

Chapitre Cinétique 2 CINÉTIQUE AVEC PLUSIEURS RÉACTIONS chimiques, étude de cas

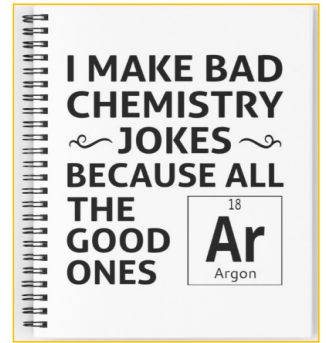
A- Réactions successives

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** :

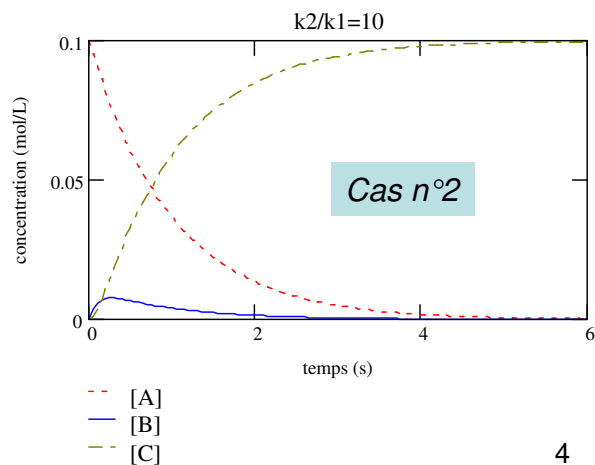
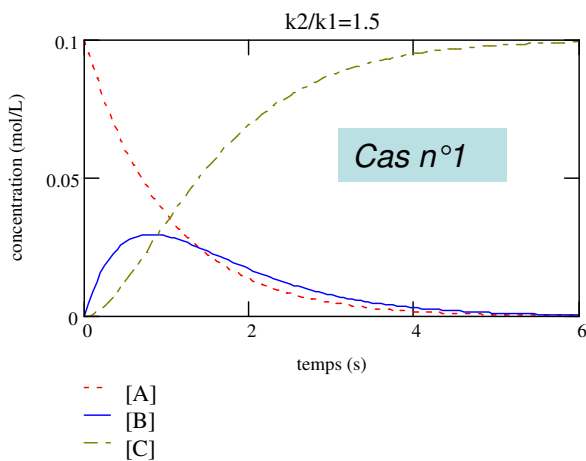
Expression de $[C]_t$:

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 :



On peut noter l'allure particulière de $[B]_t$:

Initialement, $[B]_0 = 0$

Si $t \rightarrow +\infty$, $[B]_\infty = 0$

La concentration de B passe donc par un maximum. La hauteur de ce maximum dépend fortement du rapport des constantes de vitesse k_2/k_1

4- Cas particulier important : $k_2 \gg k_1$

A quoi correspond qualitativement ce cas particulier?

Dans ce cas (cas n°2), on note que $[B]$ reste très faible au cours de la réaction. La courbe est par ailleurs très aplatie.

Approximation des Etats Quasi Stationnaires *A.E.Q.S.*

si $k_2 \gg k_1$, alors $[B]$ reste quasiment constante et très faible

La vitesse d'apparition de B est alors quasi nulle :

et

$$\frac{d[B]}{dt} = 0$$
$$[B] \approx 0$$

5

B- Réactions parallèles (ou concurrentes)

1- Problème et conditions initiales

Soit les réactions :
 (1) $A \rightarrow B$ d'ordre 1, constante k_1 , vitesse v_1
 et (2) $A \rightarrow C$ d'ordre 1, constante k_2 , vitesse v_2

A partir du même réactif **A**, on peut former deux produits différents, **B** ou **C**.

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

Conservation de la matière :

2- Lois cinétiques

➤ Espèce A

Vitesse de disparition de **A** :

Expression de $[A]_t$:

➤ Espèce B

Vitesse d'apparition de **B** :

Expression de $[B]_t$:

6

➤ Espèce C, analogie avec B

Vitesse d'apparition de **C** :

Expression de $[C]_t$:

Au total :

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

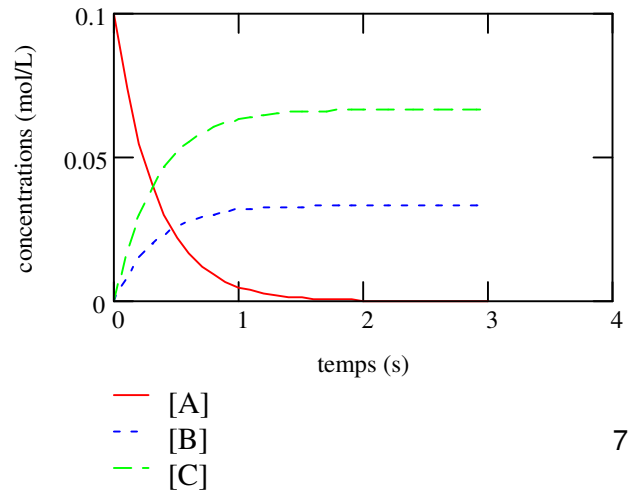
3- Représentation graphique

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 $[C]=2/3 \cdot a = 0,67 \text{ mol/L}$



7

C- Réactions équilibrées

1- Problème et conditions initiales

Soit l'équilibre : $A \xrightleftharpoons{\quad} B$
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 s^{-1}
 $[A]_0 = a = 0,1 \text{ mol/L}$, $[B]_0 = 0$

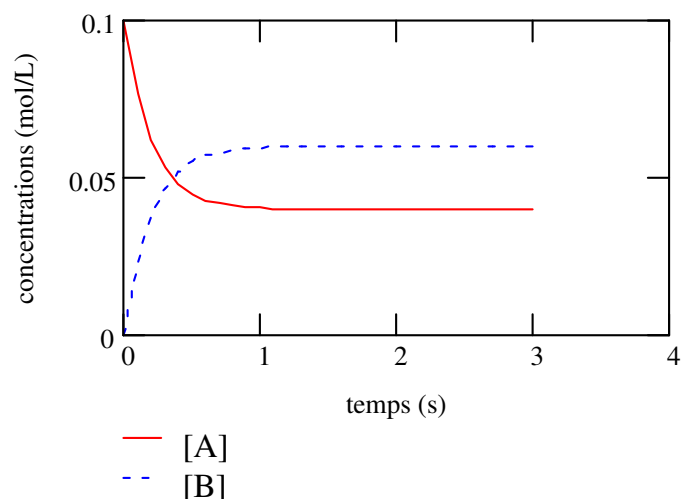
ici, $[A]_{eq} = 0,04 \text{ mol/L}$, $[B]_{eq} = 0,06 \text{ mol/L}$, $K=3/2$

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