière sous la forme d'un tableau, en introduisant *l'avancement* $\xi(t)$ de la réaction à l'instant t .

Espèces	$\text{C}_3\text{H}_{8(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
État initial	n_1	n_2	0	0
Instant t	$n_1 - \xi(t)$	$n_2 - 5\xi(t)$	$3\xi(t)$	$4\xi(t)$

L'avancement est donc une grandeur dont l'unité est la mole, qui est nul au début de la réaction : $\xi(0) = 0$, et qui est relié de façon générale au nombre de moles $n_i(t)$ à l'instant t de l'espèce chimique A_i par :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

2.3 Avancement maximal

C'est la valeur maximale de ξ , que l'on peut noter ξ_{max} . On le calcule en imposant que les quantités de matière de tous les réactifs soient positives ou nulles. Si on reprend l'exemple de $\text{C}_3\text{H}_{8(g)} + 5 \text{O}_{2(g)} = 3 \text{CO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, on aura les inégalités :

$$n_1 - \xi \geq 0 \quad \text{et} \quad n_2 - 5\xi \geq 0$$

donc

$$\xi \leq n_1 \quad \text{et} \quad \xi \leq n_2/5$$

Dans ce cas on peut poser $\xi_{max} = \min\{n_1, n_2/5\}$ et donc, pour tout instant t :

$$0 \leq \xi(t) \leq \xi_{max}$$

2.4 Avancement final

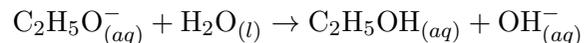
Lorsque la transformation chimique est terminée, les quantités de matière n'évoluent plus et ξ prend sa valeur finale ξ_F : c'est *l'avancement final*. On peut aussi définir le *taux d'avancement final* τ_F par :

$$\tau_F = \frac{\xi_F}{\xi_{max}}$$

On peut alors distinguer deux types de réactions :

a) Les **réactions totales** : $\tau_F = 1$ donc $\xi_F = \xi_{max}$

Dans ce cas, la réaction est se poursuit jusqu'à la disparition d'un des réactifs, appelé *réactif limitant*. La transformation chimique se note à l'aide d'une flèche \rightarrow pour indiquer qu'elle est totale :



b) Les **réactions limitées** : $\tau_F < 1$ donc $\xi_F < \xi_{max}$

Dans ce cas, la réaction aboutit à un état final où coexistent tous les réactifs et les produits. On dit qu'il y a *équilibre chimique*.

On verra dans ce cours qu'on peut expliquer une réaction limitée comme étant la superposition de deux réactions totales en sens inverse, avec des vitesses v_1 et v_{-1} . Par exemple, pour la réaction limitée : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$, on peut écrire :

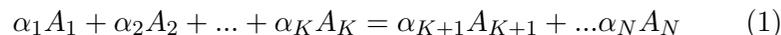


Les vitesses évoluent au cours du temps (elles dépendent des concentrations des espèces chimiques) jusqu'à devenir égales. À ce moment chaque espèce est produite et détruite à la même vitesse : les quantités de matière ne varient plus. Un équilibre dynamique se crée.

3 Vitesse de réaction

3.1 Définition de la vitesse

Considérons un réacteur fermé (sans échange de matière avec le milieu extérieur) dans lequel a lieu une seule réaction chimique supposée totale et décrite par l'équation-bilan :



La seule cause de variation des quantités de matière est l'existence de cette réaction et, à l'instant t , les nombres de moles de chaque espèce A_i peuvent s'écrire :

$$n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

Définition 1 (vitesse extensive)

On appelle *vitesse extensive* associée à la réaction (1) la grandeur :

$$v_{ext} = \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse a le défaut de dépendre des proportions initiales des réactifs (si on double les quantités initiales de tous les réactifs, cette vitesse double aussi). Lorsque le milieu réactionnel est *homogène*, de volume V , on préfère utiliser une définition plus appropriée qui est :

Définition 2 (vitesse d'une réaction)

Dans le cas d'un milieu *homogène* de volume V , on appelle *vitesse* v associée à la réaction totale (1) la grandeur *intensive* :

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Cette vitesse s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$. Remarquer que $v > 0$ car $\xi(t)$ augmente nécessairement avec t pour une réaction totale.

3.2 Cas d'un milieu réactionnel isochore

Dans ce cas, le volume V reste constant au cours du temps³. On peut alors ré-écrire la vitesse v sous la forme :

$$v = \frac{d(\xi/V)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

3. Rappelons que "isochore" signifie "de volume constant".

où $x = \frac{\xi}{V}$ est l'avancement volumique de la réaction.

