

Analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre

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

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

$$-\int_0^t \frac{d[A(t')]}{dt'} = \int_0^t k[A(t')] \quad (2)$$

$$\int_0^t \frac{d[A(t')]}{[A(t')]} = -\int_0^t k dt' \quad (3)$$

$$\ln[A(t')] \Big|_0^t = -kt' \Big|_0^t \quad (4)$$

$$\ln[A(t)] - \ln[A(0)] = -kt - (-k0) \quad (5)$$

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

$$\ln[A(t)] - \ln[A_o] = \ln\{[A(t)]/[A_o]\} = -kt \quad (6)$$

$$[A(t)]/[A_o] = \exp(-kt) \quad (7)$$

$$[A(t)] = [A_o] \exp(-kt) \quad (8)$$

Maintenant, résoudre pour les produits :

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k[A(t)] = k[A_o] \exp(-kt) \quad (9)$$

$$\int_0^t d[P(t')] = k[A_o] \int_0^t \exp(-kt') dt' \quad (10)$$

$$[P(t')] \Big|_0^t = k[A_o] \frac{\exp(-kt')}{-k} \Big|_0^t \quad (11)$$

$$[P(t)] - [P(0)] = -[A_o] \{ \exp(-kt) - \exp(0) \} \quad (12)$$

Avec condition initiale $[P(t=0)] = [P_o]$

$$[P(t)] = [P_o] + [A_o] \{ 1 - \exp(-kt) \} \quad (13)$$

On trouve facilement que ces relations satisfont la loi de vitesse énoncée en (1)

$$-\frac{d[A(t)]}{dt} = -(-k)[A_o] \exp(-kt) = k[A(t)] \quad (14)$$

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = 0 + 0 - (-k)[A_o] \exp(-kt) = k[A(t)] \quad (15)$$

Graphiquement, on obtient pour $k = 1 \text{ s}^{-1}$ et $[P_o]=0$:

