4.2 Cas des réactions successives et parallèles

a) réactions successives

Le système à étudier est le suivant :

$$A \xrightarrow{T_1} B \xrightarrow{T_2} C$$

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 $dN' = \lambda_1.N'.dt$

soit : $\mathbf{N' = N'_0 \,.\, e^{-\lambda_1.t}}$ avec $\lambda_1 = \ln 2 / T_1$

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

Soit :

$$dN = \lambda_1.N'.dt - \lambda_2.N.dt$$

$$\frac{dN}{dt} + \lambda_2.N = \lambda_1.N'$$

Alors pour N on a l'équation différentielle :

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

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 : $N = A \,.\, e^{-\lambda_2.t}$

Une solution particulière est : $N = B \,.\, e^{-\lambda_1.t}$
pour déterminer B on remplace dans l'équation différentielle ce qui donne :

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

Soit : $B = \dfrac{\lambda_1.N'_0}{\lambda_2 - \lambda_1}$

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

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

Donc finalement :

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

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

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

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

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

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

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

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.

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

Et comme : $N = \frac{\lambda_1 . N'_o}{\lambda_2 - \lambda_1} . e^{-\lambda 2.t} . (e^{(\lambda 2.- \lambda 1).t} - 1)$

Il vient : $N \approx \frac{\lambda_1 . N'_o}{-\lambda_1} . e^{-\lambda 2.t} . (e^{- \lambda 1.t} - 1)$

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

Soit $N \approx N'o . e^{-\lambda 2.t}$.

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