

Chapitre IV: Les Réactions composées

IV.1. Réactions opposées ou équilibrées

Une **réaction réversible** survient lorsque, au même moment et au même endroit, les réactifs se transforment en produits et les produits se transforment en réactifs. On représente une réaction à l'équilibre par \rightleftharpoons .

On considère la réaction à l'équilibre suivante : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

La vitesse de disparition des réactifs de gauche à droite (sens 1) est :

$$v_1 = \frac{-dA}{dt} = \frac{-dB}{dt} = k_1 [A]^a [B]^b$$

La vitesse de formation des réactifs (droite à gauche) selon le sens 2 est :

$$v_2 = \frac{-dC}{dt} = \frac{-dD}{dt} = k_2 [C]^c [D]^d$$

Alors, l'équilibre cinétique qui s'exprime par le fait qu'à l'équilibre les vitesses des réactions de gauche vers la droite et de droite vers la gauche sont égales. Donc,

$$v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

À partir de cette relation d'équilibre cinétique on peut tirer la relation suivante :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

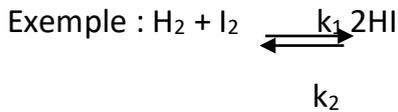
Sachant que l'équilibre thermodynamique dans le cas de cette réaction exprimée par la loi de l'action de masse est :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K est la constante d'équilibre thermodynamique. De ces deux dernières expressions on peut déduire que :

$$K = k_1/k_2$$

Cette équation représente l'expression cinétique de la constante d'équilibre thermodynamique valable que si les ordres partiels des réactions directe (sens 1) et inverse (sens 2) sont égaux aux coefficients stœchiométriques de la réaction.



Les études cinétiques ont montré que la réaction directe et la réaction inverse de cet équilibre sont l'une et l'autre élémentaires. Elles suivent donc la loi de Van't Hoff :

$$V_1 = -\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

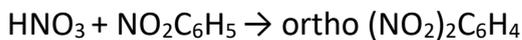
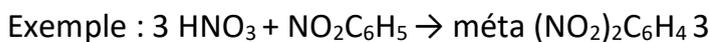
$$V_2 = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_2 [\text{HI}]^2$$

L'équilibre cinétique donne :

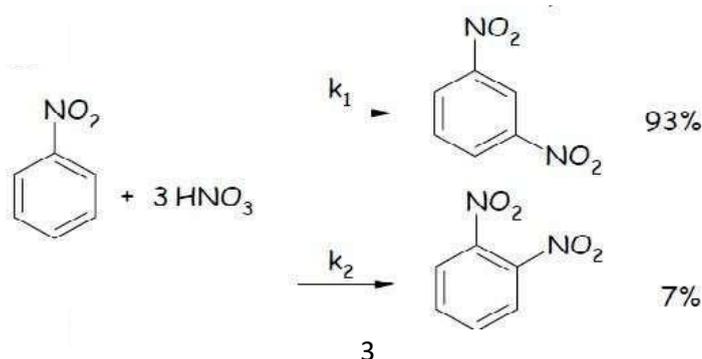
$$\frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} =$$

VI.2-Réactions compétitives dites aussi réactions parallèles

Elles sont constituées de réactif commun c'est-à-dire deux réactions ayant les mêmes réactifs mais formant des produits différents. On peut les schématiser par :



On peut les schématiser par :



Les deux réactions sont du deuxième ordre et ont des constantes de vitesse k_1 et k_2 . La vitesse de disparition de mononitrobenzène est aussi du 2^{ème} ordre. Réaction du 2^{ème} ordre avec $a \neq b$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x)$$

$$(k_1 + k_2)t = \frac{2.303}{b - a} \log \left[\frac{a(b - x)}{b(a - x)} \right]$$



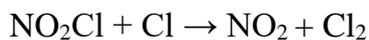
IOH est un **intermédiaire réactionnel**, il n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction.

Intermédiaire réactionnel : lors d'une réaction complexe, les intermédiaires réactionnels (IR :B) disparaissent une fois la réaction terminée. Conséquence : l'avancement $x(t)$ et la vitesse V ne sont pas définis pour une réaction indirecte. $A \rightarrow C : A \rightarrow B \rightarrow C$

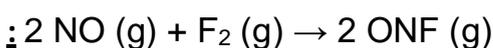
-Etape cinétiquement déterminante (étape limitante)

Définition :

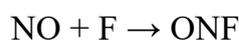
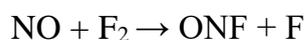
La vitesse de formation d'une espèce produite par une série de réactions élémentaires successives est déterminée par l'étape la plus lente (l'étape limitante). Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante** de la réaction globale, impose sa vitesse aux étapes suivantes.



La Loi de vitesse : $v = k [\text{NO}_2\text{Cl}]$ **Exemple 2**



Mécanisme : cette réaction se produit en deux étapes :



La somme des étapes donne bien la réaction globale.

La loi de vitesse de l'étape lente est : $v = k [\text{NO}][\text{F}_2]$

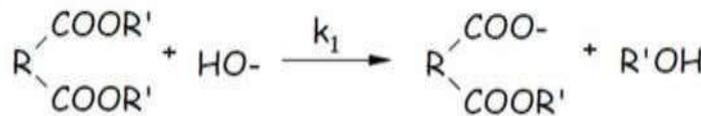
- Or, la vitesse de la réaction globale est égale à celle de l'étape lente \Rightarrow la loi de vitesse de la réaction globale est la même.

