



Cinétique + Titrages (fin)

1. Contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique

Travail à réaliser : (d'après une proposition de L. Héliot et AS. Debled)

Un industriel désire synthétiser l'acide α -naphtalènesulfonique comme précurseur dans la synthèse d'un additif pour les peintures. En s'appuyant sur des graphes judicieusement choisis (créés grâce au logiciel de simulation CINEWIN ou au logiciel MAPLE), proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir sélectivement l'acide α -naphtalènesulfonique.

Document 1 : Naphtalène et acide naphtalènesulfonique

Le naphtalène, représenté figure 1, est utilisé dans l'industrie chimique, notamment en tant qu'intermédiaire de synthèse dans la fabrication des colorants (alizarine, indigo, colorants azoïques), des produits pharmaceutiques (naphthols, mercurochrome, rhodamines), des matières plastiques (résines phtaliques et glycérophthaliques), des plastifiants (phtalates d'éthyle et de butyle), des parfums, des tanins, etc.

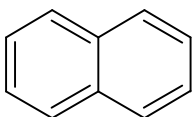
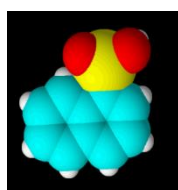
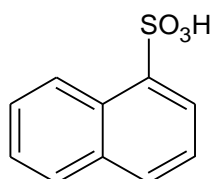


Figure 1 : Molécule de naphtalène

Les naphtalènesulfonates, bases conjuguées des acides naphtalènesulfoniques, et leurs dérivés sont des agents tensio-actifs utilisés comme dispersants ou agents mouillants en peinture, teinture et formulation de papier d'emballage.

Différents isomères de l'acide naphtalènesulfonique existent. Deux d'entre eux sont représentés et modélisés figure 2 : leur stabilité relative dépend de la position de groupe acide sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$), qui génère plus ou moins de gêne stérique avec le reste de la molécule.

Acide α -naphtalènesulfonique



Acide β -naphtalènesulfonique

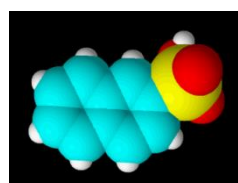
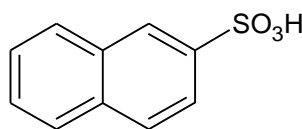


Figure 2 : modèles moléculaires compacts des isomères α et β de l'acide naphtalènesulfonique

Source : Encyclopédie Universalis et fiche Ineris du naphtalène – Logiciel ChemsSketch

Document 2 : Sélectivité d'une réaction : Contrôle cinétique – Contrôle thermodynamique

Il existe des systèmes au sein desquels un réactif R peut fournir deux produits différents (notés P₁ et P₂). En fonction des conditions opératoires (température, solvant, durée de la transformation) l'expérimentateur peut orienter la transformation vers l'obtention majoritaire de P₁ ou de P₂ : on appelle contrôle cinétique et contrôle thermodynamique les conditions opératoires particulières menant à l'un ou à l'autre des produits.

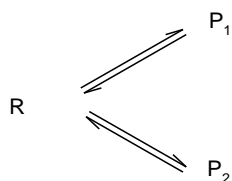


Figure 3 : le réactif R peut donner deux produits différents P₁ et P₂ selon deux transformations parallèles

- ▶ **Contrôle thermodynamique :** Ce sont les conditions de l'obtention de l'équilibre thermodynamique. On a alors :

$$K_1 = \frac{[P_1]_{eq}}{[R]_{eq}} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[P_2]_{eq}}{[R]_{eq}}$$

$$\text{Soit } \frac{[P_2]_{eq}}{[P_1]_{eq}} = \frac{K_2}{K_1}$$

Le produit qui se forme majoritairement est le produit le plus stable (constante d'équilibre la plus grande).