D'autre part, en notant que pour chaque espèce chimique A_i intervenant dans la réaction (1) :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$$

donc

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\xi(t)}{V} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t) - n_i(0)}{V \nu_i} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_i(t)}{V} \right)$$

On obtient finalement :

$$v(t) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$$

où $[A_i]$ est la *concentration molaire*⁴ de l'espèce chimique A_i . Cette dernière relation permet d'exprimer v en fonction de n'importe quelle espèce figurant dans l'équation-bilan.

Exemple : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$:

$$v = \frac{1}{-1} \frac{d[\text{N}_{2(g)}]}{dt} = \frac{1}{-3} \frac{d[\text{H}_{2(g)}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NH}_{3(g)}]}{dt}$$

3.3 Vitesse de disparition ou de formation

On définit la *vitesse de disparition d'un réactif* par :

$$v_d(A_i) = - \frac{d[A_i]}{dt} > 0$$

4. En cinétique chimique, on peut parler de la concentration d'une espèce chimique même si elle n'est pas dissoute dans un solvant. On pourra donc parler par exemple de la concentration d'une espèce gazeuse.

On définit de même la *vitesse de formation d'un produit* par :

$$v_f(A_j) = \frac{d[A_j]}{dt} > 0$$

3.4 Facteurs cinétiques

3.4.1 Définition

On appelle *facteurs cinétiques* les grandeurs physiques ou chimiques qui agissent sur la vitesse d'une réaction chimique. En pratique, on a les trois facteurs ci-dessous :

- Les concentrations des réactifs : v augmente lorsque les concentrations augmentent.
- La température T : on constate de façon générale que, dans le cas des réactions totales, la vitesse v de la réaction augmente lorsque la température croît. Cela est utilisé pour ralentir certaines réactions par abaissement de la température (phénomène de trempage).
- La présence ou non d'un catalyseur (espèce chimique qui augmente la vitesse, sans intervenir dans le bilan final de la réaction). Les catalyseurs ne sont pas au programme de la filière MPSI - MP.

3.4.2 Facteur concentration

a) Première approche

Considérons une réaction totale d'équation-bilan $\alpha A + \beta B \rightarrow \dots$

Pour que la réaction se produise, il faut qu'une molécule A rencontre une molécule B (choc). Plus le nombre de chocs par unité de temps est important, plus la vitesse de la réaction sera grande. Or, la probabilité de rencontre entre ces deux molécules est d'autant plus élevée que les concentrations $[A]$ et $[B]$ sont grandes et on peut montrer que cette probabilité est proportionnelle au produit $[A] \times [B]$. Dans un modèle un peu simpliste, on pourra être tenté de poser :

$$v = k[A][B]$$

où k est une constante de proportionnalité.

b) Réaction totale avec ordre

Le modèle précédent est un peu trop simpliste mais l'expérience montre que, dans beaucoup de cas, la vitesse d'une réaction totale peut prendre une forme voisine, ce qui amène la définition suivante :

Définition (réaction avec ordre)

On dit qu'une réaction totale d'équation bilan : $\alpha A + \beta B \rightarrow \dots$ admet un ordre si et seulement si sa vitesse peut s'écrire sous la forme⁵ :

$$v = k[A]^{p_A}[B]^{p_B}$$

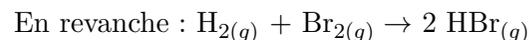
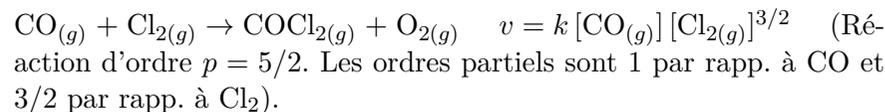
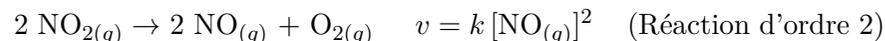
5. Dans le cas général $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots + \alpha_K A_K \rightarrow \dots$, la vitesse s'écrit $v = k \prod_{i=1}^K [A_i]^{p_i}$. Le produit ne porte que sur les réactifs et les exposants p_i sont les ordres partiels par rapport aux réactifs A_i .

où k est la "constante" de vitesse, p_A l'ordre partiel par rapport au réactif A et p_B l'ordre partiel par rapport au réactif B . p_A et p_B sont souvent des entiers ou des nombres fractionnaires positifs.

La somme $p = p_A + p_B$ s'appelle l'ordre global de la réaction.

Remarque importante : ce type de loi est de nature expérimentale : il s'agit d'une loi empirique. Toutes les réactions n'admettent pas forcément un ordre.

