

Corrigé exercice 3

CONTRÔLE CINÉTIQUE VS CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Remarque préliminaire : Les courbes cinétiques simulées dans la première partie de ce corrigé ont été obtenues avec le logiciel Cinewin (ce programme n'est plus disponible sur les nouvelles versions de Windows).

Selon les capacités numériques exigibles dans le programme de physique et de chimie de PCSI, vous devez être capable d'obtenir ces courbes par une programmation en langage Python, en utilisant la méthode d'Euler pour la résolution numérique des équations différentielles, et en utilisant le module matplotlib.pyplot pour afficher les graphes. Un exemple d'un tel programme est fourni à la fin de ce corrigé.

L'évolution des concentrations a été simulée avec les hypothèses suivantes :

- les réactions sont toutes supposées d'ordre 1 par rapport à leur réactif respectif, naphthalène A pour (1) et (2), acide α -naphthalènesulfonique B pour (-1), acide β -naphthalènesulfonique C pour (-2) ;
- on suppose une dégénérescence de l'ordre en ce qui concerne l'acide sulfurique ou l'eau, tous deux considérés en grand excès ;
- les constantes de vitesse sont donc des constantes de vitesse apparentes, et on prend les valeurs de l'énoncé en corrigeant l'unité :

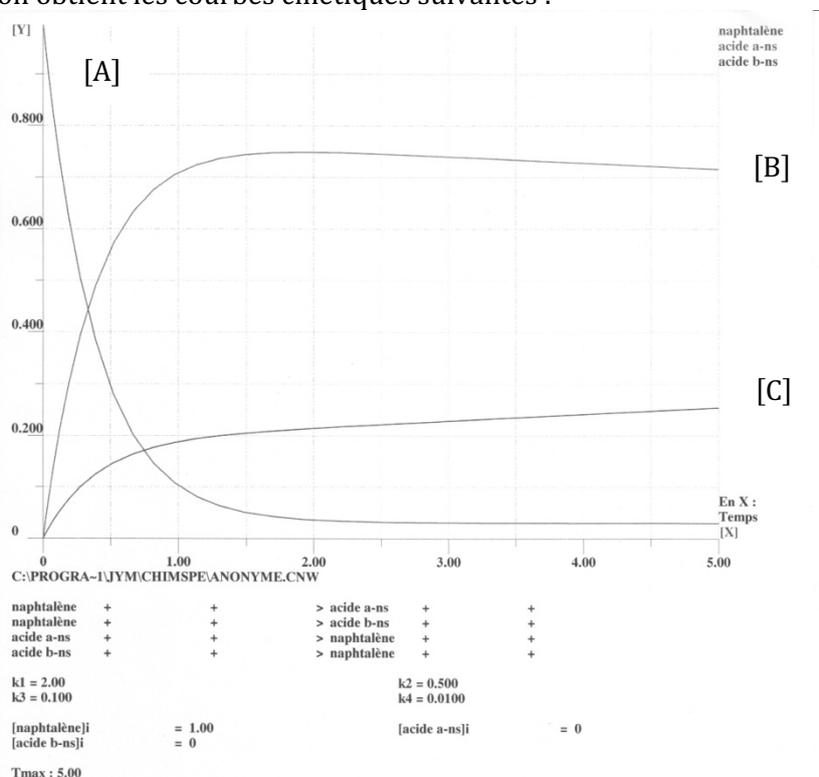
$$k_1 = 2 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,5 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,1 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-2} = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

On a recommencé la simulation avec trois échelles de temps (l'unité de temps est la minute, car les k_i sont en min^{-1}) et on obtient les courbes cinétiques suivantes :



On constate que la concentration de B augmente beaucoup plus vite que celle de C durant les deux premières minutes. Puis B atteint un maximum pour $t \approx 2$ min, avant de redescendre. Le rendement de conversion de A en B à cet instant est alors de l'ordre de 75%.

B (acide α -naphthalènesulfonique) est le produit cinétique, celui qui se forme le plus vite, le plus facilement.

La question portait sur les conditions opératoires permettant d'obtenir sélectivement B. On utilise les simulations précédentes et le tableau en bas du document 2 pour répondre.

Si on se place dans les conditions de température et de solvant de la simulation, qui donnent les constantes cinétiques utilisées, alors pour obtenir B avec le meilleur rendement possible, on voit qu'il faut laisser la réaction se dérouler pendant 2 minutes, puis la bloquer brusquement (par exemple, diluer et refroidir, ajouter une base pour neutraliser l'acide sulfurique et les acides sulfoniques). On est ainsi dans des conditions de **contrôle cinétique**.

