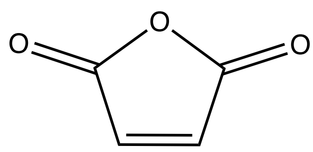
Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

Capacité numérique : établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

Ce sujet est inspiré d'un exercice proposé à l'oral du concours Centrale-Supelec, référence 2017-002-PC-Chim-2
https://www.concours-centrale-supelec.fr/CentraleSupelec/SujetsOral/PC/2017-002-PC-Chim.pdf

On s'intéresse à la réaction de Diels-Alder entre le furane A et l'anhydride maléique B.

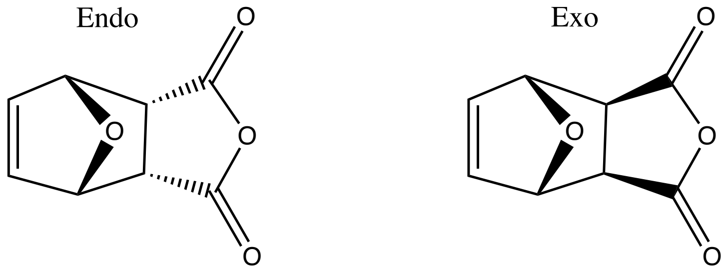
A **B**



Furane Anhydride maléique

Deux produits stéréoisomères, nommés Endo et Exo, peuvent être obtenus :

Endo Exo



La transformation est modélisée par deux réactions parallèles, se déroulant chacune en un seul acte élémentaire :

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Endo} \qquad \text{(réaction 1)}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Exo} \qquad \text{(réaction 2)}$$

On donne, à 25 °C, les valeurs numériques des constantes cinétiques :
k_1 = 26 L·mol^{-1}·h^{-1}
k_{-1} = 150 h^{-1}
k_2 = 5,8 × 10^{-2} L· mol^{-1}·h^{-1}
k_{-2} = 1,6 × 10^{-2} h^{-1}

1. **Déterminer la valeur du rapport Endo/Exo des quantités de produits Endo et Exo à l'équilibre.**

Lorsque l'équilibre est atteint pour les deux réactions, on a :

$$v_1(eq) = v_{-1}(eq) \Leftrightarrow k_1[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-1}[Endo]_{eq}$$
$$v_2(eq) = v_{-2}(eq) \Leftrightarrow k_2[A]_{eq}[B]_{eq} = k_{-2}[Exo]_{eq}$$

On en déduit :

$$\boxed{\frac{[Endo]_{eq}}{[Exo]_{eq}} = \frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} k_2}}$$

À 25°C, on a donc : $\frac{[Endo]_{eq}}{[Exo]_{eq}} = 0{,}048$.

À l'équilibre, le produit Exo est donc largement majoritaire : on obtient 5% de produit endo, et 95% de produit exo.

2. **Estimer, moyennant une approximation que l'on précisera, ce même rapport en début de transformation.**

On peut établir le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{d[Endo]}{dt} = v_1 - v_{-1} \\ \frac{d[Exo]}{dt} = v_2 - v_{-2} \end{cases}$$

En début de transformation, les concentrations de produits Endo et Exo sont très faibles.

Considérons alors que $v_1(0) \gg v_{-1}(0)$ *et* $v_2(0) \gg v_{-2}(0)$.

Le système devient donc :

$$\begin{cases} \frac{d[Endo]}{dt}(t=0) = v_1 = k_1[A]_0[B]_0 \\ \frac{d[Exo]}{dt} = v_2 = k_2[A]_0[B]_0 \end{cases}$$

On en déduit :

$$\frac{\frac{d[Endo]}{dt}}{\frac{d[Exo]}{dt}}(t=0) = \frac{k_1}{k_2}$$

Avec $[Endo]_0 = [Exo]_0 = 0 \ mol.L^{-1}$, *on a, pour les premiers instants de la transformation :*

$$\frac{[Endo]_{t\approx 0}}{[Exo]_{t\approx 0}} = \frac{k_1}{k_2}$$

A 25°C, on a donc : $\frac{[Endo]_{t\approx 0}}{[Exo]_{t\approx 0}} = 450$.