Exemples :



$$v = k \frac{[\text{H}_{2(g)}][\text{Br}_{2(g)}]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}_{(g)}]/[\text{Br}_{2(g)}]} \quad (\text{Réaction sans ordre}).$$

Définition (loi de Van'tHoff)

Lorsque les ordres partiels des réactifs sont égaux à leurs coefficients stoechiométriques, on dit que la réaction suit la loi de Van't Hoff.

3.4.3 Influence de la température. Loi d'Arrhénius

En ce qui concerne les réactions qui admettent un ordre, cela se traduit par le fait que leur "constante" de vitesse est en fait une fonction croissante de T : $k = k(T)$. Expérimentalement, on constate que, dans un large domaine de température, $\ln k$ est une fonction affine décroissante de $1/T$, ce qui s'écrit :

$$\ln k = B - \frac{C}{T}$$

où B et $C > 0$ sont deux constantes. C est homogène à une température et on peut poser :

$$C = \frac{E_a}{R}$$

où $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la *constante des gaz parfaits* et où E_a est une nouvelle constante, appelé *énergie d'activation de la réaction*. Une analyse dimensionnelle donne :

$$[E_a] = [R] \times [C] = \text{J.mol}^{-1}$$

E_a est donc une énergie molaire. Finalement, la loi de variation de k en fonction de T peut se mettre sous la forme :

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

où $A = e^C$ est une nouvelle constante appelée "facteur pré-exponentiel". Une autre forme possible de cette loi consiste à introduire une température de référence T_0 . Si $k(T_0)$ est la constante de vitesse à cette température, alors :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k(T_0) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_0}\right)$$

d'où

$$k(T) = k(T_0) \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right)$$

Ainsi, la connaissance de l'énergie d'activation et de la constante de vitesse à une température T_0 donnée permet de calculer $k(T)$ à toute autre température T .

Enfin, une dernière forme possible de cette loi consiste à l'exprimer sous forme de dérivée :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Les trois lois encadrées (qui ne sont que des formes équivalentes d'une seule loi) constitue la *loi d'Arrhénius*.

Ordre de grandeur de E_a : $10 \text{ kJ.mol}^{-1} < E_a < \text{quelques } 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

4 Exemples d'étude de cinétiques chimiques d'ordre 1 et 2

Dans tout ce qui suit, on suppose que la température T du milieu réactionnel est maintenue constante à l'aide d'un thermostat. Les "constantes" de vitesse seront donc vraiment constantes : $k = cste$.

4.1 Réaction totale d'ordre 1

Soit par exemple $\alpha A \rightarrow B + C$ une réaction d'ordre 1 par rapport à A : $v(t) = k[A](t)$. On se donne la condition initiale : $[A](0) = a$. On a donc :

$$v(t) = \frac{1}{-\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad \text{d'où} \quad \frac{d[A]}{dt} + \alpha k[A] = 0$$

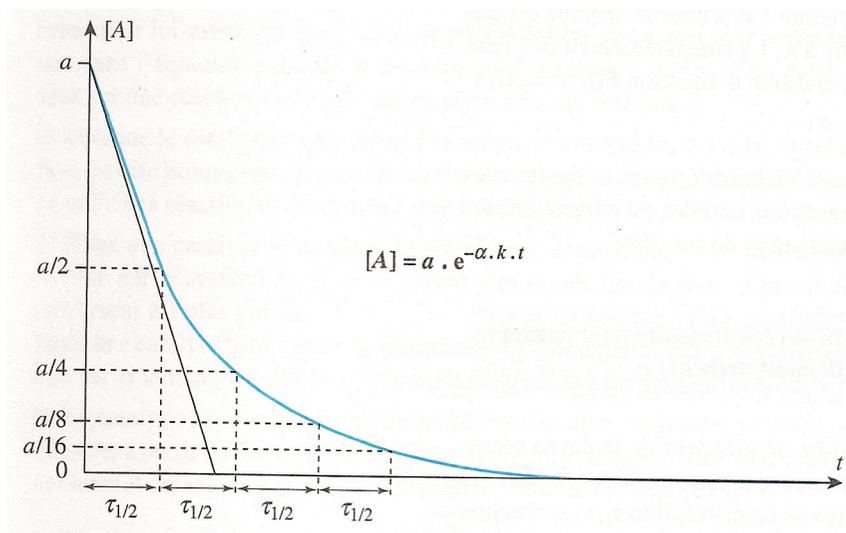
Compte tenu des conditions initiales, la solution de cette équation est : $[A](t) = a \exp(-\alpha kt)$: loi de décroissance exponentielle avec un temps caractéristique $\tau = 1/(\alpha k)$.

