

## Reactions composées.

\* Réaction successives :  $R \xrightarrow{1} I \xrightarrow{2} P$

$$\bullet v_d(R) = -d[R]/dt = k_1 [R]^\alpha$$

$$\bullet v_f(P) = d[P]/dt = k_2 [I]^\beta$$

$$\bullet d[I]/dt = k_1 [R]^\alpha - k_2 [I]^\beta$$

↳ I est formé dans la première réaction et consommé dans la 2<sup>nd</sup>

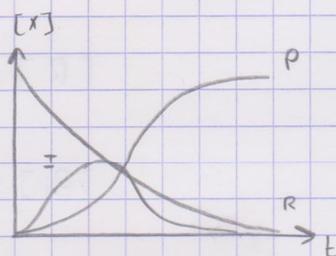
On peut intégrer les relations précédentes

↳ Si on prend  $\alpha = \beta = 1$ :

$$[R] = [R]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[I] = [R]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[ e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right]$$

$$[P] = [R]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right)$$



↳ On a deux cas possibles

-  $k_1 > k_2$  : on forme I rapidement puis on le consomme lentement

-  $k_2 > k_1$  : on forme I lentement et on le consomme presque direct

↳ mène à l'AEQS (cf fiche "Etablissement loi vitesse")

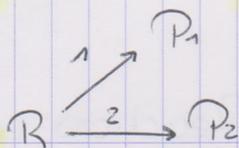
↳ cf image "Réaction successive cinétique"

(Remarque): Si on échange  $k_1$  et  $k_2$ , l'expression de  $[P]$  est la même

Conservation matière :  $[R] + [I] + [P] = [R]_0$

$\frac{d^2[P]}{dt^2} = k_2 \frac{d[I]}{dt}$  : au maximum de I : inflexion de P.

\* Reactions compétitives:



$$\bullet \frac{d[R]}{dt} = -v_1 - v_2$$

$$\bullet \frac{d[P_1]}{dt} = v_1$$

$$\bullet \frac{d[P_2]}{dt} = v_2$$

↳ En intégrant:  $[R] + [P_1] + [P_2] = \text{cste}$

Pour des réactions d'ordre 1:

$$[R] = [R]_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}$$

$$[P_1] = [R]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

$$[P_2] = [R]_0 \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})$$

⇒ On trouve bien que le produit qui se forme le plus vite sera majoritaire

↳ avec des réactions non réversibles (contrôle cinétique)

↳ cf image = "réactions compétitives cinétique"

\* Réaction réversible:  $R \xrightleftharpoons[2]{1} P$

• Les deux réactions se produisent simultanément. on a un équilibre.

$$\left. \begin{aligned} \bullet d[R]/dt &= -v_1 + v_2 \\ \bullet d[P]/dt &= -v_2 + v_1 \end{aligned} \right\} [R] + [P] = \text{cte}$$

↳ On atteint l'équilibre quand  $d[R]/dt = 0 \Leftrightarrow v_1 = v_2$

$$\Leftrightarrow k_1 [R] = k_2 [P]$$

$\Leftrightarrow [P]/[R] = k_1/k_2 = K$  : on retrouve **Guldberg et Waage**.

\* Réactions compétitives réversibles  $R \begin{matrix} \xrightarrow[1']{1} P_1 \\ \xrightarrow[2']{2} P_2 \end{matrix}$

- Toutes les réactions sont simultanées
- C'est un mélange des deux cas précédents
  - ↳ avant l'équilibre on forme les produits les  $\oplus$  rapides
  - ↳ deux temps longs on forme les produits les  $\oplus$  stables
  - ↳ cf fiche "contrôle cinétique, contrôle thermo"

