

## Chapitre Cinétique 2 CINÉTIQUE AVEC Plusieurs réactions chimiques, étude de cas

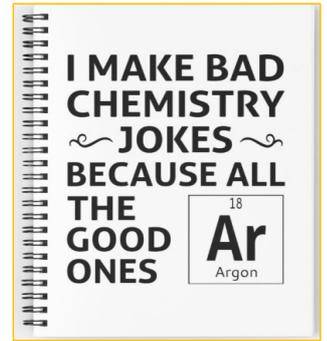
### A- Réactions successives

Lois cinétiques

Cas où  $k_2 \gg k_1$ , AEQS

### B- Réactions parallèles ou concurrentes

### C- Réactions équilibrées



Le chapitre précédent traitait du cas d'une réaction unique. Or, il y a souvent plusieurs processus chimiques en jeu simultanément.

On étudie ici des cas simples et très classiques, avec seulement deux processus à prendre en compte. On met en place à cette occasion les outils utiles pour le chapitre à suivre sur les mécanismes réactionnels.

Principe : **quand une espèce intervient dans plusieurs réactions, sa vitesse d'apparition (ou de disparition) s'exprime comme une combinaison linéaire des vitesses de chaque processus.**

➤ Attention aux signes : selon que l'espèce est réactif ou produit

➤ Attention aux coefficients stœchiométriques :

• Exemple si  $v$  est la vitesse du processus  $A \rightarrow 2B$

La vitesse d'apparition de  $B$  est  $2v$ , la vitesse de disparition de  $B$  est  $0$

La vitesse d'apparition de  $A$  est  $-v$ , la vitesse de disparition de  $A$  est  $v$

1

## A- Réactions successives

### 1- Problème et conditions initiales

Soit les réactions :  
 (1)  $A \rightarrow B$  d'ordre 1 par rapport à A, constante  $k_1$   
 et (2)  $B \rightarrow C$  d'ordre 1 par rapport à B, constante  $k_2$

Bilan (1) + (2) :

A  $t = 0$ , on suppose que  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = [C]_0 = 0$  (on part de A seul)

Conservation de la matière :

Hypothèse :  $k_2 \neq k_1$

cette hypothèse est-elle limitative?

### 2- Lois cinétiques

➤ Espèce A

Vitesse de disparition de A :

Expression de  $[A]_t$  :

➤ Espèce B

Vitesse d'apparition de B :

Expression de  $[B]_t$  :



2

➤ Espèce C

Vitesse d'apparition de **C** :

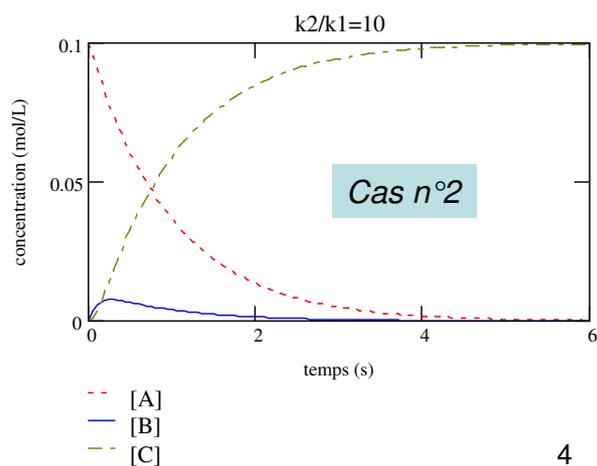
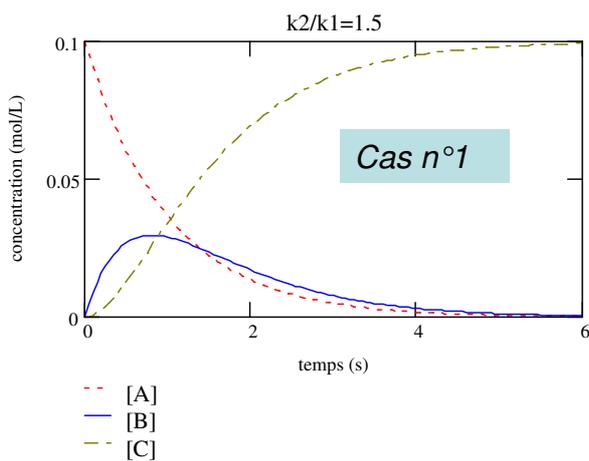
Expression de  $[C]_t$  :

On obtient donc :

$$\begin{aligned} [A] &= a \cdot \exp(-k_1 t) \\ [B] &= \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \\ [C] &= a - [A] - [B] \end{aligned}$$

3- Représentation graphique

Exemple :  $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $[A]_0 = a = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $[B]_0 = 0 = [C]_0$ . Deux cas :





➤ Espèce C, analogie avec B

Vitesse d'apparition de **C** :

Expression de  $[C]_t$  :

