Analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre en série

Loi de vitesse pour les réactions élémentaires séquentielles A $\xrightarrow{k_1}$ B $\xrightarrow{k_2}$ C

$$-\frac{d[A(t)]}{dt}=k_1[A(t)] \tag{1}$$

$$\frac{d[B(t)]}{dt}=k_1[A(t)]-k_2[B(t)] \tag{2}$$

$$\frac{d[C(t)]}{dt}=k_2[B(t)] \tag{3}$$

On connaît la solution de (1) avec la condition initiale $[A(0)]=[A_o]$

$$[A(t)] = [A_o] \exp(-k_1 t) \tag{4}$$

On substitue (4) dans (2) et (3) pour obtenir

$$\frac{d[B(t)]}{dt}=k_1[A_o]\exp(-k_1 t)-k_2[B(t)] \tag{5}$$

$$\frac{d[C(t)]}{dt}=k_2[B(t)] \tag{6}$$

Ces deux équations différentielles couplées peuvent être résolues par la technique des transformées de Laplace utilisant les conditions initiales $[B(0)]=[B_o]$ et $[C(0)]=[C_o]$

$$£\left\{\frac{d[B(t)]}{dt}\right\}=s£\{[B(t)]\}-[B_o]=k_1[A_o]£\{\exp(-k_1 t)\}-k_2£\{[B(t)]\}=\frac{k_1[A_o]}{s+k_1}-k_2£\{[B(t)]\} \tag{7}$$

$$£\left\{\frac{d[C(t)]}{dt}\right\}=s£\{[C(t)]\}-[C_o]=k_2£\{[B(t)]\} \tag{8}$$

On réarrange pour obtenir

$$s£\{[B(t)]\}+k_2£\{[B(t)]\}=(s+k_2)£\{[B(t)]\}=\frac{k_1[A_o]}{s+k_1}+[B_o] \tag{9}$$

$$-k_2 £\{[B(t)]\}+s£\{[C(t)]\}=[C_o] \tag{10}$$

qui peut s’exprimer de façon vectorielle comme suit

$$\begin{pmatrix} (s+k_2) & 0 \\ (-k_2) & s \end{pmatrix}\begin{pmatrix} £\{[B(t)]\} \\ £\{[C(t)]\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{k_1[A_o]}{s+k_1}+[B_o]\right) \\ [C_o] \end{pmatrix} \tag{11}$$

Ce système se solutionne aisément par la méthode de Cramer

$$£\{[B(t)]\} = \frac{\begin{vmatrix} \dfrac{k_1[A_o]}{s+k_1}+[B_o] & 0 \\ [C_o] & s \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (s+k_2) & 0 \\ (-k_2) & s \end{vmatrix}} = \frac{\dfrac{k_1[A_o]s}{s+k_1}+[B_o]s}{(s+k_2)s} = \frac{k_1[A_o]}{(s+k_1)(s+k_2)} + \frac{[B_o]}{s+k_2} = \frac{\alpha}{(s+k_1)} + \frac{\beta}{(s+k_2)} + \frac{[B_o]}{s+k_2} \tag{12}$$

On réexprime les deux premiers termes du membre de droite par la méthode des fractions partielles. Quand s=-k_1, $\alpha=\dfrac{k_1[A_o]}{k_2-k_1}$ alors que quand s=-k_2, $\beta=\dfrac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}$. Ces relations sont substituées dans (12) pour obtenir

$$£\{[B(t)]\}=\frac{k_1[A_o]}{k_2-k_1}\frac{1}{(s+k_1)}+\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\frac{1}{(s+k_2)}+\frac{[B_o]}{s+k_2} \tag{13}$$

La transformée inverse donne

$$£_{-1}£\{[B(t)]\}=\frac{k_1[A_o]}{k_2-k_1}£_{-1}\left\{\frac{1}{(s+k_1)}\right\}+\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}£_{-1}\left\{\frac{1}{(s+k_2)}\right\}+[B_o]£_{-1}\left\{\frac{1}{s+k_2}\right\} \tag{14}$$

$$[B(t)]=\frac{k_1[A_o]}{k_2-k_1}\exp(-k_1t)+\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\exp(-k_2t)+[B_o]\exp(-k_2t)=\frac{k_1[A_o]}{k_2-k_1}[\exp(-k_1t)-\exp(-k_2t)]+[B_o]\exp(-k_2t) \tag{15}$$