- ▶ **Contrôle cinétique :** Si l'on considère que les produits sont en très faibles quantités par rapport au réactif (c'est le cas pour des durées de transformations courtes), on peut alors négliger les vitesses des réactions inverses devant celles des réactions directes.

$$v_1 = \frac{d[P_1]}{dt} \quad \text{et} \quad v_2 = \frac{d[P_2]}{dt}$$

On considère que les deux lois de vitesse sont du même ordre par rapport à R, alors :

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{d[P_2]}{d[P_1]} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{Soit en intégrant : } \frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{k_2}{k_1}$$

Le produit qui se forme majoritairement est alors le produit dont la formation est la plus facile. (constante de vitesse la plus grande pour la réaction directe).

Les conditions opératoires peuvent influencer le type de contrôle et donc la sélectivité d'une réaction :

Contrôle thermodynamique	Contrôle cinétique
- Température élevée	- Température basse
- Grande durée de réaction	- Faible durée de réaction
- Solvant approprié *	- Solvant approprié *
	- Catalyseur approprié **

* Le solvant peut influencer la réaction car il peut éventuellement stabiliser davantage un produit qu'un autre. Il peut également influencer la stabilité des états de transition.

** Un catalyseur permet d'accélérer une réaction par modification du chemin réactionnel et donc abaissement de l'énergie d'activation.

Document 3 : Réaction de sulfonation du naphthalène

La monosulfonation du naphthalène par une solution aqueuse d'acide sulfurique en excès peut conduire à la formation de deux isomères : l'acide naphthalène-1-sulfonique et l'acide naphthalène-2-sulfonique nommés respectivement acide α -naphthalènesulfonique et acide β -naphthalènesulfonique. La transformation a généralement lieu entre 80 °C et 180 °C selon le produit cherché.

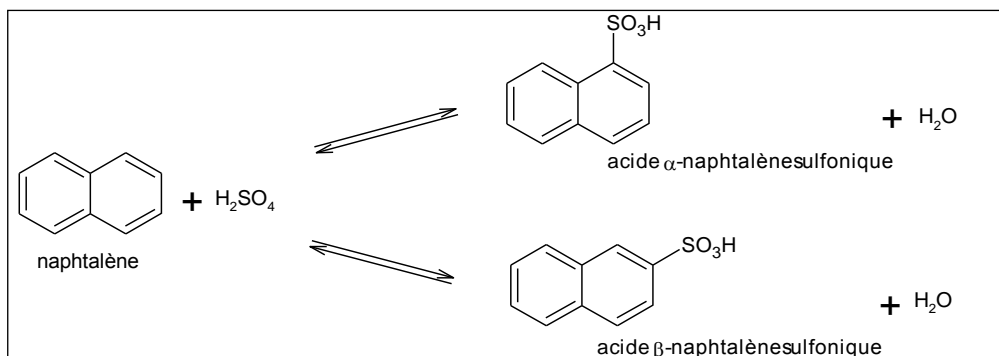
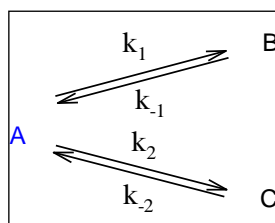


Figure 4 : sulfonation du naphthalène

Cette transformation peut se modéliser par un mécanisme qui comporte deux étapes comme le montre le schéma réactionnel suivant :



Valeurs des constantes pour la modélisation :

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

Source : Electrophilic Substitution in Naphthalene: Kinetic vs Thermodynamic Control. *J. Chem. Educ.*, 1999, 76 (9), p 1246

Annexe : Logiciel CINEWIN

Le logiciel CINEWIN est un logiciel d'étude de cinétique chimique. Il permet notamment de simuler l'évolution des concentrations de différentes espèces en fonction du temps à partir d'un mécanisme donné et de conditions initiales choisies.

Pour cela il suffit d'utiliser l'onglet « Mécanisme ». Il faut tout d'abord « Editer » le mécanisme puis entrer les « Valeurs numériques » pour les constantes de vitesse et les concentrations initiales.