Pour obtenir C majoritairement, il faudrait au contraire laisser la réaction se dérouler jusqu'à un état proche de l'équilibre, donc sur une très longue durée, au moins 150 minutes.

Mais on peut aussi modifier les constantes cinétiques en jouant sur d'autres facteurs, de telle sorte que k_1 soit la plus grande possible par rapport aux autres constantes de vitesse.

- choix d'un **catalyseur sélectif**, qui ouvre un nouveau mécanisme plus facile de formation de B et qui n'intervient pas dans la formation de C. En tout début de réaction, la proportion $\frac{[B]}{[C]}$ sera ainsi encore plus favorable ;
- choix d'un **solvant** approprié, qui solvate efficacement les complexes activés du mécanisme d'obtention de B, ce qui là aussi augmente k_1 par rapport à k_2 , et donc la proportion $\frac{[B]}{[C]}$;
- **choix d'une température plus basse**. Cela a un double effet : d'une part cela ralentit l'ensemble des réactions, on reste donc plus longtemps sous contrôle cinétique ou, ce qui revient au même, il faut une durée beaucoup plus grande pour atteindre l'équilibre.

Et surtout, lors de deux réactions parallèles, **la diminution de température favorise toujours la réaction la plus facile**. En effet, soient $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right)$ et $k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right)$ deux étapes telles que $E_{a1} < E_{a2}$ (barrière d'activation plus basse pour k_1). Le rapport $\frac{k_1}{k_2}$ vaut $\frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_{a2}-E_{a1}}{RT}\right)$. Comme $E_{a2} - E_{a1} > 0$, alors si T diminue, $\frac{1}{T}$ augmente, donc l'exponentielle également. Une diminution de température fait augmenter le rapport $\frac{k_1}{k_2}$, donc le rapport $\frac{[B]}{[C]}$ en début de réaction.

On peut aussi comprendre cela qualitativement : en abaissant T , on rend la barrière d'activation la plus haute quasi infranchissable, alors que la plus basse continue à l'être...

Remarque : le changement de solvant ou de température a également un effet sur les valeurs de constantes d'équilibre, mais ces effets sont généralement moins importants, en tout cas tant qu'on ne change pas drastiquement les conditions de l'expérience.

Exemple d'un programme en Python permettant de tracer les courbes précédentes (on modifie le paramètre tmax à la ligne 27 pour changer la durée de la simulation).

```
1  ##Contrôle cinétique vs. contrôle thermodynamique
2  ##Résolution d'un système d'équations différentielles par la méthode d'Euler
3
4  ##importation des modules "matplotlib.pyplot" à nommer plt et "numpy" à nommer np
5
6  import matplotlib.pyplot as plt
7  import numpy as np
8
9  ##définition des constantes
10     #constantes cinétiques en min-1 k1, km1, k2, km2
11     # A = B réaction (1)
12     # A = C réaction (2)
13
14     k1 = 2
15     km1 = 0.1
16     k2 = 0.5
17     km2 = 0.01
18
19     #concentrations initiales, initialisation des listes A, B, C
20     #qui contiendront les concentrations en mol/L des trois réactants à différents
21     #instants successifs
22     A = [1]
23     B = [0]
24     C = [0]
25
26     #paramètres de la résolution : tmax en min et nombre de points nbpoints
27     tmax = 10
28     nbpoints = 1000
29     #en déduire dt, le pas temporel de la simulation
30     dt = tmax/nbpoints
31
32
33     ##création du tableau Temps contenant les instants successifs de la simulation
34     ##(contient nbpoints entre t=0 et tmax)
35
36     Temps=np.linspace(0,tmax,nbpoints)
37
38     ##méthode d'Euler
39     #on cherche à trouver les concentrations en A, B et C
40     #solutions du système d'équations différentielles suivants :
41     #d[A]/dt = -k1[A] - k2[A] + km1*[B] + km2*[C]
42     #d[B]/dt = +k1[A] - km1*[B]
43     #d[C]/dt = +k2[A] - km2*[C]
44
45     #boucle de paramètre i construisant les listes pas à pas
46     for i in range(nbpoints-1):
47         A.append(A[i]+(-k1*A[i]-k2*A[i]+km1*B[i]+km2*C[i])*dt)
48         B.append(B[i]+(k1*A[i]-km1*B[i])*dt)
49         C.append(C[i]+(k2*A[i]-km2*C[i])*dt)
50
51
52     ##tracé des courbes de A, B, C en fonction du temps
53     plt.figure()
54     plt.plot(Temps, A, 'r', label="A")
55     plt.plot(Temps, B, 'b', label="B")
56     plt.plot(Temps, C, 'g', label="C")
57     plt.xlabel("Temps (min)")
58     plt.ylabel("Concentrations (mol/L)")
59     plt.title("Contrôle cinétique - contrôle thermodynamique")
60     plt.legend()
61     plt.show()
62
```

