

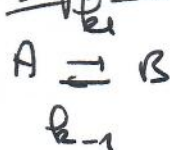
⑥ AER ou AERS

révisé en 19-20

6.1.

AER

6.1.1. Approximation et réduction



(mécanisme)

Approx. à tout instant, $\frac{b}{a} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$ $[A] = a$
 $[B] = b$
 $[C] = c$
 si $k_1 \text{ et } k_{-1} \gg k_2$

D'où: $\frac{b}{a} = K, \quad \frac{dc}{dt} = k_2 b \quad q_0 = a + b + c$

$$\Rightarrow q_0 = a + ak + c \Rightarrow a = \frac{q_0 - c}{1 + K}$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{dt} + \frac{k_2 K}{1 + K} c = \frac{k_2 K}{1 + K} a_0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} c = a_0 \left(1 - e^{-\frac{k_2 K}{1 + K} t} \right) & \text{(sol. part. = } a_0) \\ a = \frac{a_0}{1 + K} e^{-\frac{k_2 K}{1 + K} t} & \text{(sol. générale 2^{ème} membre)} \\ b = K \frac{a_0}{1 + K} e^{-\frac{k_2 K}{1 + K} t} & c = a_0 e^{-\frac{k_2 K}{1 + K} t} \end{cases}$$

6.1.2. Conséquences

③ $\Rightarrow a = f(k_2), \text{ car } b \text{ 2 avec } k_2 \text{ et redonne } a$

④ $\Rightarrow$ pas véritable équilibre car $a \text{ et } b = f(t)$
 mais $\forall t$ après temps induction $\frac{b}{a} = K$

② a, b et c cinétiques 1^{er} ordre faciles à trouver

④ solutions exactes: $\frac{b}{a} = k_1 \left(\frac{e^{-\alpha t} - e^{-\beta t}}{(\beta - k_1)e^{-\alpha t} - (\alpha - k_1)e^{-\beta t}} \right)$

TSVP

où $\alpha\beta = k_1 k_2, \quad \alpha + \beta = k_1 + k_{-1} + k_2$
 $\Rightarrow \frac{b}{a} = f(t) \text{ et } f(k_2)$

avec

$$a = \frac{a_0}{\beta - \alpha} \left(\overbrace{(k_{-1} + k_2 - \alpha)}^{\beta - k_1} e^{-\alpha t} - \overbrace{(k_{-1} + k_2 - \beta)}^{\alpha - k_1} e^{-\beta t} \right) \quad (1')$$

$$\text{et } b = \frac{k_1 a_0}{\beta - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t})$$

⑤ Représentation graphique :

(2)

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = 2 = \frac{b}{a}$$

invalidité de l'approximation pendant les 1^{ers} temps de réaction, normal, car à $t=0$, $b=0$ et $\frac{b}{a} \neq k$.

on a k_1 et $k_{-1} \gg k_2 \Rightarrow OK$

mauvais sinon

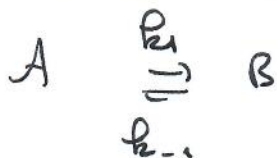
(b courbes) ont été obtenues avec la solution exacte

$$b = \frac{k_1 a_0}{\beta - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\beta t})$$

⑥ eq. rapide, eq. rapide stable l'AER. --- appliquer

6.2. AER

6.2.1. Approximation et résolution
même mécanisme réactionnel:



$$\frac{db}{dt} = k_1 a - (k_{-1} + k_2) b$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b$$

$$a_0 = a + b + c$$

$$\frac{da}{dt} = k_{-1} b - k_1 a$$

$$\frac{db}{dt} = 0 \Rightarrow b = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} a$$

$$\Rightarrow \begin{cases} a = a_0 e^{\frac{-k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t} \\ b = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} a_0 e^{\frac{-k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t} \\ c = a_0 \left(1 - \frac{k_{-1} + k_2}{k_{-1} + k_2} e^{\frac{-k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} t} \right) \end{cases}$$

avec toujours la solution exacte.

(3)

6.2.2.

Conséquences.

- ① aussi crit. du 1^{er} ordre
- ② AECR valable si $b \rightarrow 0$
② b va être petit si $k_{-1} + k_2 \gg k_1$
- ③ représent. graphique, pas valable à $t \rightarrow \infty$,
normal car à $t \rightarrow \infty$, $b \rightarrow 0 \neq \frac{k_1 a_0}{k_{-1} + k_2}$
On voit bonne adéquation entre sol.
réelle et sol. avec approximation
si $k_{-1} + k_2 \gg k_1$