IV.3-Réactions successives

On entend par réactions successives (ou consécutives) des réactions dont les produits de la première sont les réactifs de la seconde. Les produits de la seconde peuvent à leur tour être les réactifs d'une troisième, *sans être jamais régénérés*, et ainsi de suite. Une telle suite de réactions met donc en jeu des molécules appelées intermédiaires réactionnels, dont une caractéristique est, le plus souvent, de ne pas pouvoir être isolés, du moins facilement.

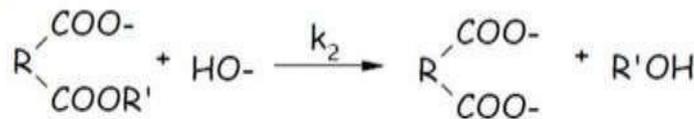
Exemple : les réactions d'hydrolyse d'un diester.

- 1- La réaction d'hydrolyse d'une première fonction ester est représentée par :



réaction suivie de l'hydrolyse de la seconde fonction ester :

- 2- La réaction



L'exemple le plus simple est constitué de deux réactions élémentaires monomoléculaires successives :

Réaction : $A \rightarrow C$

k_1

k_2

Mécanisme : $A \xrightarrow{k_1} B$ réaction suivie de $B \xrightarrow{k_2} C$

Conditions initiales $[A]_0, [B]_0=[C]_0=0$ dont les équations cinétiques sont :

$$d[A]/dt = -k_1 [A] \quad (1)$$

$$d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (2)$$

$$d[C]/dt = k_2 [B] \quad (3)$$

Les équations de vitesse s'écrivent, en n'oubliant pas que si B est formé à partir de A, il disparaît aussi pour former le produit final C :

L'équation (1) s'intègre immédiatement :

$$[\mathbf{A}] = [\mathbf{A}]_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

En remplaçant cette valeur dans la deuxième équation différentielle, on obtient :

$$d[B] / dt = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B]$$

L'intégration de l'équation (2) conduite à :

$$[B] = [A]_0 k_1 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1) \dots \dots \dots (5)$$

En utilisant la relation de conservation de masse :

$$[A] + [B] + [C] = [A]_0 + [B]_0 + [C]_0 = [A]_0 \Rightarrow [C] = [A]_0 - [A] - [B] \text{ donc}$$

$$[C] = [A]_0 [1 - (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) / (k_2 - k_1)] \dots \dots \dots (6)$$

Les courbes d'évolution (Figure. IV) : typique des concentrations de [A], [B] et [C] au cours de la réaction sont représentées si-dessous.

Avec :

[A] : exponentielle décroissante

[B] : bi-exponentielle présentant un max à $t_{\max} = \ln(k_2/k_1)/(k_2 - k_1)$ et un point d'inflexion à $t_{\text{inflexion}} = 2t_{\max}$.

[C] : bi-exponentielle présentant un minimum à l'origine (pente nulle) et un point d'inflexion au temps t_{\max} du maximum de B.

$$([A]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}; [B]_0 = [C]_0 = 0; k_1 = 1 \text{ s}^{-1}; k_2 = 0.3 \text{ s}^{-1})$$

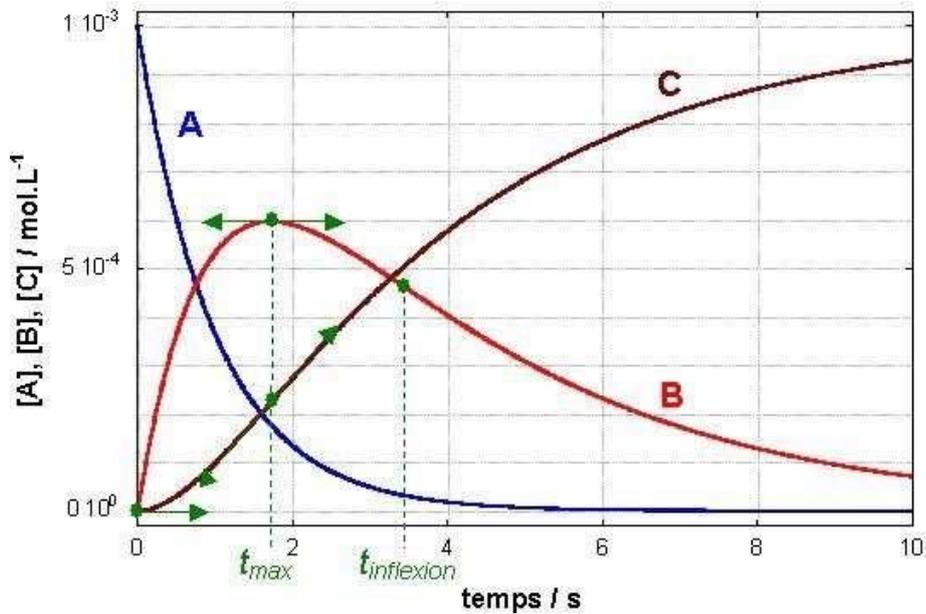


Fig.IV : La variation dans le temps de [A], [B] et [C]