Analyse des cinétiques bi-moléculaires du second ordre

Loi de vitesse pour la réaction élémentaire $A + A = 2A \rightarrow P$

$$-\frac{1}{2}\frac{d[A(t)]}{dt}=\frac{d[P(t)]}{dt}=k[A(t)]^2 \qquad (1)$$

$$-\frac{1}{2}\int_0^t \frac{d[A(t')]}{dt'}=\int_0^t k[A(t')]^2 \qquad (2)$$

$$-\int_0^t \frac{d[A(t')]}{[A(t')]^2}=2k\int_0^t dt' \qquad (3)$$

$$\frac{1}{[A(t')]}\Big|_o^t=2kt'\Big|_o^t \qquad (4)$$

$$\frac{1}{[A(t)]}-\frac{1}{[A(0)]}=2kt-(2k0) \qquad (5)$$

Condition initiale $[A(t=0)] = [A_o]$

$$\frac{1}{[A(t)]}=2kt+\frac{1}{[A_o]}=\frac{2k[A_o]t+1}{[A_o]} \qquad (6)$$

$$[A(t)]=\frac{[A_o]}{1+2k[A_o]t} \qquad (7)$$

Maintenant, résoudre pour les produits :

$$\frac{d[P(t)]}{dt}=k[A(t)]^2=k\frac{[A_o]^2}{(1+2k[A_o]t)^2} \qquad (8)$$

$$\int_0^t d[P(t')]=k[A_o]^2\int_0^t \frac{dt'}{(1+2k[A_o]t')^2} \qquad (9)$$

$$[P(t')]\Big|_0^t=k[A_o]^2\frac{-1}{2k[A_o](1+2k[A_o]t')}\Big|_0^t=\frac{-[A_o]}{2(1+2k[A_o]t')}\Big|_0^t \qquad (10)$$

$$[P(t)]-[P(0)]=-\frac{[A_o]}{2}\left(\frac{1}{1+2k[A_o]t}-\frac{1}{1+2k[A_o]0}\right)=-\frac{[A_o]}{2}\left(\frac{1-(1+2k[A_o]t)}{1+2k[A_o]t}\right)=\frac{k[A_o]^2t}{1+2k[A_o]t} \qquad (11)$$

Utilisant la condition initiale $[P(0)] = [P_o]$, on obtient

$$[P(t)] = [P_o] + k[A_o]t\ \frac{[A_o]}{1+2k[A_o]t} = [P_o] + k[A_o]t\ [A(t)] \quad (12)$$

On trouve facilement que ces relations satisfont la loi de vitesse énoncée en (1)

$$-\frac{1}{2}\frac{d[A(t)]}{dt} = -\frac{1}{2}\left(-\frac{2k[A_o]^2}{(1+2k[A_o]t)^2}\right) = k[A(t)]^2 \quad (13)$$

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = 0 + k[A_o][A(t)] + k[A_o]t\,\frac{d[A(t)]}{dt} = \frac{k[A_o]^2}{1+2k[A_o]t} - \frac{2k^2[A_o]^3 t}{(1+2k[A_o]t)^2} \quad (14)$$

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = \frac{k[A_o]^2}{1+2k[A_o]t}\left(1-\frac{2k[A_o]t}{1+2k[A_o]t}\right) = \frac{k[A_o]^2}{1+2k[A_o]t}\left(\frac{(1+2k[A_o]t)-2k[A_o]t}{1+2k[A_o]t}\right) = \frac{k[A_o]^2}{(1+2k[A_o]t)^2} = k[A(t)]^2 \quad (15)$$

Graphiquement, on obtient pour k = 1 L mole^{-1} s^{-1} et $[P_o]$=0: