

Glossaire

[Ajustement](#)
[Avancement](#)
[Biexponentielle](#)
[Classe de compatibilité stœchiométrique](#)
[Coefficients stœchiométriques](#)
[Durée de vie \(ou constante de temps\)](#)
[Erreur résiduelle](#)
[Espace stœchiométrique](#)
[Espèce](#)
[Exponentielle décroissante](#)
[Hypothèses H1](#)
[Invariance de type 1](#)
[Invariance de type 2](#)
[Matrice des coefficients stœchiométriques](#)
[Molécularité d'une réaction élémentaire](#)
[Optimisation](#)
[Point isosbestique](#)
[Rendement quantique](#)
[Simplex de réaction](#)
[Temps de demi-vie](#)
[Vecteur-réaction](#)

Ajustement

Disposant de données expérimentales d'une part, et d'un modèle quantitatif susceptible de les expliquer d'autre part, on entend par ajustement l'*optimisation* des paramètres de ce modèle en vue de *minimiser* l'[erreur résiduelle](#) entre données calculées par ce modèle et expérimentales.

La procédure d'optimisation peut conduire au *minimum absolu*, minimum des minima ou *global*, de la fonction d'erreur, ou à un *minimum local*, en général considéré comme *faux minimum*.

D'autre part, l'ajustement peut concerner une seule variable expérimentale ou plusieurs simultanément (*ajustement multi-variable*), et même plusieurs expériences indépendantes (*ajustement multi-expériences*). On parle alors de *traitement global* des données (à ne pas confondre avec minimum global).

Avancement

Si q désigne le nombre d'actes élémentaires de transformation de molécules depuis le début de la réaction, l'avancement de la réaction élémentaire (ou pseudo-élémentaire) à l'instant t est :

$$\xi = q / N_A = (n_{i(t)} - n_{i(0)}) / (v'_i - v_i) \quad \forall i$$

N_A étant le nombre d'Avogadro, n_i le nombre de moles de l'espèce i , v'_i et v_i ses coefficients stœchiométriques de production et de consommation, respectivement. L'avancement désigne indifféremment la consommation ou la production, il est toujours positif et s'exprime en moles.

Dans un système à volume constant, on utilise le plus souvent l'*avancement*

volumique : $x = \xi / V$ (mol.L⁻¹).

L'avancement volumique normalisé, $\chi = (A_0 - A) / (A_0 - A_e)$, est une grandeur adimensionnelle qui varie de 0 à 1 ($t = 0$ à t_∞). On lui associe en général la vitesse normalisée, adimensionnelle également : $r_{norm} = r / r_{initiale}$ ou r / r_{max}

Bi-exponentielle

Somme de deux exponentielles (décroissantes en général), de la forme :

$$f(t) = X_1 e^{-k_1 t} + X_2 e^{-k_2 t}$$

où X_1 et X_2 sont les amplitudes, k_1 et k_2 des constantes positives ($k_1 \neq k_2$).

Les dérivées premières et secondes sont donc

$$df(t)/dt = -k_1 X_1 e^{-k_1 t} - k_2 X_2 e^{-k_2 t}$$

$$d^2f(t)/dt^2 = k_1^2 X_1 e^{-k_1 t} + k_2^2 X_2 e^{-k_2 t}$$

- Si X_1 et X_2 sont de même signe, la courbe représentative présente une phase rapide, correspondant à la plus grande constante, suivie d'une phase plus lente.

Dans ces deux phases, $f(t)$ évolue dans la même direction et la valeur absolue de sa dérivée, $df(t)/dt$, décroît. Il n'y a ni extrênum, ni point d'inflexion, les dérivées premières et secondes ne pouvant s'annuler.

- Si X_1 et X_2 sont de signe opposé, il y a un extrênum à $t = \ln[-(k_2 X_2)/(k_1 X_1)] / (k_2 - k_1)$ et un point d'inflexion à $t = \ln[-(k_2^2 X_2)/(k_1^2 X_1)] / (k_2 - k_1)$, qui peuvent dans certains cas se trouver à l'origine, $t = 0$.

Ces observations se généralisent aux sommes d'un nombre quelconque d'exponentielles décroissantes, ou **multi-exponentielles**.

Classe de compatibilité stœchiométrique (Δ)

Sous-ensemble de l'espace stœchiométrique contenant la trajectoire d'une réaction composée, déterminé par les conditions initiales, et parallèle aux vecteurs-réaction. Synonyme : *simplex de réaction*.

Coefficients stœchiométriques

Coefficients qui expriment les proportions (en moles) de réactifs consommés et de produits formés.

