Analyse des cinétiques bi-moléculaires du second ordre

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

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

Posons les conditions initiales $[A(t{=}0)] = [A_o]$, $[B(t{=}0)] = [B_o]$, $[P(t{=}0)] = [P_o]$

Ainsi,

$[P(t)] = [P_o] + \{[A_o] - [A(t)]\}$ ou $[A(t)] = [A_o] + [P_o] - [P(t)]$ (2)

et

$[P(t)] = [P_o] + \{[B_o] - [B(t)]\}$ ou $[B(t)] = [B_o] + [P_o] - [P(t)]$ (3)

On substitue ces relations dans (1)

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k\{[A_o]+[P_o]-[P(t)]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t)]\} \qquad (4)$$

$$\int_0^t \frac{d[P(t')]}{\{[A_o]+[P_o]-[P(t')]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t')]\}} = k\int_0^t dt' \qquad (5)$$

On peut réexprimer le membre de gauche à l'aide de la méthode des fractions partielles :

$$\frac{1}{\{[A_o]+[P_o]-[P(t)]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t)]\}} = \frac{\alpha}{([A_o]+[P_o]-[P(t)])} + \frac{\beta}{([B_o]+[P_o]-[P(t)])} \qquad (6)$$

$$1 = \frac{\alpha\{[A_o]+[P_o]-[P(t)]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t)]\}}{([A_o]+[P_o]-[P(t)])} + \frac{\beta\{[A_o]+[P_o]-[P(t)]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t)]\}}{([B_o]+[P_o]-[P(t)])} \qquad (7)$$

$$1 = \alpha\{[B_o]+[P_o]-[P(t)]\} + \beta\{[A_o]+[P_o]-[P(t)]\} = \alpha\{[B_o]+[P_o]\} + \beta\{[A_o]+[P_o]\} - (\alpha+\beta)[P(t)] \qquad (8)$$

Pour obetnir la solution non-triviale (i.e., $[P(t)] \neq 0$), cette relation ne peut être respectée que si

$\alpha\{[B_o]+[P_o]\} + \beta\{[A_o]+[P_o]\} = 1$ et (9)

$\alpha + \beta = 0$ (10)

ou de façon vectorielle

$$\begin{pmatrix} \{[B_o]+[P_o]\} & \{[A_o]+[P_o]\} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{11}$$

qu'on peut résoudre aisément par la méthode de Cramer

$$\alpha=\frac{\begin{vmatrix} 1 & \{[A_o]+[P_o]\} \\ 0 & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \{[B_o]+[P_o]\} & \{[A_o]+[P_o]\} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}}=\frac{1}{[B_o]-[A_o]} \tag{12}$$

$$\beta=\frac{\begin{vmatrix} \{[B_o]+[P_o]\} & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \{[B_o]+[P_o]\} & \{[A_o]+[P_o]\} \\ 1 & 1 \end{vmatrix}}=\frac{-1}{[B_o]-[A_o]} \tag{13}$$

Alternativement, on peut utiliser les limites suivantes :

Quand $[P(t)]\rightarrow[A_o]+[P_o]$, on peut négliger le deuxième terme du membre de droite dans (6) ainsi,

$$\frac{1}{\{[A_o]+[P_o]-([A_o]+[P_o])\}\{[B_o]+[P_o]-([A_o]+[P_o])\}}=\frac{\alpha}{\{[A_o]+[P_o]-([A_o]+[P_o])\}}+0 \tag{14}$$

qui donne

$$\alpha=\frac{1}{[B_o]-[A_o]} \tag{15}$$

Par analogie, quand $[P(t)]\rightarrow[B_o]+[P_o]$, on peut négliger le premier terme du membre de droite dans (6 ainsi,

$$\frac{1}{\{[A_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\}\{[B_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\}}=0+\frac{\beta}{\{[B_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\}} \tag{16}$$

