Corrigé exercice 13

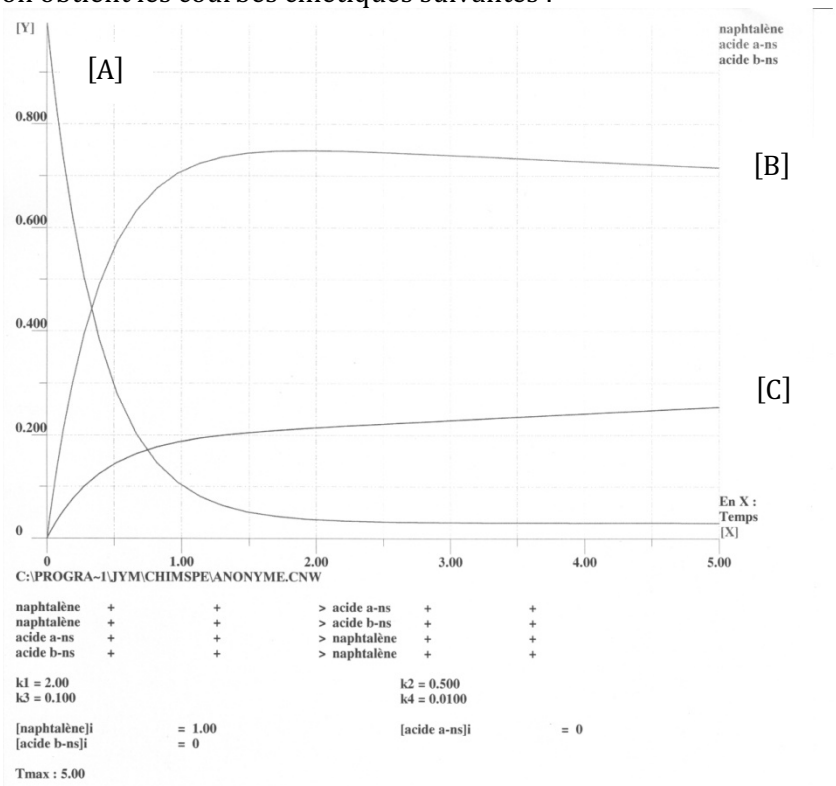
CONTRÔLE CINÉTIQUE VS CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Remarque préliminaire : Les courbes cinétiques simulées ici ont été obtenues avec le logiciel Cinewin. Ce programme n'est plus disponible sur les nouvelles versions de Windows, mais vous pouvez utiliser à la place le logiciel ChimGene, qui donne des courbes cinétique similaires.

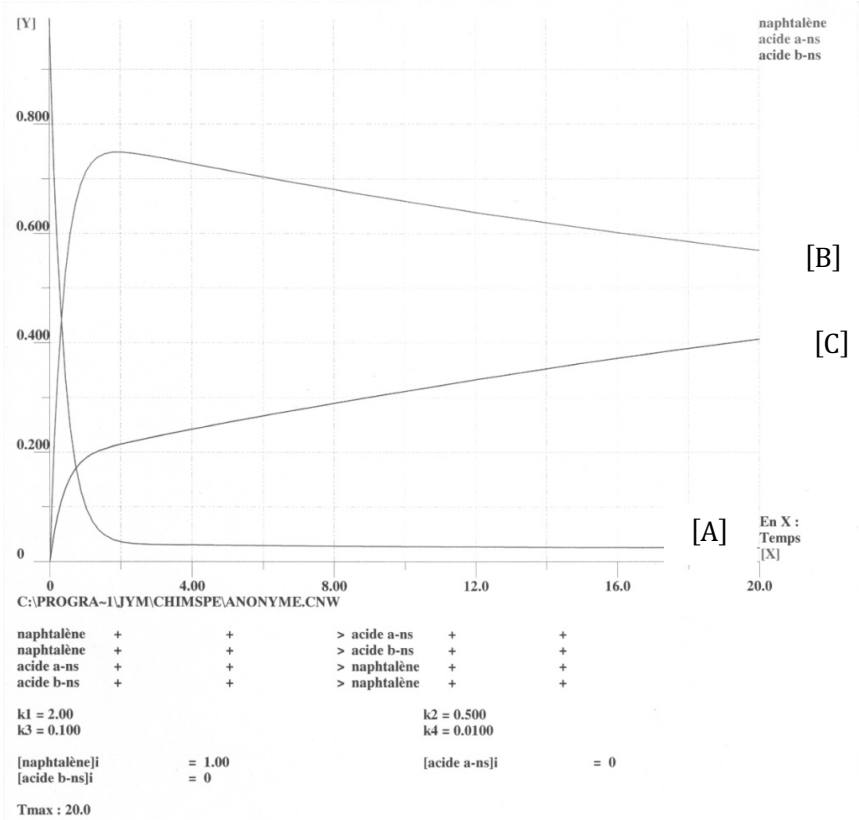
L'évolution des concentrations a été simulée avec les hypothèses suivantes :
- les réactions sont toutes supposées d'ordre 1 par rapport à leur réactif respectif, naphtalène A pour (1) et (2), acide α-naphtalènesulfonique B pour (-1), acide β-naphtalènesulfonique C pour (-2) ;
- on suppose une dégénérescence 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 :