Dans un bilan global, ces coefficients peuvent n'être définis qu'à un facteur de proportionnalité près.

Dans le cas d'une *réaction élémentaire*, intervenant dans la loi de vitesse, ils représentent le nombre exact de molécules réellement impliquées dans un *acte réactionnel élémentaire*, ils sont donc parfaitement déterminés : la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs est la *molécularité*. Une espèce peut être à la fois réactif et produit et peut donc avoir un coefficient stœchiométrique ν comme réactif, qui intervient en général dans la loi de vitesse, et ν' comme produit. Le coefficient stœchiométrique résultant est $\nu' - \nu$.

Dans une *réaction composée*, les coefficients stœchiométriques résultant, $\nu' - \nu$, des

L espèces impliquées dans R réactions constituent la matrice des coefficients stœchiométriques, \mathbf{S}_{RL} .

Durée de vie (ou constante de temps) : τ

Inverse de la constante de vitesse d'ordre 1 : $\tau = 1 / k$

Erreur résiduelle

Mesure de l'écart entre des données calculées à l'aide d'un modèle quantitatif et des données expérimentales. C'est une fonction des paramètres de ce modèle, qui peut donc être réduite, minimisée, par l'optimisation de ces derniers (voir [Ajustement](#)).

En général, on utilise la *somme des carrés des écarts* :

$$Er = \sum_i [(c_i - e_i)^2] / n$$

c_i et e_i désignant respectivement la valeur calculée et expérimentale au point i , et n le nombre total de points.

Il est parfois préférable d'utiliser une *somme pondérée des carrés des écarts* :

$$Er = \sum_i [w_i (c_i - e_i)^2] / n$$

où w_i désigne le poids affecté au point i . Ce dernier devrait se rapprocher autant que possible de l'inverse de la variance à ce point ($w_i = 1/\sigma_i^2$), de façon à se rapprocher du "chi carré" :

$$\chi^2 = \sum_i [(c_i - e_i)^2 / \sigma_i^2] / (n - p - 1)$$

où p désigne le nombre de paramètres libres, ajustables (mais il n'est pas toujours facile d'évaluer correctement la variance en chaque point).

Espace stœchiométrique (\mathcal{S}), (ou sous-espace...)

Sous-espace R^Q défini par Q [vecteurs-réaction](#) indépendants d'une réaction composée, Q étant le rang de la [matrice des coefficients stœchiométriques](#) \mathbf{S} .

Espèce

Toute entité *chimiquement identifiable*. Ainsi, par exemple, deux structures moléculaires identiques mais avec des charges électriques différentes constituent deux espèces.

Exponentielle décroissante

fonction exponentielle à coefficient négatif : $f(t) = X e^{-k t}$. L'adjectif "décroissante" s'applique à exponentielle : la fonction elle même peut être croissante ou décroissante suivant le signe de X . L'exponentielle "croissante", plus souvent nommée "croissance exponentielle", est de la forme : $f(t) = X e^{+kt}$ (avec $k > 0$), et a un caractère explosif !

Hypothèses H1

Hypothèses générales adoptées dans la 1^e partie de ce cours :

- la réaction a lieu dans un *système fermé*, c'est-à-dire n'échangeant avec l'extérieur que de l'énergie (chaleur ou rayonnement).
- ce système est *thermostaté*, de sorte que les paramètres liés à la température seront considérés comme constants au cours de la réaction.
- il est *homogène*, c'est-à-dire que les concentrations ne dépendent pas des coordonnées spatiales et qu'il n'y a donc pas, macroscopiquement du moins, de phénomènes de transport (diffusion ou convection).
- nous le supposons de plus *monophasique* et à *volume constant*.

Invariance de type 1

Une équation cinétique est *invariante de type 1* si elle ne change pas lorsqu'on change la concentration par une concentration proportionnelle. Ainsi, l'équation cinétique d'une réaction monomoléculaire :

$$dA/dt = -kA$$

ne change pas si on change A en $X = \alpha A$. En effet on a alors :

$$dX/dt = d(\alpha A)/dt = \alpha dA/dt = -k\alpha A = -kX$$

qui est bien la même équation.

Cela signifie que *le changement de la concentration initiale du réactif ne change pas l'échelle de temps de la réaction* : le temps nécessaire pour obtenir un avancement donné de la réaction est indépendant de la concentration initiale (en particulier : le temps de demi-vie, $t_{1/2}$, est constant).

