Analyse deux mécanismes analogues ayant des comportements physiques différents : État stationnaire versus Équilibre

Loi de vitesse pour la réaction complexe A + B $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}}$ Intermédiaire $\xrightarrow{k_2}$ P

Premier cas : pré-équilibre entre A+B et X, avec k_1 et k_{-1}>>k_2. Première étape présente un équilibre rapide suivi par une réaction unimoléculaire très lente.

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

$$k_1[A(t)][B(t)] = k_{-1}[Intermédiaire] \qquad (2)$$

$$[Intermédiaire] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A(t)][B(t)] = K[A(t)][B(t)] \qquad (3)$$

$$\frac{d[Intermédiaire]}{dt} = k_1[A(t)][B(t)] - k_{-1}[Intermédiaire] - k_2[Intermédiaire] \qquad (4)$$

Utilisant (2)

$$\frac{d[Intermédiaire]}{dt} = k_2[Intermédiaire] = k_2 K[A(t)][B(t)] \qquad (5)$$

Finalement,

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k_2[Intermédiaire] = k_2 K[A(t)][B(t)] \qquad (6)$$

Voyons maintenant ce qui ce produit dans le cas de la réaction réaction complexe A + B $\xrightarrow{k_1}$ Intermédiaire $\xrightarrow{k_2}$ P où k_{-1}<<k_2. Ici, la première réaction est l'étape limitante.

On peut donc utiliser l'approximation de l'état stationnaire à cette situation :

$$\frac{d[Intermédiaire]}{dt} = k_1[A(t)][B(t)] - k_2[Intermédiaire] = 0 \qquad (7)$$

$$k_1[A(t)][B(t)] = k_2[Intermédiaire] \qquad (8)$$

$$[Intermédiaire] = \frac{k_1}{k_2}[A(t)][B(t)] \qquad (9)$$

Cette relation est ensuite substituée dans

$$\frac{d[P(t)]}{dt} = k_2 [Intermédiaire] = k_2 \frac{k_1}{k_2} [A(t)][B(t)] = k_1 [A(t)][B(t)] \tag{10}$$

On constate que ces deux mécanismes complètement différents obéissent à des lois de vitesse identique mais ayant des constante de vitesse différentes. Cet exemple illustre bien qu'on doit se montrer extrêmement prudent lors de l'élaboration/la déduction d'un mécanisme à partir de la seule loi de vitesse.