$k_1 = 2\ \text{min}^{-1}$
$k_2 = 0{,}5\ \text{min}^{-1}$
$k_{-1} = 0{,}1\ \text{min}^{-1}$
$k_{-2} = 0{,}01\ \text{min}^{-1}$

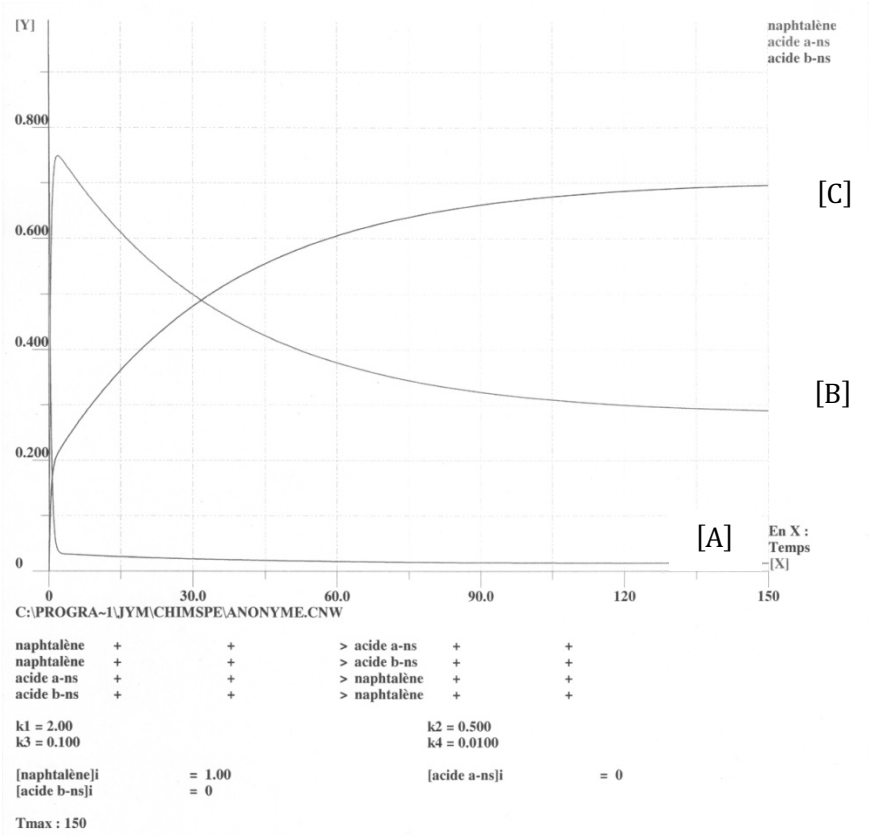
On a recommencé la simulation avec trois échelles de temps (l'unité de temps est la minute, car les k_i sont en min^{-1}) et on obtient les courbes cinétiques suivantes :



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-naphtalènesulfonique) est le produit cinétique, celui qui se forme le plus vite, le plus facilement.



En prolongeant la simulation sur une durée de 20 minutes, on voit que la concentration de B décroît inexorablement au profit de celle de C. La concentration de A se stabilise à quelques % de la concentration initiale.



Au-delà de 30 minutes, la concentration de C devient supérieure à celle de B. L'ensemble des courbes tendent alors vers une asymptote, qui correspond à un état d'équilibre, où il y a environ 70% de rendement pour la synthèse de C et 30% pour B.

C (acide β-naphtalènesulfonique) est le produit thermodynamique, le plus stable.

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.

<u>Si on se place dans les conditions de température et de solvant de la simulation</u>, qui donnent les constantes de vitesses 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 **<u>contrôle cinétique</u>**.

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 de vitesse 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** approprié, 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 $\frac{[B]}{[C]}$;

- **<u>choix d'une température plus basse</u>**. 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 jumelles, **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.