Invariance de type 2

Une équation cinétique est *invariante de type 2* si elle ne change pas lorsqu'on multiplie la concentration par un facteur α et qu'on divise le temps par le même facteur. Ainsi, l'équation cinétique de la réaction bimoléculaire pure :

$$dA/dt = -kA^2$$

ne change pas si l'on change A en $X = \alpha A$ et t en $\theta = t/\alpha$:

$$dX/d\theta = d(\alpha A)/d(t/\alpha) = \alpha^2 dA/dt = -\alpha^2 kA^2 = -kX^2$$

qui est bien la même équation.

Cela signifie que *la multiplication des concentrations initiales par un même facteur divise l'échelle de temps par ce facteur*, sans changer la forme de la courbe.

Dans le cas où les équations cinétiques dépendent de plusieurs concentrations, il faut considérer l'ensemble du système d'équations différentielles, et multiplier **toutes les concentrations par le même facteur**. Par exemple pour la réaction bimoléculaire générale :

$$dA/dt = -k AB$$

$$dB/dt = k AB$$

en changeant A en $X = \alpha A$; B en $Y = \alpha B$ et t en $\theta = t/\alpha$

$$dX/d\theta = \alpha^2 dA/dt = -\alpha^2 k AB = -kXY$$

$$dY/d\theta = kXY$$

C'est alors le **système d'équations** qui est invariant de type 2.

On peut définir de manière analogue l'*invariance de type 3* par multiplication de toutes les concentrations par un même facteur et division du temps par le carré de ce facteur.

Matrice des coefficients stœchiométriques

Matrice dont les lignes sont les [vecteurs-réaction](#).

Molécularité d'une réaction élémentaire

Nombre de molécules de réactifs impliquées dans un acte réactionnel élémentaire (niveau microscopique). Cette notion ne s'applique donc qu'aux *réactions élémentaires*.

- $A \rightarrow P$ est une réaction *monomoléculaire*
- $2A \rightarrow P$, $A + B \rightarrow P$ sont des réactions *bimoléculaires*
- les réactions trimoléculaires sont très rares et une molécularité supérieure n'est pas envisageable.

Par extension, on emploie aussi le terme de *molécularité d'une espèce* au sein d'une réaction élémentaire (ainsi, dans $A + B \rightarrow P$, les molécularités des espèces A et B sont 1, et la molécularité de la réaction est 2)

Optimisation (ou minimisation)

Voir [Ajustement](#).

Point isosbestique

Point d'un spectre d'absorption invariant en fonction du temps ou d'une autre variable x (concentration par exemple). Il correspond souvent à un point de croisement des spectres d'absorption de deux espèces A et B se transformant l'une dans l'autre sans aucun intermédiaire : leurs coefficients d'extinction molaire à cette longueur d'onde sont égaux ($\epsilon_A = \epsilon_B$) et la somme de leurs concentrations est constante ($A(x) + B(x) = C_0$), de sorte que l'on a :

$$\text{Abs} = \ell (\epsilon_A A + \epsilon_B B) = \ell \epsilon_A C_0 = \text{cte.}$$

Toutefois, si cette situation implique nécessairement la présence d'un point isosbestique, la réciproque n'est pas vraie : la présence d'un point isosbestique peut se produire dans des situations différentes où, en particulier, plus de deux espèces absorbantes sont présentes. Un point isosbestique ne doit donc être considéré que comme un indicateur que la situation ci-dessus est *possible* : elle doit être confirmée par d'autres éléments. (voir une [note complémentaire, Chapitre VII](#))

Rendement quantique

d'une réaction photochimique : nombre de molécules transformées sur le nombre de photons absorbés par le réactif, et par unité de temps.

de fluorescence : nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés.

Simplex de réaction

[Classe de compatibilité stœchiométrique](#) (Δ)

Temps de demi-vie : $t_{1/2}$

Temps correspondant à la consommation moitié de la consommation totale d'un réactif au cours d'une réaction, soit $(A_0 - A_e) / 2$. S'il s'agit d'une réaction d'ordre 1, $t_{1/2} = (\ln 2) / k$.

Vecteur-réaction d'une réaction élémentaire

Vecteur dont les composantes sont les coefficients stœchiométriques résultants ($v' - v$) de toutes les espèces impliquées. Le vecteur-réaction indique la direction et l'amplitude du déplacement du point représentatif de la réaction dans l'espace réactionnel, lors de chaque acte élémentaire de la réaction. Exemples :

$\{-1, -1, 2\}$ est le vecteur-réaction de la réaction $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$

$\{-1, -1, 1, 1\}$ est le vecteur-réaction de la réaction $\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$

$\{-1, 1\}$ est le vecteur-réaction de la réaction $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B}$