

## Analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre réversibles et leur approche vers l'équilibre du point de vue de la cinétique chimique

Loi de vitesse pour la réaction élémentaire réversible  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$

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

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)] - k_{-1}[B(t)] \quad (2)$$

On doit résoudre ce système d'équations différentielles ordinaires linéaires couplées. On débute par poser les conditions initiales générales  $[A(0)] = [A_o]$  et  $[B(0)] = [B_o]$ . La stochiométrie implique que

$$[A(t)] + [B(t)] = [A_o] + [B_o] \text{ ainsi, } [B(t)] = [A_o] + [B_o] - [A(t)] \quad (3)$$

On substitue dans (1)

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -k_1[A(t)] + k_{-1}([A_o] + [B_o] - [A(t)]) \quad (4)$$

$$\frac{d[A(t)]}{dt} = -(k_{-1} + k_1)[A(t)] + k_{-1}([A_o] + [B_o]) = -(k_{-1} + k_1) \left\{ [A(t)] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o]) \right\} \quad (5)$$

$$\int_0^t \frac{d[A(t')]}{[A(t')] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o])} = -(k_{-1} + k_1) \int_0^t dt' \quad (6)$$

$$\ln \left\{ [A(t')] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o]) \right\} \Big|_0^t = -(k_{-1} + k_1)t' \Big|_0^t \quad (7)$$

$$\ln \left\{ [A(t)] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o]) \right\} - \ln \left\{ [A(0)] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o]) \right\} = -(k_{-1} + k_1)t - [-(k_{-1} + k_1)0] \quad (8)$$

$$\ln \left\{ \frac{[A(t)] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o])}{[A_o] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)}([A_o] + [B_o])} \right\} = \ln \left\{ \frac{k_1[A(t)] - k_{-1}([A_o] + [B_o] - [A(t)])}{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]} \right\} = -(k_{-1} + k_1)t \quad (9)$$

$$\frac{k_1[A(t)] - k_{-1}([A_o] + [B_o] - [A(t)])}{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]} = \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (10)$$

$$k_1[A(t)] - k_{-1}([A_o] + [B_o] - [A(t)]) = (k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (11)$$

$$[A(t)] = \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} ([A_o] + [B_o]) + \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{(k_{-1} + k_1)} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (12)$$

En utilisant la relation (3), on obtient

$$[B(t)] = [A_o] + [B_o] - \frac{k_{-1}}{(k_{-1} + k_1)} ([A_o] + [B_o]) - \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{(k_{-1} + k_1)} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (13)$$

$$[B(t)] = \frac{k_{-1}[A_o] + k_1[A_o] + k_{-1}[B_o] + k_1[B_o] - k_{-1}[A_o] - k_{-1}[B_o]}{(k_{-1} + k_1)} - \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{(k_{-1} + k_1)} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (14)$$

$$[B(t)] = \frac{k_1([A_o] + [B_o])}{(k_{-1} + k_1)} - \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{(k_{-1} + k_1)} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (15)$$