En début de transformation, le produit Endo est donc largement majoritaire.

Selon le temps de transformation choisi par l'expérimentateur (court ou long), le produit majoritaire sera soit le produit Endo (temps courts), soit le produit Exo (temps longs).

On suppose que l'on part d'un mélange équimolaire de A et de B à la concentration $C_0 = 1{,}0 \ mol \cdot L^{-1}$.

3. **Tracer, à l'aide de Python, l'évolution des concentrations en fonction du temps.**
   Déterminer la concentration maximum de produit Endo pouvant être obtenue, et le temps pour lequel cette concentration est atteinte.
   Déterminer le temps au bout duquel le produit Exo devient majoritaire.

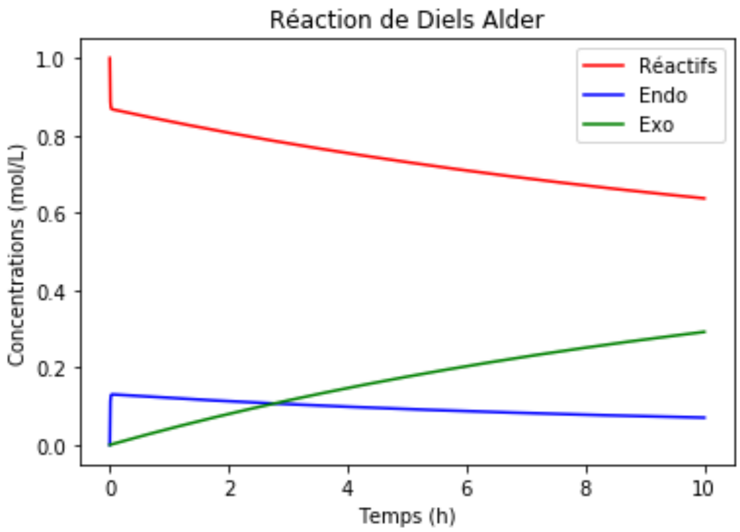
Le système d'équations différentielles régissant les concentrations de A (et de B puisqu'elles sont égales pour tout temps t), de Endo et de Exo s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -v_1 + v_{-1} - v_2 + v_{-2} = -k_1[A][B] + k_{-1}[Endo] - k_2[A][B] + k_{-2}[Exo] \\ \frac{d[Endo]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[Endo] \\ \frac{d[Exo]}{dt} = k_2[A][B] - k_{-2}[Exo] \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]^2 + k_{-1}[Endo] + k_{-2}[Exo] \\ \dfrac{d[Endo]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[Endo] \\ \dfrac{d[Exo]}{dt} = k_2[A]^2 - k_{-2}[Exo] \end{cases}$$

Ce système d'équations peut être résolu à l'aide des scripts Python fournis (l'un utilisant Odeint, l'autre la méthode d'Euler).

La courbe obtenue permet de confirmer les prévisions des questions 1 et 2 : en début de transformation le produit Endo est majoritaire.
Un algorithme de recherche de maximum appliqué à la liste contenant les valeurs de « Endo » au cours du temps permet de déterminer le temps au bout duquel la concentration en produit Endo est maximale.
En comparant terme par terme les listes contenant les valeurs de « Endo » et « Exo », on détermine le temps au bout duquel le produit Exo devient majoritaire.



Dans cet exemple, la concentration du produit endo reste assez faible. Le 2ème script, nommé « désincarné », s'affranchit de cet exemple particulier. Des valeurs arbitraires de constantes de vitesse ont été utilisées, et elle peuvent être modifiées, afin d'illustrer les différents cas de figure possibles (produit cinétique = produit thermodynamique, possibilité d'obtenir le produit cinétique avec un bon rendement, ….)