Exercice I-17 : Réactions parallèles ou concurrentes

Enoncé

I-1- Etude préliminaire

$$A + B \rightarrow C$$
$$A + B' \rightarrow D$$

Soient a, b, b' les concentrations initiales respectivement en A, B et B'.

Soient x, y, z les quantités disparues à l'instant *t* respectivement en A, B et B'..

On suppose que les deux réactions ont des lois de vitesse de la forme :

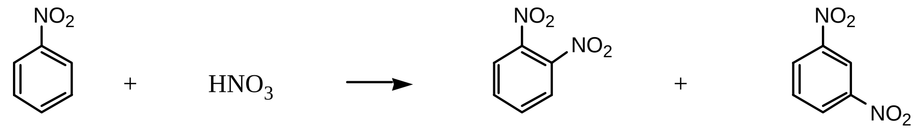
$$v = k\,[A]^p.[B]^m \quad ;$$
$$v' = k'\,[A]^q.[B]^n$$

Rechercher une relation entre y et z dans le cas suivant :

$$p = q = 1;\ m = n = 0$$

I-2- Application

On étudie la mononitration du nitrobenzène. Partant de 3 moles d'acide nitrique pour 1 mole de nitrobenzène, on constate que la concentration de ce dernier a diminué de moitié en 20 mn. A ce moment-là, on a formé 93% de dérivé méta pour 7% de dérivé ortho :



nitrobenzène ***ortho-dinitrobenzène*** ***para-dinitrobenzène***

1- Quelles sont les constantes de vitesse de ces deux réactions ?

2- On supposera que chacune admet une loi de vitesse de la forme :

$$v = k\,[HNO_3].[C_6H_5NO_2]$$

Correction :

I-1- Réactions concurrentes

	A	$+$	B	$\xrightarrow{k_1}$	C
à $t = 0$	a		b		0
à l'instant t	$a - x$		$b - y$		y

	A	$+$	B'	$\xrightarrow{k_2}$	D
à $t = 0$	a		b'		0
à l'instant t	$a - x$		$b' - z$		z

D'où avec les ordres partiels donnés de 1 par rapport à A et de 0 par rapport à B et B', on obtient :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot [A] = -(k_1 + k_2) \cdot [A]$$

$$\text{soit } \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot (a - x).$$

Cette équation différentielle s'intègre en :

$$\ln\left(\frac{a - x}{a}\right) = -(k_1 + k_2) \cdot t$$

$$\text{soit } x = a \cdot \{1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]\}$$

$$\text{et } \frac{dy}{dt} = k_1 \cdot (a - x) = k_1 \cdot a \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\text{s'intègre en } y = -\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot a \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\text{de même } \frac{dz}{dt} = k_2 \cdot (a - x) = k_2 \cdot a \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\text{s'intègre en } z = -\frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot a \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t]$$

$$\text{donc } \forall t, \frac{z}{y} = \frac{k_2}{k_1}$$

I-2- Application

	$C_6H_5NO_2$	$+$	HNO_3	$\xrightarrow{k_o}$	$o - C_6H_5(NO_2)_2$	$+$	H_2O
à $t = 0$	1		3		0		0
à l'instant t	$1 - x$		$b - x$		y		x

	$C_6H_5NO_2$	$+$	HNO_3	$\xrightarrow{k_m}$	$m - C_6H_5(NO_2)_2$	$+$	H_2O
à $t = 0$	1		3		0		0
à l'instant t	$1 - x$		$b - x$		z		x

On a donc :

$$\frac{dy}{dt} = k_o \cdot (1-x)\cdot(3-x)\ ;$$

$$\frac{dz}{dt} = k_m \cdot (1-x)\cdot(3-x)$$

On en déduit que :

$$dy = \frac{k_o}{k_m}\cdot dz$$

$$\text{d'où } \forall t, y = \frac{k_o}{k_m}\cdot z + C^{ste}$$

avec $C^{ste} = 0$ car à t = 0, y = z = 0.

$$\text{Donc } \frac{y_\infty}{z_\infty} = \frac{7}{93} = \frac{k_o}{k_m}\ (1).$$

De $\frac{dx}{dt} = (k_o + k_m)\cdot(1-x)\cdot(3-x)$,

soit $\frac{dx}{(1-x)\cdot(3-x)} = (k_o + k_m)\cdot dt$

avec $\frac{dx}{(1-x)\cdot(3-x)} = \left(\frac{1/2}{1-x} - \frac{1/2}{1-3x}\right)\cdot dx$.

Cette équation différentielle s'intègre en :

$$\frac{1}{2}\left[-ln(1-x) + ln\left(\frac{3-x}{3}\right)\right] = (k_o + k_m)\cdot t$$

$$\text{soit } \frac{1}{2}\,ln\left[\frac{3-x}{3\cdot(1-x)}\right] = (k_o + k_m)\cdot t\,.$$

A t = 20 min, x = 1/2 :

$$\text{soit } \frac{1}{2}\,ln\frac{5}{3} = (k_o + k_m)\cdot 20\ (2).$$

De(1) et (2) on en déduit :

$$k_o = 9\cdot 10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot min^{-1}$$

$$\text{et } k_m = 1{,}2\cdot 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot min^{-1}$$