Pour la condition initiale  $[B_o]=0$

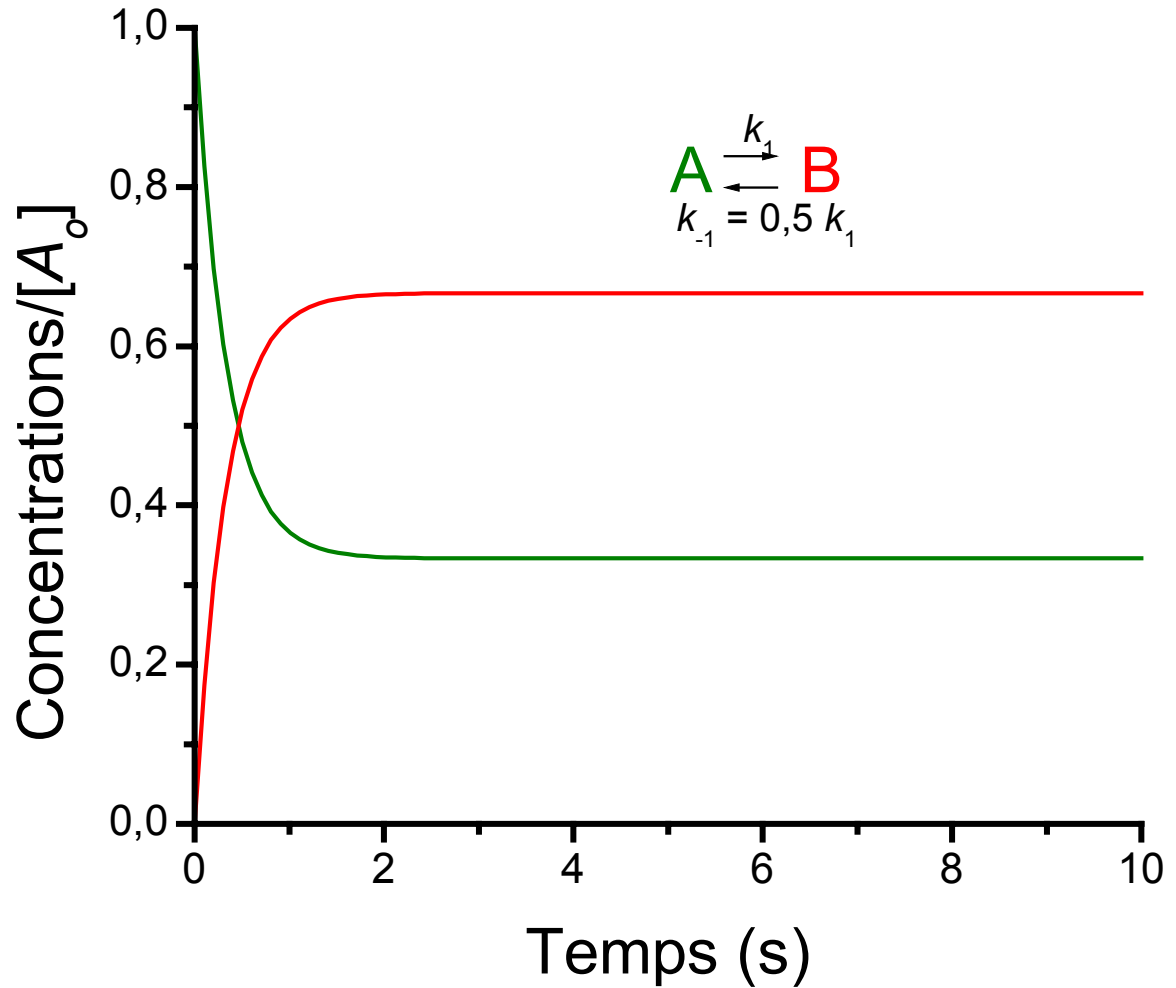
$$[A(t)] = \frac{k_{-1}[A_o]}{(k_{-1} + k_1)} + \left\{ \frac{k_1[A_o]}{(k_{-1} + k_1)} \right\} \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (16)$$

$$[A(t)] = \frac{[A_o]}{(k_{-1} + k_1)} \{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_{-1} + k_1)t]\} \quad (17)$$

d'où on obtient par (3)

$$[B(t)] = [A_o] - \frac{[A_o] \{k_{-1} + k_1 \exp[-(k_{-1} + k_1)t]\}}{k_{-1} + k_1} = \frac{k_1[A_o]}{k_{-1} + k_1} \{1 - \exp[-(k_{-1} + k_1)t]\} \quad (18)$$

Graphiquement, en utilisant  $k_1 = 2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$ , et  $[B_o]=0$ , on obtient



Pour les longs temps de réaction (i.e.,  $t \rightarrow \infty$ ), les concentrations n'évoluent plus car on approche l'équilibre c'est à dire, en termes de cinétiques

$$\frac{d[A(\infty)]}{dt} = -k_1[A(\infty)] + k_{-1}[B(\infty)] = 0 \text{ ainsi } k_1[A(\infty)] = k_{-1}[B(\infty)] \quad (19)$$

En posant que  $[A(\infty)] = [A_{eq}]$  et que  $[B(\infty)] = [B_{eq}]$ , on obtient que  $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B_{eq}]}{[A_{eq}]} = K$ .

$$(20)$$

Alternativement, évaluant la limite de  $t \rightarrow \infty$ , pour (12), on obtient,

$$[A(\infty)] = \frac{k_{-1}([A_o] + [B_o])}{(k_{-1} + k_1)} = [A_{eq}] \quad (21)$$

alors que pour (15), on obtient

$$[B(\infty)] = \frac{k_1([A_o] + [B_o])}{k_{-1} + k} = [B_{eq}] \quad (22)$$

$$\frac{[B_{eq}]}{[A_{eq}]} = \frac{[B(\infty)]}{[A(\infty)]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (23)$$