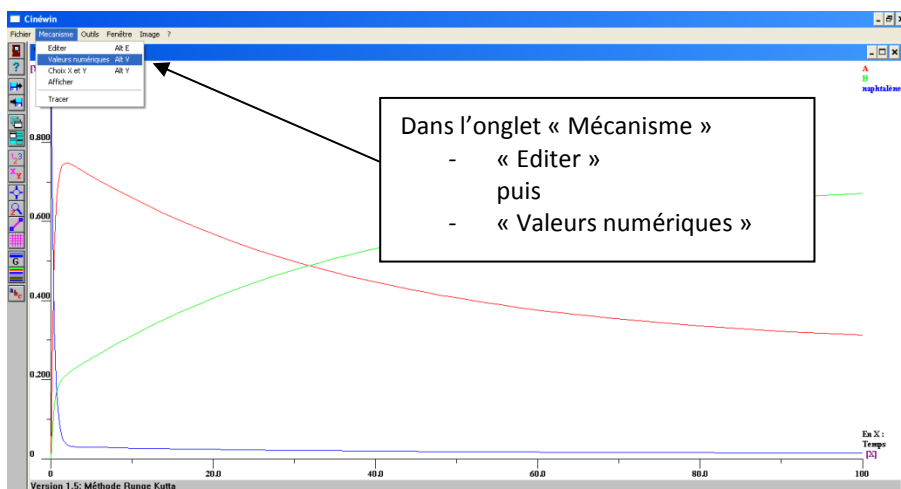


Figure 5 : Copie d'écran du logiciel CINEWIN

Sujet du concours Centrale MP 2013 :

Concours Centrale-Supélec 2013

Physique–Chimie MP

4 heures

Calculatrices autorisées

Ce problème est relatif au refroidissement de la matière aux échelles atomique et macroscopique. La première partie du sujet est destinée à montrer qu'un rayonnement laser peut agir comme un réfrigérant puissant permettant d'obtenir des gaz d'atomes froids. La seconde partie traite de la synthèse industrielle de l'éthylène glycol, des propriétés du mélange eau-glycol, couramment utilisé dans des liquides de refroidissement antigel, et enfin du dosage de l'éthylène glycol.

Les deux parties du sujet sont indépendantes. Les données et les notations utilisées sont regroupées en fin d'énoncé.

Tous les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatibles avec les données fournies.

NB – Ne figurent ici que les questions de chimie. Les questions de physique se trouvent dans l'épreuve complète.

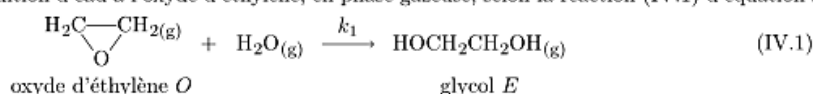
Seconde partie : le mélange eau-glycol

Les différentes parties sont indépendantes et à l'intérieur de chacune les questions sont largement indépendantes. Les valeurs numériques sont regroupées en fin d'énoncé.

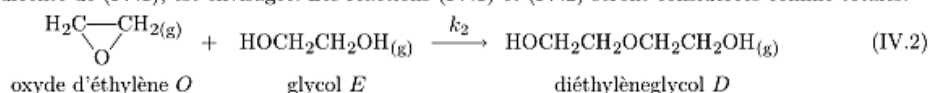
Le glycol, (formule brute $C_2H_6O_2$), $HOCH_2CH_2OH$, ou éthylène glycol ou éthane-1,2-diol est principalement utilisé pour fabriquer des polyesters et des mélanges de refroidissement antigel pour l'automobile. C'est à cette dernière utilisation que nous nous intéressons ici.

I Obtention de l'éthylène glycol ou glycol

Le glycol résulte de l'addition d'eau à l'oxyde d'éthylène, en phase gazeuse, selon la réaction (IV.1) d'équation :



Cette réaction est effectuée à 473 K et sous une pression $p = 15,0$ bar. Industriellement le temps de passage dans le réacteur ne permet pas d'atteindre l'état d'équilibre thermodynamique et on constate l'apparition de diéthylène glycol (noté *D*). Pour modéliser la formation de glycol et de diéthylène glycol, une deuxième réaction (IV.2), concurrente de (IV.1), est envisagée. Les réactions (IV.1) et (IV.2) seront considérées comme totales.



Les réactions sont supposées d'ordre un par rapport à chacun des réactifs. Pour traduire le fait que l'eau réagit moins vite que l'éthylène glycol sur l'oxyde d'éthylène, les constantes de vitesse k_1 et k_2 sont choisies telles que $k_2 = 5k_1$.

