Analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre en parallèle

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

$$-\frac{d[A(t)]}{dt} = k_1[A(t)] + k_2[A(t)] = (k_1 + k_2)[A(t)] \qquad (1)$$

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

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

$$\int_0^t \frac{d[A(t')]}{[A(t')]} = -(k_1 + k_2)\int_0^t dt' \qquad (4)$$

$$\ln[A(t')]\Big|_o^t = -(k_1 + k_2)t'\Big|_o^t \qquad (5)$$

$$\ln[A(t)] - \ln[A(0)] = -(k_1 + k_2)t - [-(k_1 + k_2)0] \qquad (6)$$

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

$$\ln[A(t)] - \ln[A_o] = \ln\{[A(t)]/[A_o]\} = -(k_1 + k_2)t \qquad (7)$$

$$[A(t)]/[A_o] = \exp[-(k_1 + k_2)t] \qquad (8)$$

$$[A(t)] = [A_o]\exp[-(k_1 + k_2)t] \qquad (9)$$

Maintenant, résoudre pour les produits :

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)] = k_1[A_o]\exp[-(k_1 + k_2)t] \qquad (10)$$

$$\int_0^t d[B(t')] = k_1[A_o]\int_0^t \exp[-(k_1 + k_2)t']dt' \qquad (11)$$

$$[B(t')]\Big|_0^t = k_1[A_o]\frac{\exp[-(k_1 + k_2)t']}{-(k_1 + k_2)}\Big|_0^t \qquad (12)$$

$$[B(t)]-[B(0)]=\frac{-k_1[A_o]}{k_1+k_2}\{\exp[-(k_1+k_2)t]-\exp[-(k_1+k_2)0]\}=\frac{k_1[A_o]}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)t]\}$$
(13)

Avec condition initiale $[B(t=0)]=[B_o]$

$$[B(t)]=[B_o]+\frac{k_1[A_o]}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)t]\} \tag{14}$$

Maintenant pour $[C(t)]$

$$\frac{d[C(t)]}{dt}=k_2[A(t)] = k_2\ [A_o]\ \exp[-(k_1+k_2)t] \tag{15}$$

$$\int_0^t d[C(t')] = k_2[A_o]\int_0^t \exp[-(k_1+k_2)t']dt' \tag{16}$$

$$[C(t')]\ \Big|_0^t = k_2[A_o]\frac{\exp[-(k_1+k_2)t'])}{-(k_1+k_2)}\ \Big|_0^t \tag{17}$$

$$[C(t)]-[C(0)]=\frac{-k_2[A_o]}{k_1+k_2}\{\exp[-(k_1+k_2)t]-\exp[-(k_1+k_2)0]\}=\frac{k_2[A_o]}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)t]\}$$
(18)

Avec condition initiale $[C(t=0)]=[C_o]$

$$[C(t)]=[C_o]+\frac{k_2[A_o]}{k_1+k_2}\{1-\exp[-(k_1+k_2)t]\} \tag{19}$$

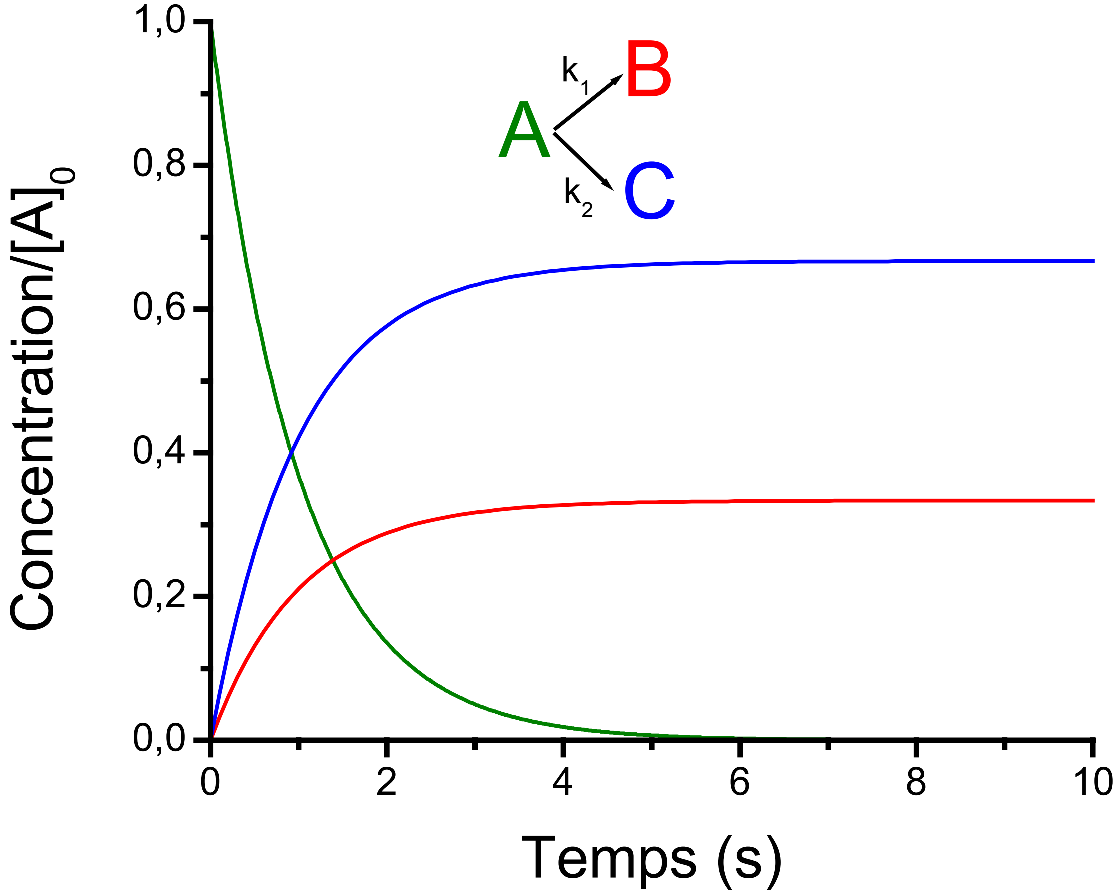
On trouve facilement que ces relations satisfont les lois de vitesse énoncée en (1), (2) et (3) :

$$-\frac{d[A(t)]}{dt}=(k_1+k_2)[A_o]\exp[-(k_1+k_2)t]=(k_1+k_2)[A(t)] \tag{20}$$

$$\frac{d[B(t)]}{dt}=0+0-\frac{k_1[A_o]}{k_1+k_2}[-(k_1+k_2)]\exp[-(k_1+k_2)t]=k_1[A(t)] \tag{21}$$

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

Graphiquement, on obtient pour k_1 = ⅓ s^{-1}, k_2 = ⅔ s^{-1}, $[B_o]=0$ et $[C_o]=0$



Concentration/[A]0
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
2
4
6
8
10
Temps (s)
A
B
C
k1
k2