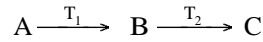


4.2 Cas des réactions successives et parallèles

a) réactions successives

Le système à étudier est le suivant :



Ceci revient à l'étude de deux réactions d'ordre 1 à la suite.

On pose N le nombre d'atome de B, N' le nombre d'atome de A, N'_0 le nombre initial d'atome de A.

Pour A, il n'y a pas de problèmes : on a $dN' = \lambda_1 \cdot N' \cdot dt$

$$\text{soit : } N' = N'_0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \quad \text{avec } \lambda_1 = \ln 2 / T_1$$

Pour B, pendant un intervalle de temps dt :
 - il se forme $\lambda_1 \cdot N' \cdot dt$ atomes.
 - il disparaît $\lambda_2 \cdot N \cdot dt$ atomes.

Soit :

$$\begin{aligned} dN &= \lambda_1 \cdot N' \cdot dt - \lambda_2 \cdot N \cdot dt \\ \frac{dN}{dt} + \lambda_2 \cdot N &= \lambda_1 \cdot N' \end{aligned}$$

Alors pour N on a l'équation différentielle :

$$\frac{dN}{dt} + \lambda_2 \cdot N = \lambda_1 \cdot N'_0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

La solution de cette équation est la somme de la solution de l'équation sans second membre avec une solution particulière de l'équation complète.

La solution sans second membre est : $N = A \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$

Une solution particulière est : $N = B \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$

pour déterminer B on remplace dans l'équation différentielle ce qui donne :

$$-\lambda_1 \cdot B \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} + \lambda_2 \cdot B \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} = \lambda_1 \cdot N'_0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$$

Soit :

$$B = \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

D'où, en faisant la somme des deux solutions : $N = A \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} + \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$

à $t = 0$, on a $N_0 = 0$, on en déduit $A = -B$

Donc finalement :

$$N = \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t})$$

Cas particulier n°1 : $\lambda_2 \gg \lambda_1$ (i.e. $T_1 \gg T_2$)

Et comme :

$$N = \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \cdot (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t})$$

Il vient : $N \approx \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 \cdot t})$

Si t est suffisamment grand $1 - e^{-\lambda_2 \cdot t}$ tend vers 1 ($1 - e^{-\lambda_2 \cdot t} = 0,99$ pour $t \approx 6,6 T_2$).

Soit $N \approx \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2} \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}$.

Si on introduit cette relation dans l'équation différentielle on trouve : $\frac{dN}{dt} = \lambda_1 \cdot N' - \lambda_2 \cdot N = 0$

C'est une situation semblable à celle que l'on a quand on fait l'approximation des états quasi stationnaires en cinétique chimique.

On en déduit qu'il se détruit autant de B qu'il s'en crée, donc **Activité(B) = Activité(A)**.

On dit que l'on a atteint l'équilibre séculaire.

Cas particulier n°2 : $\lambda_1 \gg \lambda_2$ (i.e. $T_2 \gg T_1$)

Et comme :
$$N = \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \cdot (e^{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t} - 1)$$

Il vient :
$$N \approx \frac{\lambda_1 \cdot N'_0}{-\lambda_1} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \cdot (e^{-\lambda_1 \cdot t} - 1)$$

Si t est suffisamment grand $e^{-\lambda_1 \cdot t} - 1$ tend vers -1 .

Soit $N \approx N'_0 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}$.

Tout A se transforme rapidement en B qui suit une loi de décroissance normale.