Maintenant, on solutionne pour $[C(t)]$

$$£\{[C(t)]\} = \frac{\begin{vmatrix} (s+k_2) & \dfrac{k_1[A_o]}{s+k_1}+[B_o] \\ (-k_2) & [C_o] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (s+k_2) & 0 \\ (-k_2) & s \end{vmatrix}} = \frac{(s+k_2)[C_o]+\dfrac{k_1k_2[A_o]}{s+k_1}+k_2[B_o]}{(s+k_2)s} = \frac{[C_o]}{s} + \frac{k_1k_2[A_o]}{(s+k_1)(s+k_2)s} + \frac{k_2[B_o]}{(s+k_2)s} \tag{16}$$

On réexprime les deux derniers termes du membre de droite par la méthode des fractions partielles

$$\pounds\{[C(t)]\}=\frac{[C_o]}{s}+\frac{k_1k_2[A_o]}{(s+k_1)(s+k_2)s}+\frac{k_2[B_o]}{(s+k_2)s}=\frac{[C_o]}{s}+\frac{\alpha}{(s+k_1)}+\frac{\beta}{(s+k_2)}+\frac{\delta}{s}+\frac{\mu}{(s+k_2)}+\frac{\nu}{s} \quad (17)$$

Quand s=-k_1, $\alpha=\frac{-k_2[A_o]}{k_2-k_1}$; quand s=-k_2, $\beta=\frac{-k_1[A_o]}{k_1-k_2}$ et $\mu=-[B_o]$ alors que quand s=0, $\delta=[A_o]$ et $\nu=[B_o]$. Ces relations sont substituées dans (17)

$$\pounds\{[C(t)]\}=[C_o]\frac{1}{s}-\left(\frac{k_2[A_o]}{k_2-k_1}\right)\frac{1}{(s+k_1)}-\left(\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\right)\frac{1}{(s+k_2)}+[A_o]\frac{1}{s}-[B_o]\frac{1}{(s+k_2)}+[B_o]\frac{1}{s} \quad (18)$$

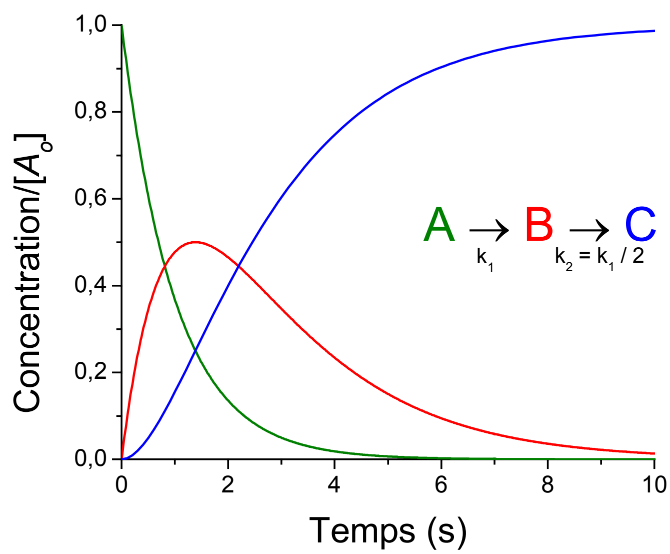
$$\pounds\{[C(t)]\}=([A_o]+[B_o]+[C_o])\frac{1}{s}-\left(\frac{k_2[A_o]}{k_2-k_1}\right)\frac{1}{(s+k_1)}-\left[\left(\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\right)+[B_o]\right]\frac{1}{(s+k_2)} \quad (19)$$