Cette situation d'équilibre n'est pas statique. En effet, pour  $t \rightarrow \infty$ , la vitesse de la réaction  $A \rightarrow B$  est égale à la vitesse de la réaction  $B \rightarrow A$  (principe de balance détaillée) et on trouve :

$$k_1[A_{eq}] = k_{-1}[B_{eq}] = \frac{k_1 k_{-1}([A_o] + [B_o])}{(k_{-1} + k_1)} \neq 0 \quad (24)$$

Les relations (21) et (22) nous permettent de réexprimer (9) et (15) comme

$$\ln \left\{ \frac{[A(t)] - [A_{eq}]}{[A_o] - [A_{eq}]} \right\} = -(k_{-1} + k_1)t \quad (25)$$

et

$$\frac{[B(t)]}{[B_{eq}]} = 1 - \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1[A_o] + k_1[B_o]} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (26)$$

$$1 - \frac{[B(t)]}{[B_{eq}]} = \frac{[B_{eq}] - [B(t)]}{[B_{eq}]} = \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1[A_o] + k_1[B_o]} \right) \exp[-(k_{-1} + k_1)t] \quad (27)$$

$$\ln \left( \frac{[B_{eq}] - [B(t)]}{[B_{eq}]} \right) - \ln \left( \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1[A_o] + k_1[B_o]} \right) = -(k_{-1} + k_1)t \quad (28)$$

Les relations 23 et 25 (ou 28) nous permettent d'extraire les constantes de vitesse individuelles des deux réactions en équilibre dynamique à partir des conditions initiales,  $[A_o]$  et  $[B_o]$ , des conditions d'équilibre,  $[A_{eq}]$  et  $[B_{eq}]$ , et des résultats expérimentaux,  $[A(t)]$  et  $[B(t)]$ .

Voyons maintenant comment résoudre ce même système d'équations différentielles couplées avec à l'aide des transformées de Laplace. Les transformées de Laplace permettent de réexprimer les équations différentielles sous la forme d'équations algébriques.

$$-\frac{d[A(t)]}{dt} = k_1[A(t)] - k_{-1}[B(t)] \text{ devient } -s\mathcal{L}\{[A(t)]\} + [A_o] = k_1\mathcal{L}\{[A(t)]\} - k_{-1}\mathcal{L}\{[B(t)]\} \quad (29)$$

$$\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)] - k_{-1}[B(t)] \text{ devient } s\mathcal{L}\{[B(t)]\} - [B_o] = k_1\mathcal{L}\{[A(t)]\} - k_{-1}\mathcal{L}\{[B(t)]\} \quad (30)$$

On réarrange pour obtenir

$$k_1\mathcal{L}\{[A(t)]\} - k_{-1}\mathcal{L}\{[B(t)]\} + s\mathcal{L}\{[A(t)]\} = (k_1 + s)\mathcal{L}\{[A(t)]\} - k_{-1}\mathcal{L}\{[B(t)]\} = [A_o] \quad (31)$$

$$-k_1\mathcal{L}\{[A(t)]\} + k_{-1}\mathcal{L}\{[B(t)]\} + s\mathcal{L}\{[B(t)]\} = -k_1\mathcal{L}\{[A(t)]\} + (k_{-1} + s)\mathcal{L}\{[B(t)]\} = [B_o] \quad (32)$$

qui peut s'exprimer de façon vectorielle comme suit

$$\begin{pmatrix} (k_1 + s) & -k_{-1} \\ -k_1 & (k_{-1} + s) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{L}\{[A(t)]\} \\ \mathcal{L}\{[B(t)]\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [A_o] \\ [B_o] \end{pmatrix} \quad (33)$$

Ce système se résoud aisément par la méthode de Cramer

$$\mathcal{L}\{[A(t)]\} = \frac{\begin{vmatrix} [A_o] & -k_{-1} \\ [B_o] & (k_{-1} + s) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (k_1 + s) & -k_{-1} \\ -k_1 & (k_{-1} + s) \end{vmatrix}} = \frac{(k_{-1} + s)[A_o] + k_{-1}[B_o]}{(k_1 + s)(k_{-1} + s) - k_1k_{-1}} = \frac{(k_{-1} + s)[A_o] + k_{-1}[B_o]}{k_1s + k_{-1}s + s^2} \quad (34)$$

$$\mathcal{L}\{[A(t)]\} = \frac{(k_{-1} + s)[A_o] + k_{-1}[B_o]}{(k_1 + k_{-1} + s)s} = \frac{\alpha}{k_1 + k_{-1} + s} + \frac{\beta}{s} \quad (35)$$