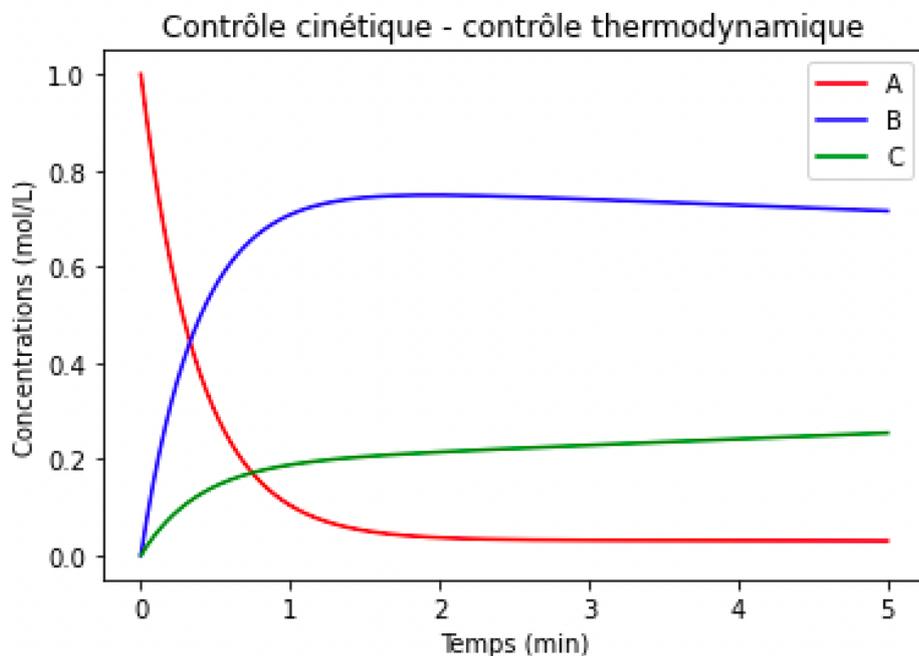
En ajoutant les lignes suivantes, on peut demander à évaluer la concentration maximale du produit cinétique B et la durée nécessaire pour l'atteindre, ainsi que l'instant à partir duquel le produit thermodynamique C devient majoritaire :

```

63  ##recherche de l'instant où le produit C devient majoritaire
64  ##en parcourant les listes B et C
65
66  #initialisation de l'indice n à n=1
67  #(car à n=0, c'est à dire la première valeur de temps, [B] = [C] = 0)
68  n=1
69
70  #commencer par vérifier si le produit C devient majoritaire avant tmax
71  #si c'est le cas, parcourir les listes tant que B>C et afficher le résultat
72  #sinon répondre que C n'est jamais majoritaire sur la durée de cette simulation
73  if (B[nbpoints-1]<C[nbpoints-1]):
74      while(B[n]>C[n]):
75          n=n+1
76          print ("Le produit C est majoritaire au bout de", round(n*dt,1), "minutes.")
77      else :
78          print ("Le produit C n'est pas majoritaire après", tmax, "minutes de réaction.")
79
80  ##affichage de la concentration maximale de produit B et de l'instant où cette concentration est atteinte
81  print("La concentration en B est au maximum égale à", round(max(B),2),"mol/L.")
82  print("Elle est atteinte au bout de", round(np.argmax(B)*dt,2), "min.")
83

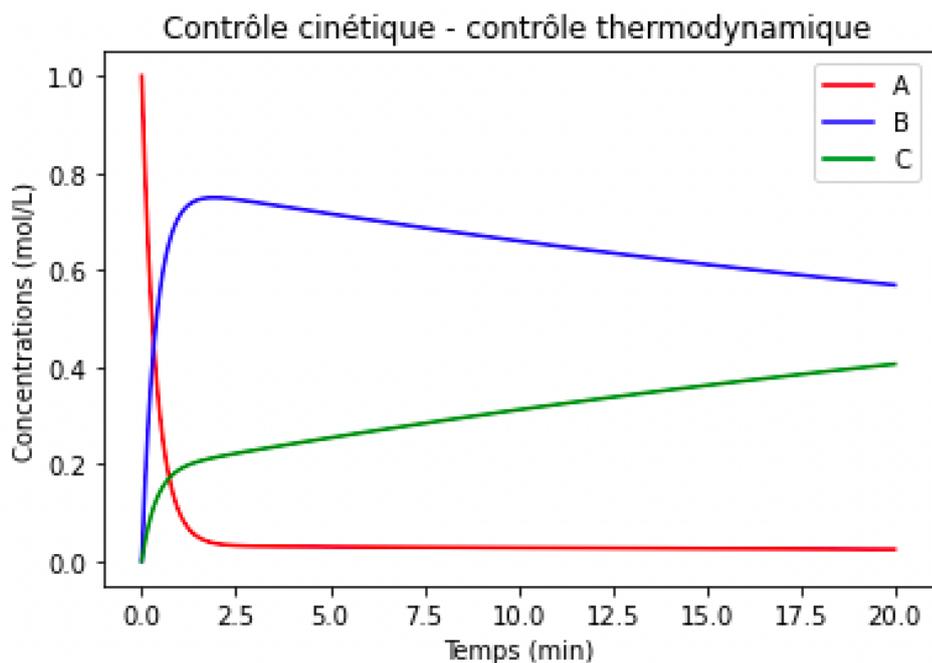
```