La transformée inverse donne

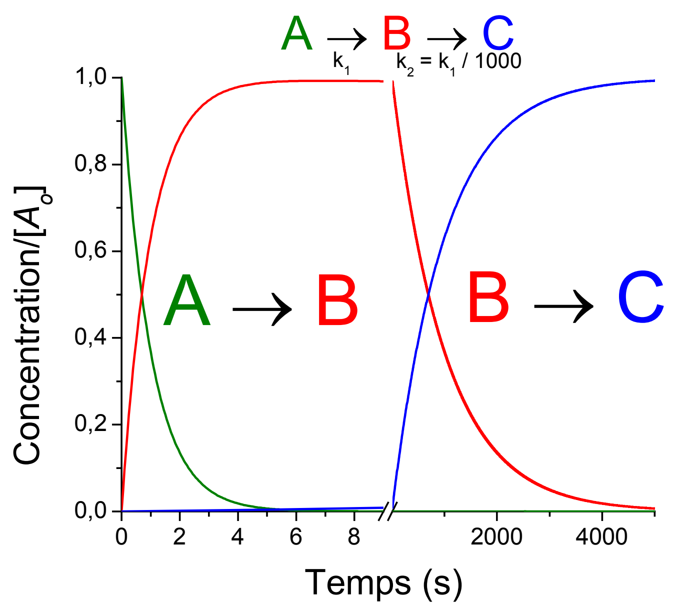
$$\pounds^{-1}\pounds\{[C(t)]\}=([A_o]+[B_o]+[C_o])\pounds^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\}-\left(\frac{k_2[A_o]}{k_2-k_1}\right)\pounds^{-1}\left\{\frac{1}{(s+k_1)}\right\}-\left[\left(\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\right)+[B_o]\right]\pounds^{-1}\left\{\frac{1}{(s+k_2)}\right\} \quad (20)$$

$$[C(t)]=([A_o]+[B_o]+[C_o])-\left(\frac{k_2[A_o]}{k_2-k_1}\right)\exp(-k_1t)-\left[\left(\frac{k_1[A_o]}{k_1-k_2}\right)+[B_o]\right]\exp(-k_2t) \quad (21)$$

Graphiquement, on obtient pour k_1 = 1 s^{-1}, k_2 = 0.5 s^{-1} et $[B_o]$=$[C_o]$=0

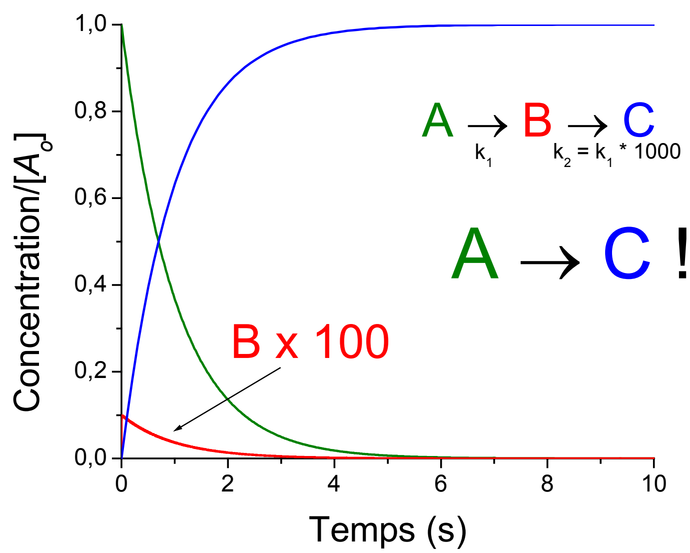


Graphiquement, on obtient pour $k_1 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 0.001\ \mathrm{s}^{-1}$ et $[B_o]=[C_o]=0$



On observe le découplage des deux réactions consécutives.

Pour $k_1 = 1\ \mathrm{s}^{-1}$, $k_2 = 1000\ \mathrm{s}^{-1}$ et $[B_o]=[C_o]=0$, on obtient



Cette situation correspond à A→B étant l'étape cinétiquement déterminante. Dans ce cas particulier, chaque fois que B est produit, il est immédiatement converti en C. Ainsi, trouve que [B]~0 et d[B(t)]dt~0. On peut utiliser cette approximation et simplifier les lois de vitesse (2) et (3) de la façon suivante :

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)] - k_2[B(t)] = 0 \tag{22}$$

qui donne

$$[B(t)] = \frac{k_1[A(t)]}{k_2} \tag{23}$$

qui est substitué dans (3)

$$\frac{d[C(t)]}{dt} = k_2[B(t)] = k_1[A(t)] = k_1[A_o]\exp(-k_1 t) \tag{24}$$

On a déjà solutionné cette équation diférentielle lors de notre analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre :

$$[C(t)] = [C_o] + [A_o]\{1 - \exp(-k_1 t)\} \tag{25}$$

Cette approche approximative de l'état stationnaire pour la solution d'équations différentielles couplées est très utilisée pour solutionner analytiquement et approximativement les cinétiques couplées de mécanismes complexes.