Par la méthode des fractions partielles, quand  $s = -(k_1 + k_{-1})$ ,  $\alpha = \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1 + k_{-1}}$

et quand  $s = 0$ ,  $\beta = \frac{k_{-1}[A_o] + k_1[B_o]}{k_1 + k_{-1}} = \frac{k_{-1}([A_o] + [B_o])}{k_1 + k_{-1}}$ . Ces relations sont substituées dans (35) pour obtenir

$$\mathfrak{L}\{A(t)\} = \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1 + k_{-1}} \frac{1}{k_1 + k_{-1} + s} + \frac{k_{-1}([A_o] + [B_o])}{k_1 + k_{-1}} \frac{1}{s} \quad (36)$$

La transformée inverse de Laplace donne

$$\mathfrak{L}^{-1}\{A(t)\} = \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1 + k_{-1}} \mathfrak{L}^{-1}\left\{\frac{1}{k_1 + k_{-1} + s}\right\} + \frac{k_{-1}([A_o] + [B_o])}{k_1 + k_{-1}} \mathfrak{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} \quad (37)$$

$$A(t) = \frac{k_1[A_o] - k_{-1}[B_o]}{k_1 + k_{-1}} \exp[-(k_1 + k_{-1})t] + \frac{k_{-1}([A_o] + [B_o])}{k_1 + k_{-1}} \quad (38)$$

Cette relation est identique à celle obtenue auparavant en (12). Maintenant, on solutionne pour  $B(t)$ ,

$$\mathfrak{L}\{B(t)\} = \frac{\begin{vmatrix} (k_1 + s) & [A_o] \\ -k_1 & [B_o] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (k_1 + s) & -k_{-1} \\ -k_1 & (k_{-1} + s) \end{vmatrix}} = \frac{(k_1 + s)[B_o] + k_1[A_o]}{(k_1 + s)(k_{-1} + s) - k_1k_{-1}} = \frac{(k_1 + s)[B_o] + k_1[A_o]}{k_1s + k_{-1}s + s^2} \quad (39)$$

$$\mathfrak{L}\{B(t)\} = \frac{(k_1 + s)[B_o] + k_1[A_o]}{(k_1 + k_{-1} + s)s} = \frac{\alpha}{k_1 + k_{-1} + s} + \frac{\beta}{s} \quad (40)$$

Par la méthode des fractions partielles, quand  $s = -(k_1 + k_{-1})$ ,  $\alpha = \frac{k_{-1}[B_o] - k_1[A_o]}{k_1 + k_{-1}}$

et quand  $s = 0$ ,  $\beta = \frac{k_1[B_o] + k_1[A_o]}{k_1 + k_{-1}} = \frac{k_1([B_o] + [A_o])}{k_1 + k_{-1}}$ . Ces relations sont substituées dans (40) pour obtenir

$$\mathfrak{L}\{B(t)\} = \frac{k_{-1}[B_o] - k_1[A_o]}{k_1 + k_{-1}} \frac{1}{k_1 + k_{-1} + s} + \frac{k_1([B_o] + [A_o])}{k_1 + k_{-1}} \frac{1}{s} \quad (41)$$

La transformée inverse de Laplace donne

$$\mathfrak{L}^{-1}\mathfrak{L}\{[B(t)]\} = \frac{k_{-1}[B_o] - k_1[A_o]}{k_1 + k_{-1}} \mathfrak{L}^{-1}\left\{\frac{1}{k_1 + k_{-1} + s}\right\} + \frac{k_1([B_o] + [A_o])}{k_1 + k_{-1}} \mathfrak{L}^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\} \quad (42)$$

$$[B(t)] = \frac{k_{-1}[B_o] - k_1[A_o]}{k_1 + k_{-1}} \exp[-(k_1 + k_{-1})t] + \frac{k_1([A_o] + [B_o])}{k_1 + k_{-1}} \quad (43)$$

Cette relation est identique à celle obtenue auparavant en (15).