Le mélange initial est constitué d'oxyde d'éthylène et d'eau à la concentration molaire $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ chacun. On note $\xi_{v,1}$ et $\xi_{v,2}$ les avancements volumiques respectivement de la réaction (IV.1) et de la réaction (IV.2).

I.A – Que valent les concentrations molaires en chacun des réactifs (réactifs et produits des réactions) lorsque le temps t tend vers l'infini en fonction des avancements volumiques $\xi_{v,1,\infty}$ et $\xi_{v,2,\infty}$?

I.B – Établir le système d'équations différentielles en $\xi_{v,1}$ et $\xi_{v,2}$.

I.C – La résolution de ce système n'étant pas envisageable ici, la figure 1 donne les courbes traduisant l'évolution des concentrations molaires des différents composés intervenant dans les réactions (IV.1) et (IV.2) au cours du temps.

Identifier chacune des courbes (a) à (d) en justifiant. Quelle conclusion peut-on en tirer quant à la synthèse industrielle du glycol ?

I.D – Pour remédier à ce problème, dans l'industrie, l'eau et l'oxyde d'éthylène sont introduits dans un rapport 25/1 dans les mêmes conditions de température et de pression.

I.D.1 – Quel est le facteur cinétique qui intervient ici ? Quelle conséquence cela a-t-il sur les réactions (IV.1) et (IV.2) ?