Un bilan de matière conduit à :

Espèces	A	B	C
Quant. mat. à $t = 0$	aV	0	0
Quant. mat. à t	$aV - \alpha \xi(t)$	$\xi(t)$	$\xi(t)$
Concentrations à t	$a - \alpha x(t)$	$x(t)$	$x(t)$

où $x = \xi/V$ est l'avancement volumique. De ce bilan, on tire que : $a - \alpha x(t) = a \exp(-\alpha kt)$ d'où :

$$[B](t) = [C](t) = x(t) = \frac{a}{\alpha} [1 - \exp(-\alpha kt)]$$



Définition (temps de demi-réaction)

On appelle *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ la durée au bout de laquelle la moitié du réactif a disparu :

$$[A](t_{1/2}) = a/2 \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\alpha k} = \tau \ln(2)$$

Dans une réaction d'ordre 1, ce temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale a du réactif.

4.2 Réaction totale d'ordre 2

Considérons la réaction totale d'équation-bilan $A + B \rightarrow C + \dots$ et supposons qu'elle admette des ordres partiels en A et B égaux à 1 : $p_A = p_B = 1$. Nous allons étudier deux cas.

a) Les concentrations initiales sont : $[A](0) = [B](0) = a$.

Dans ce cas, un bilan de matière conduit à $x(t)$ étant toujours l'avancement volumique de la réaction :

Espèces	A	B	C
Quant. mat. à $t = 0$	aV	aV	0
Quant. mat. à t	$aV - \xi(t)$	$aV - \xi(t)$	$\xi(t)$
Concentrations à t	$a - x(t)$	$a - x(t)$	$x(t)$

On a donc : $\forall t, [A](t) = [B](t)$, d'où l'équation :

$$v(t) = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} = k [A] [B] \quad \text{d'où} \quad \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2$$

On reconnaît une équation à variables séparables, qui s'intègre en écrivant :

$$\int_a^{[A](t)} \frac{d[A]}{[A]^2} = - \int_0^t k dt$$

donc

$$-\frac{1}{[A](t)} + \frac{1}{a} = -kt \quad \text{soit} \quad \frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{a} + kt$$

Définition (temps de demi-réaction)

Le *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ est encore la durée au bout de laquelle la moitié du réactif a disparu :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{a}{2} \quad \text{d'où} \quad t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

On remarque dans ce cas que $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à la concentration initiale en réactif.

b) Les concentrations initiales sont : $[A](0) = a$ et $[B](0) = b$ avec $a \neq b$.

Un bilan de matière en tout point similaire à celui de l'étude précédente conduit maintenant à :

$$[A](t) = a - x(t) \quad \text{et} \quad [B](t) = b - x(t)$$

et

$$v(t) = \frac{1}{-1} \frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad \text{d'où} \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

Ici, l'équation différentielle à résoudre porte sur l'avancement volumique $x(t)$. Il s'agit là encore d'une équation différentielle à variables séparables qui s'intègre en écrivant :

$$\int_0^{x(t)} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t k dt = kt$$

L'intégrale en x peut se calculer en réduisant la fraction rationnelle à ses éléments simples :

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{C}{a-x} + \frac{C'}{b-x}$$

où C et C' sont deux constantes. Un calcul simple montre que :

$$C = -C' = \frac{1}{b-a}$$

donc

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{b-x} \right)$$

Finalement, on trouve :

$$I = \int_0^{x(t)} \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \int_0^{x(t)} \frac{dx}{a-x} - \frac{1}{b-a} \int_0^{x(t)} \frac{dx}{b-x}$$

d'où :

$$I = \frac{1}{b-a} \left\{ [-\ln(a-x)]_0^{x(t)} - [-\ln(b-x)]_0^{x(t)} \right\}$$

et donc :

$$I = \frac{1}{b-a} \ln \left[\frac{a(b-x(t))}{b(a-x(t))} \right] = kt$$

Remarque : cette expression peut être inversée pour trouver $x(t)$ en fonction de t mais nous allons nous en tenir là pour ce calcul.

Définition (temps de demi-réaction)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est défini ici par rapport au réactif *le moins concentré au départ*. Par exemple, si $a < b$, on définira $t_{1/2}$ en écrivant que :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{a}{2}$$

4.3 Détermination expérimentale de l'ordre d'une réaction

Considérons une réaction totale d'équation-bilan $\alpha A + \beta B \rightarrow \dots$. Le milieu réactionnel est supposé homogène et isochore. La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat.

