

CINÉTIQUE FORMELLE

cours CC2.2 Exemples d'études de réactions complexes (1/2)

– J. Joubert et Z.Chen

► Plan du cours

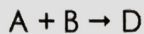
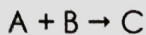
- 2. Exemples d'études de réactions complexes
 - 2.1. Réactions monomoléculaires opposées
 - 2.2. Réactions successives
 - 2.3. Réactions parallèles

► Compétences spécifiques

2.3. Réactions parallèles

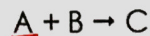
Il existe deux types de réactions parallèles : *compétitions*

► Réactions jumelles



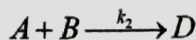
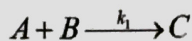
compétition de production (produit majoritaire
produits secondaires
"byproduct" Eng.

► Réactions concurrentes



compétition de consommation (de A)

On étudie des réactions jumelles suivant la loi de ^{van't}~~van~~ Hoff :



Hypothèse : $[C]_0 = [D]_0 = 0$

2.3. Réactions parallèles (suite)

Les lois de vitesse s'expriment ainsi :

$$v_1 = \frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$v_2 = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A][B]$$

$$\Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{d[C]}{d[D]} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1) \Rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_2}[D] \quad (2)$$

$$(1) \Rightarrow d[C] = \frac{k_1}{k_2} d[D]$$

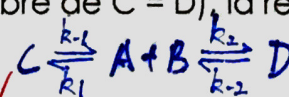
$$\Rightarrow \int d[C] = \int \frac{k_1}{k_2} d[D] \Rightarrow [C] = \frac{k_1}{k_2}[D] + C$$

$$\text{Soit } t=0, [C]_0 = [D]_0 = 0 \Rightarrow C=0 \Rightarrow (2)$$

Définition : pour des réactions parallèles conduisant à deux produits C et D,

► si $\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$, la réaction est sous contrôle cinétique ;

► si $\frac{[C]}{[D]} = \frac{1}{K^0}$ (K^0 la constante d'équilibre de $C = D$), la réaction est sous contrôle thermodynamique.



Soit $t \rightarrow \infty$
Soit k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}
sont très grandes

$\rightarrow C \rightleftharpoons D$
avec l'équilibre rapide cf CC2.2.1
 $\Rightarrow K^0_{C \rightleftharpoons D} = \frac{[D]_{eq}}{[C]_{eq}}$

2.3. Réactions parallèles (suite)

⚠ En général, $\frac{k_1}{k_2} \neq \frac{1}{K^o}$. $K^o \rightarrow 0$
pas de lien en math.

On peut adapter la **sélectivité** en changeant les conditions expérimentales.

Rapporte: $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$
* $E_{a,1} < E_{a,2} \Rightarrow k_1 \gg k_2$

Remarque: k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}

- Si T petite, les vitesses sont différentes
 \Rightarrow le produit majoritaire est le produit qui se forme le plus vite.
- Pour T très grand toutes les vitesses sont très grandes
 \Rightarrow le produit majoritaire est le produit le plus stable (qui a l'énergie la plus basse). $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} \gg 0$
expliquer en microscopique dans CC3