

Complément

Réaction bimoléculaire réversible : $A + B \rightleftharpoons C + D$ k_0, k_1 (r 10)

forme des courbes cinétiques en fonction du sens de la relaxation

La démonstration qui suit est exactement la même dans le cas de la réaction réversible bimoléculaire contre monomoléculaire : $A + B \rightleftharpoons C$ k_0, k_1 (r 11) avec : $p = -[k_0(B_e + A_e) + k_1]$ et $q = -k_0$.

On suppose $k_0 > k_1$.

Réécrivons l'équation

$$dE/dt = -[k_0(B_e + A_e) + k_1(C_e + D_e)]E + (k_1 - k_0)E^2 \quad (51)$$

$$\text{ou } dE/dt = pE + qE^2$$

en termes de vitesse et d'avancement normalisés :

$$r_{norm} = r / r_{initial} = (dE/dt) / (dE/dt)|_{t=0}$$

$$\chi = (E_0 - E) / E_0 \quad \text{d'où } E = E_0(1 - \chi)$$

r_{norm} est une grandeur positive, variant de 1 à 0 quand χ varie de 0 à 1.

Il vient :

$$r_{norm} = (pE + qE^2) / (pE_0 + qE_0^2)$$

$$r_{norm} = [pE_0(1 - \chi) + qE_0^2(1 - \chi)^2] / (pE_0 + qE_0^2)$$

et finalement :

$$r_{norm} = (1 - \chi) [1 - qE_0\chi / (p + qE_0)]$$

soit

$$r_{norm} = (1-\chi)(1-\alpha\chi) \quad (a)$$

avec

$$\alpha = qE_0 / (p + qE_0)$$

Afin de discuter le signe de α , il faut remarquer que si l'écart à l'équilibre E , tel qu'on l'a défini (49), peut être positif ($A_0 > A_e$), ou négatif ($A_0 < A_e$), E/E_0 est nécessairement toujours positif, et $(dE/dt)/E_0$ nécessairement **négatif**, sinon cela voudrait dire que la réaction s'écarte de l'équilibre. Or :

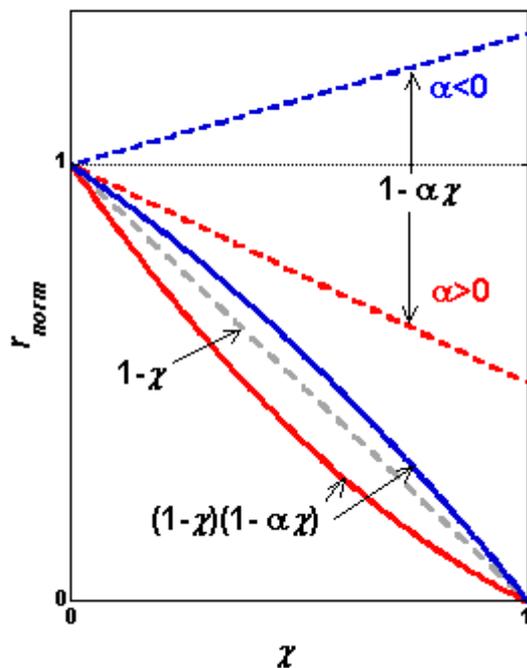
$$(dE/dt)|_{t=0} / E_0 = p + qE_0$$

on a donc

$$p + qE_0 < 0 \quad \forall E_0$$

q étant négatif également ($k_0 > k_1$), le signe de α est donc égal à celui de E_0 .

Le premier terme de l'équation (a) représente la vitesse normalisée de l'ordre 1 (courbe en pointillés gris sur la figure). Le deuxième terme correspond à une droite d'ordonnée à l'origine égale à 1 et de pente $-\alpha$.



Ainsi, lorsque E_0 est positif, $(1-\chi)$ est multiplié par un facteur toujours inférieur à 1 et on a (droite et courbe en rouge) :

$$r_{norm} < (1-\chi)$$

et, inversement, lorsque E_0 est négatif, $(1-\chi)$ est multiplié par un facteur toujours supérieur à 1 et on a (droite et courbe en bleu) :

$$r_{norm} > (1-\chi)$$

Ce dernier cas correspond à la situation où, bien que l'équilibre soit en faveur du couple C-D ($k_0 > k_1$), la réaction démarre avec un excès de C et D et se déroule donc en sens inverse de la flèche principale.