Supposons que cette réaction chimique admette un ordre. Sa vitesse peut donc s'écrire :

$$v = k[A]^{p_A}[B]^{p_B}$$

Pour déterminer les ordres partiels p_A et p_B , il faut toujours faire plusieurs séries d'expériences à la même température (constante de vitesse k fixée), mais en faisant varier les concentrations initiales. Deux cas extrêmes se présentent :

- L'un des deux réactifs est en large excès par rapport à l'autre : c'est la *dégénérescence de l'ordre*.

- Les concentrations initiales en A et B sont en proportions stoechiométriques.

a) Un des réactifs est en large excès : B par exemple

En posant $[A](0) = a$ et $[B](0) = b$, ces concentrations initiales vérifient : $a \ll b$ (on précisera cela par la suite). A est le réactif limitant. En introduisant l'avancement volumique $x(t) = \xi(t)/V$, on peut exprimer les concentrations à l'instant t :

$$\begin{cases} [A](t) &= a - \alpha x(t) \\ [B](t) &= b - \beta x(t) \end{cases}$$

A étant le réactif limitant, on a : $[A]_{\text{final}} = 0$ donc $a - \alpha x_{\text{max}} = 0$, d'où $x_{\text{max}} = a/\alpha$. La concentration finale en B vaut alors : $[B]_{\text{final}} = b - \beta x_{\text{max}} = b - \beta a/\alpha$. Donc si :

$$b \gg \frac{\beta a}{\alpha} \quad \text{alors} \quad [B]_{\text{final}} \approx b \quad \text{donc} \quad \forall t, [B](t) \approx b$$

Cela implique :

$$v = k [A]^{p_A} [B]^{p_B} \approx \underbrace{k b^{p_B}}_{\text{noté } k_{\text{app}}} [A]^{p_A} = k_{\text{app}} [A]^{p_A}$$

Tout se passe comme si on avait une réaction avec le seul réactif A : $\alpha A \rightarrow \dots$ d'ordre partiel p_A et avec une "constante" de vitesse k_{app} . On dit qu'il y a *dégénérescence de l'ordre*.

b) Mélange stoechiométrique

Dans ce cas, les concentrations initiales sont : $[A](0) = \alpha C_0$ et $[B](0) = \beta C_0$ où C_0 est une concentration donnée. À l'instant t ,

un bilan de matière conduit à (x étant toujours l'avancement volumique) :

$$\begin{cases} [A](t) &= \alpha C_0 - \alpha x(t) &= \alpha (C_0 - x(t)) \\ [B](t) &= \beta C_0 - \beta x(t) &= \beta (C_0 - x(t)) \end{cases}$$

La vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v = k [A]^{p_A} [B]^{p_B} = k \alpha^{p_A} \beta^{p_B} (C_0 - x)^{p_A + p_B}$$

ce qui peut encore s'écrire, en remarquant que $p_A + p_B = p$ est l'ordre global de la réaction :

$$v = k \underbrace{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{p_B}}_{\text{noté } k_a} [A]^p = k \underbrace{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{p_A}}_{\text{noté } k_b} [B]^p$$

Tout se passe donc comme si on avait une réaction chimique avec un seul réactif (A ou B) possédant un ordre partiel p et une constante de vitesse k_a ou k_b .

c) Détermination de l'ordre

On suppose maintenant que la vitesse de réaction v ne dépend que d'une seule concentration (celle de A par exemple). On peut toujours se ramener à cela par une des deux méthodes décrites dans les deux sections précédentes. Supposons donc qu'on puisse écrire :

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

avec, à $t = 0$, $[A](0) = a$.

Pour déterminer la valeur de p , il y a deux méthodes intéressantes :

- **La méthode des temps de demi-réactions** : il est facile de montrer que, si $p = 1$, $t_{1/2}$ ne dépend pas de a et que, dans le cas où $p \neq 1$ alors $t_{1/2} = \text{Cste} \times a^{1-p}$. La mesure du temps de demi-réaction permet donc de trouver p .
- **La méthode intégrale** : on fait une hypothèse sur la valeur de p (on suppose par exemple que p est un entier : 0, 1 ou 2). On résout l'équation différentielle pour trouver $[A](t)$ en fonction du temps et on compare aux valeurs expérimentales. Cette comparaison se fait toujours en se ramenant à une loi affine entre la concentration $[A](t)$ et le temps t car il est plus facile de vérifier si des points sont alignés ou non (d'où l'utilité de la régression linéaire ou d'un tracé graphique).