Exécution du programme pour tmax = 5 minutes



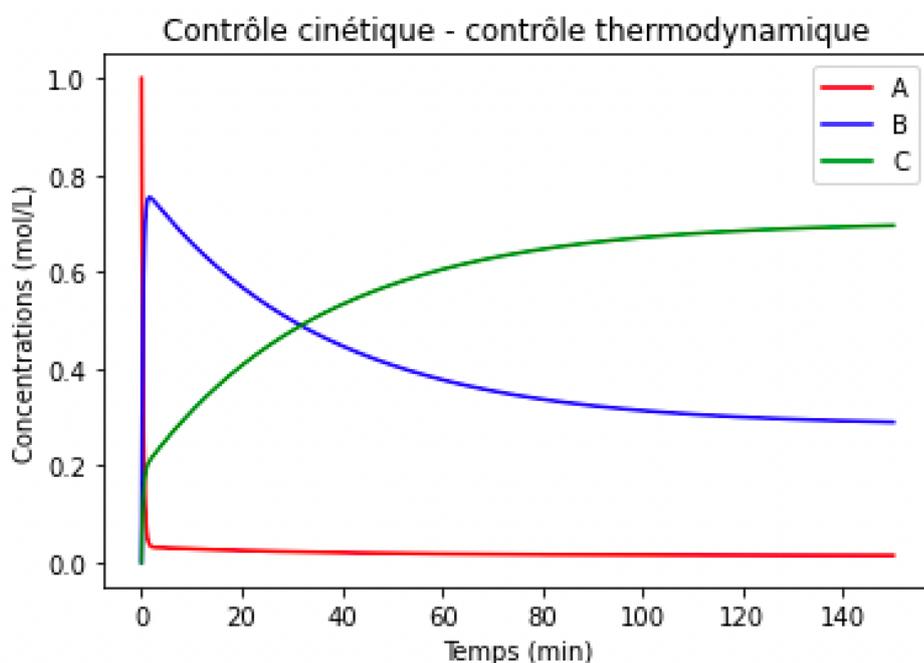
Le produit C n'est pas majoritaire après 5 minutes de réaction.
 La concentration en B est au maximum égale à 0.75 mol/L.
 Elle est atteinte au bout de 1.94 min.

Exécution du programme pour $t_{max} = 20$ minutes



Le produit C n'est pas majoritaire après 20 minutes de réaction.
La concentration en B est au maximum égale à 0.75 mol/L.
Elle est atteinte au bout de 1.92 min.

Exécution du programme pour $t_{max} = 150$ minutes



Le produit C est majoritaire au bout de 31.8 minutes.
La concentration en B est au maximum égale à 0.75 mol/L.
Elle est atteinte au bout de 1.65 min.

Remarque : N'oubliez pas que ces solutions sont approchées ! Le nombre total de points n'ayant pas été modifié, la valeur de t pour laquelle $[B]$ atteint sa valeur maximale devient de plus en plus floue au fur et à mesure qu'on augmente la valeur de t_{max} , car le pas de calcul, en minutes, s'allonge. On pourrait y remédier en augmentant la valeur du paramètre nbpoints.