Analyse des cinétiques unimoléculaires du premier ordre en série avec première réaction en équilibre (i.e., pré-équilibre)

Loi de vitesse pour la réaction élémentaire $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} I \xrightarrow{k_2} P$ où I est un intermédiaire de la réaction en équilibre avec les réactants :

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

$$\frac{d[I(t)]}{dt} = k_1[A(t)][B(t)] - k_{-1}[I(t)] - k_2[I(t)] \quad (2)$$

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k_2[I(t)] \quad (3)$$

Ici, on assume que la vitesse de la deuxième réaction, $v_2 = k_2\,[I(t)]$, est trop lente pour perturber l'équilibre entre A, B et I. Puisque les réactants sont en équilibre avec l'espèce I, on peut utiliser :

$$K = \frac{[I]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \text{ ainsi } [I(t)] = K\,[A(t)]\,[B(t)] \quad (4)$$

Ainsi, lorsque la première étape a atteint l'équilibre, cette relation peut être substituée dans (3) pour obtenir

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k_2K[A(t)][B(t)] = k'[A(t)][B(t)] \text{ où } k' = k_2K \quad (5)$$

Alternativement, on arrive à une conclusion similaire en utilisant l'approximation de l'état stationnaire pour la loi de vitesse (1) qui est tout à fait justifiable à l'équilibre :

$$-\frac{d[A(t)]}{dt} = -\frac{d[B(t)]}{dt} = k_1[A(t)][B(t)] - k_{-1}[I(t)] = 0 \quad (6)$$

$$k_1[A(t)][B(t)] = k_{-1}[I(t)] \quad (7)$$

$$[I(t)] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A(t)][B(t)] \quad (8)$$

Cette relation est substituée dans (3) pour obtenir

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A(t)][B(t)] = k'[A(t)][B(t)] \text{ où } k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \tag{9}$$

Cette relation est identique à celle obtenue en (5) exploitant la condition d'équilibre.

Si on utilise l'approximation de l'état stationnaire pour la loi de vitesse (2) qui s'applique toujours parfaitement à cette situation d'équilibre, on obtient une situation intéressante :

$$\frac{d[I(t)]}{dt} = k_1 [A(t)][B(t)] - k_{-1}[I(t)] - k_2 [I(t)] = 0 \tag{10}$$

$$k_1 [A(t)][B(t)] = (k_{-1} + k_2)[I(t)] \tag{11}$$

$$[I(t)] = \frac{k_1 [A(t)][B(t)]}{k_{-1} + k_2} \tag{12}$$

Encore une fois, cette relation peut être substituée dans (3)

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [A(t)][B(t)] = k'[A(t)][B(t)] \text{ où } k' = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \tag{13}$$

Cette loi de vitesse est différente de celle obtenue en (5) et (9) mais devient identique dans la limite de $k_{-1} >> k_2$. Des variations de ce type de cinétique sont retrouvées dans plusieurs mécanismes tel celui de Michaelis-Menten (catalyse enzymatique).