qui donne

$$\beta=\frac{1}{[A_o]-[B_o]} \tag{17}$$

On substitue (15) et (17) dans (6) et réexprime (5) de la façon suivante :

$$\int_0^t \frac{d[P(t')]}{\{[A_o]+[P_o]-[P(t')]\}\{[B_o]+[P_o]-[P(t')]\}} = \frac{1}{[A_o]-[B_o]}\left\{\int_0^t \frac{-d[P(t')]}{\{[A_o]+[P_o]-[P(t')]\}} + \int_0^t \frac{d[P(t')]}{\{[B_o]+[P_o]-[P(t')]\}}\right\} = k\int_0^t dt' \tag{18}$$

$$\frac{1}{[A_o]-[B_o]}\left\{\ln([A_o]+[P_o]-[P(t')])\,\Big|_0^t - \ln([B_o]+[P_o]-[P(t')])\,\Big|_0^t\right\} = kt'\,\Big|_0^t \tag{19}$$

Condition initiale $[P(t=0)]=[P_o]$

$$\frac{1}{[A_o]-[B_o]}\{\ln([A_o]+[P_o]-[P(t)]) - \ln([A_o]+[P_o]-[P_o]) - \ln([B_o]+[P_o]-[P(t)]) + \ln([B_o]+[P_o]-[P_o])\} = kt - k0 \tag{20}$$

$$\frac{1}{[A_o]-[B_o]}\left\{\ln\left(\frac{[A_o]+[P_o]-[P(t)]}{[B_o]+[P_o]-[P(t)]}\right) + \ln\left(\frac{[B_o]}{[A_o]}\right)\right\} = kt \tag{21}$$

$$\ln\left\{\frac{[A_o]+[P_o]-[P(t)]}{[B_o]+[P_o]-[P(t)]}\, x\, \frac{[B_o]}{[A_o]}\right\} = ([A_o]-[B_o])kt \tag{22}$$

$$\frac{[A_o]+[P_o]-[P(t)]}{[B_o]+[P_o]-[P(t)]}\, x\, \frac{[B_o]}{[A_o]} = \exp([A_o]-[B_o])kt \tag{23}$$

$$\frac{[A_o]+[P_o]-[P(t)]}{[B_o]+[P_o]-[P(t)]} = \frac{[A_o]}{[B_o]}\exp([A_o]-[B_o])kt \tag{24}$$

$$[A_o]+[P_o]-[P(t)] = ([B_o]+[P_o]-[P(t)])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt \tag{25}$$

$$[P(t)] = [A_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o]-[P(t)])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt \tag{26}$$

$$[P(t)] - [P(t)]\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt = [A_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt \tag{27}$$

$$[P(t)]\left\{1-\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt\right\} = [A_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt \tag{28}$$

$$[P(t)] = \frac{[A_o]+[P_o]-([B_o]+[P_o])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt}{1-\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o]-[B_o])kt} \tag{29}$$

De (2), on obtient

$$[A(t)] = [A_o] + [P_o] - \frac{[A_o] + [P_o] - ([B_o] + [P_o])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt}{1 - \left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt} \tag{30}$$

Alors que (3) indique que

$$[B(t)] = [B_o] + [P_o] - \frac{[A_o] + [P_o] - ([B_o] + [P_o])\left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt}{1 - \left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt} \tag{31}$$

Pour la condition initiale $[P_o]=0$, on trouve

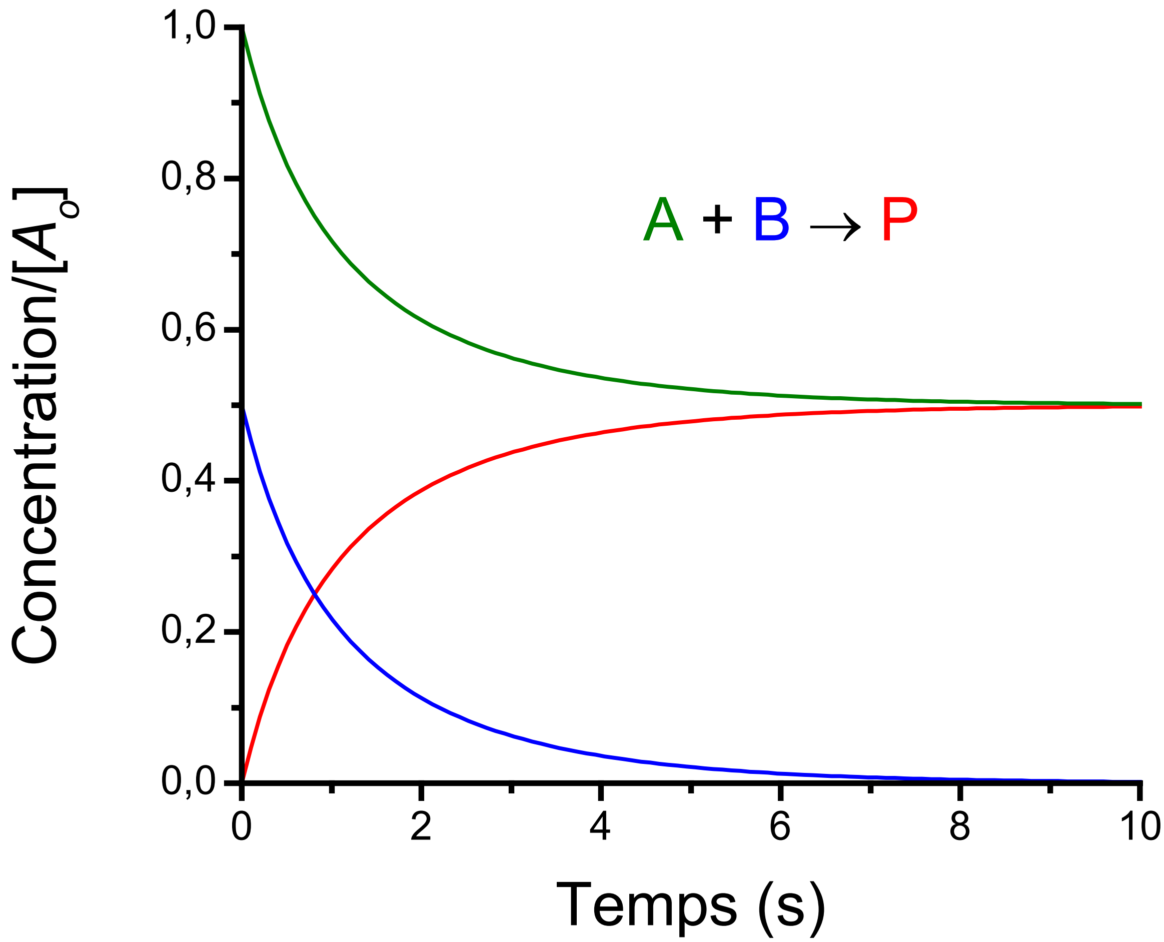
$$[P(t)] = \frac{[A_o]\{1 - \exp([A_o] - [B_o])kt\}}{1 - \left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt} \tag{32}$$

$$[A(t)] = [A_o] - \frac{[A_o]\{1 - \exp([A_o] - [B_o])kt\}}{1 - \left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt} \tag{33}$$

et

$$[B(t)] = [B_o] - \frac{[A_o]\{1 - \exp([A_o] - [B_o])kt\}}{1 - \left(\frac{[A_o]}{[B_o]}\right)\exp([A_o] - [B_o])kt} \tag{34}$$

Graphiquement, on obtient pour k = 1 L mole^{-1} s^{-1}, $[A_o]= 2[B_o]$, et $[P_o]=0$



Concentration/[A_o]
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
2
4
6
8
10
Temps (s)
A + B → P