Au total :

$$[A] = a \cdot \exp(-(k_1 + k_2)t)$$
$$[B] = \frac{k_1 a}{k_2 + k_1} [1 - \exp(-(k_2 + k_1)t)]$$
$$[C] = a - [A] - [B]$$

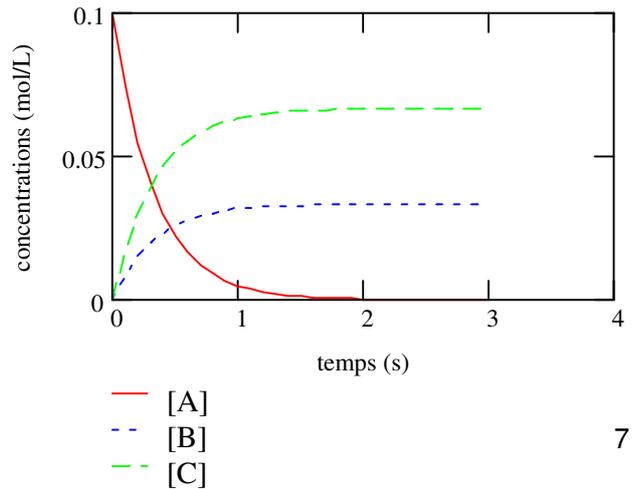
3- Représentation graphique

Exemple :  $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 2 \text{ s}^{-1}$  ;  
 $[A]_0 = a = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $[B]_0 = [C]_0 = 0$

Ici, (2) est deux fois plus rapide que (1)

A chaque instant,  $[B]/[C] = 1/2 = k_1/k_2$

A l'équilibre,  $[B]=1/3 \cdot a = 0,33 \text{ mol/L}$   
et  $[C]=2/3 \cdot a = 0,67 \text{ mol/L}$



## C- Réactions équilibrées

### 1- Problème et conditions initiales

Soit l'équilibre :  $A \rightleftharpoons B$   
Il se décompose en (1)  $A \rightarrow B$  ordre 1, constante  $k_1$ , vitesse  $v_1$   
et (2)  $B \rightarrow A$  ordre 1, constante  $k_2$  (souvent notée  $k_{-1}$ ),  $v_{-1}$

A  $t = 0$ , on suppose que  $[A]_0 = a$  et  $[B]_0 = 0$  (on part de **A** seul)

Conservation de la matière :

### 2- Lois cinétiques

Ecrire la réaction en donnant le tableau d'avancement

➤ Méthode 1 : intégration directe

➤ Méthode 2 : en utilisant la constante d'équilibre **K** (souvent donnée)

Si  $t \rightarrow +\infty$ ,  $\frac{dx}{dt} =$   
 $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{eq} =$  = d'où **K =**

La constante **K** permet de déterminer l'avancement volumique  $x_{eq}$  à l'équilibre :

Relation entre  $x$  et  $t$  :

9

### 3- Représentation graphique

Vitesse de disparition de **A** :  $v = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] = +\frac{d[B]}{dt}$

Lois cinétiques :

$$[A] = \frac{k_2 a}{k_2 + k_1} + \frac{k_1 a}{k_2 + k_1} [\exp(-(k_2 + k_1)t)]$$

$$[B] = a - [A]$$

Exemple :  $k_1 = 3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2$  (ou  $k_{-1}$ ) =  $2 \text{ s}^{-1}$   
 $[A]_0 = a = 0,1 \text{ mol/L}$ ,  $[B]_0 = 0$

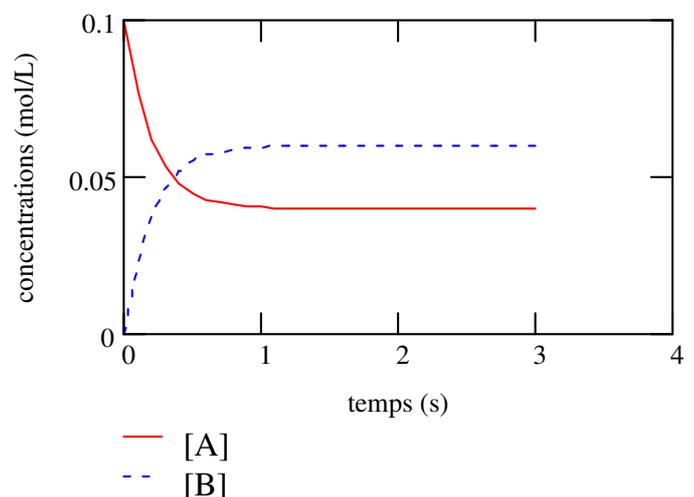
ici,  $[A]_{eq} = 0,04 \text{ mol/L}$ ,  $[B]_{eq} = 0,06 \text{ mol/L}$ ,  $K=3/2$

A l'équilibre :

- la vitesse est nulle :  $v = 0$

-Si **K constante d'équilibre** de la réaction

$$\frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K$$



**Conclusion : chapitre à comprendre, bien voir les méthodes utilisées.  
 Retenir l'A.E.Q.S pour la suite sur les mécanismes réactionnels**

10