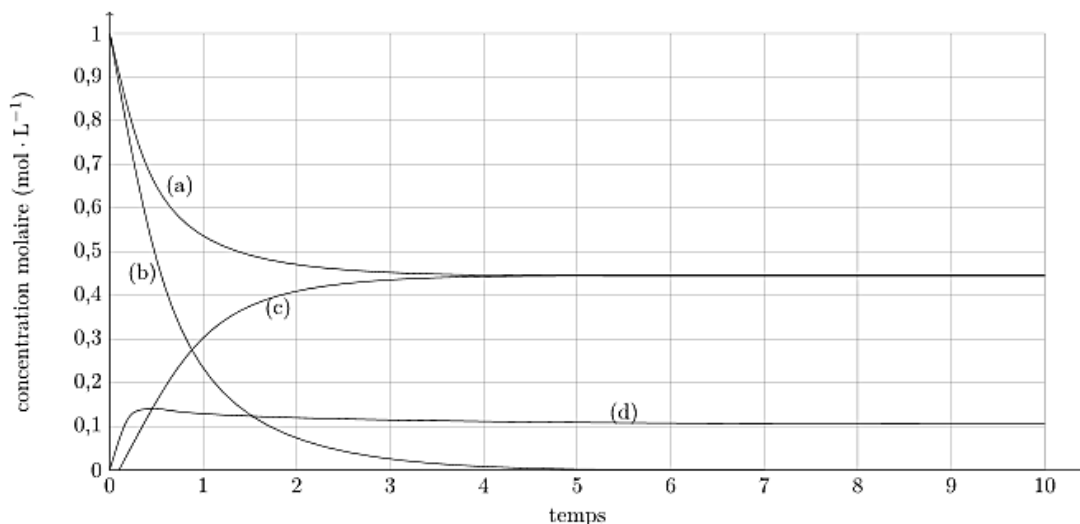


Figure 1

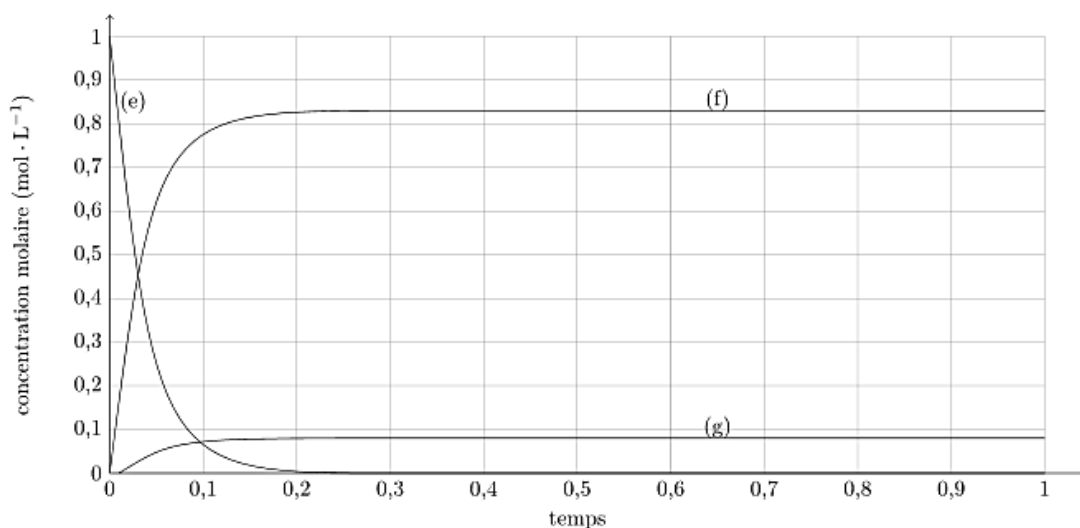


Figure 2

I.D.2) Les courbes représentant l'évolution au cours du temps des concentrations molaires des composés *O*, *E* et *D* dans ces nouvelles conditions sont données figure 2 où la courbe de l'eau mise en large excès, n'est pas représentée afin de rendre le graphe lisible.

Identifier les courbes (e), (f) et (g) en justifiant. En déduire le rapport des concentrations molaires des espèces *E* et *D*, $[E]/[D]$, au temps t infini. Quelle conclusion peut-on en tirer quant à la synthèse industrielle du glycol ?

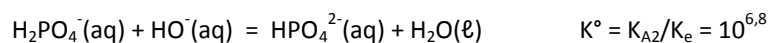
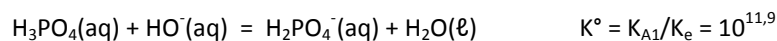
3. Pourquoi ne faut-il pas se jeter sur le fameux critère de $\Delta pK_A > 4$?

3.1. D'où sort de critère ?

On s'intéresse au cas du titrage d'une solution d'acide phosphorique, triacide de formule brute H_3PO_4 associé aux valeurs de pK_A suivantes : 2,1 ; 7,2 et 12,7.

Le titrage de la forme H_3PO_4 par les ions hydroxyde HO^- donne naissance à l'espèce $H_2PO_4^-$ qui peut jouer à son tour le rôle d'acide. Trois réactions peuvent donc se dérouler par addition de soude à une solution d'acide phosphorique :

Equations des réactions de titrage et valeur des constantes d'équilibre associées :



On considère généralement que les deux titrages soient successifs, si la seconde réaction débute (son avancement devient non nul) quand la première réaction se termine. En pratique, cela revient à dire qu'à la première équivalence (= fin de la première réaction) :

- 99 % du premier acide H_3PO_4 doit avoir été détruit (c'est-à-dire transformé en $H_2PO_4^-$)
La concentration de $H_2PO_4^-$ doit donc être 100 fois supérieure à celle de H_3PO_4 : $pH > pK_{A1} + 2$.
- Au maximum, 1 % de $H_2PO_4^-$ doit avoir été titré, c'est-à-dire transformé en HPO_4^{2-} par la seconde réaction
La concentration de $H_2PO_4^-$ doit donc être 100 fois supérieure à celle de HPO_4^{2-} : $pH < pK_{A2} - 2$.

La vérification simultanée de ces deux inégalités n'est possible que si $\Delta pK_A = pK_{A2} - pK_{A1} > 4$.

Deux titrages acido-basiques sont donc **généralement considérés** successifs si $\Delta pK > 4$: ceci est un **truc**, résultant d'un choix arbitraire de considérer comme successifs des titrages avec un seuil de 1% (voir ci-dessus : 99%... et 1%...)

Utilisation des volumes équivalents :

Cas 1 : Si ces deux titrages sont **successifs**, on observe **deux équivalences**, chacune annonçant la fin de l'une des réactions de titrage :

- A la première équivalence, les HO^- versés ont servi à détruire la première acidité, celle de H_3PO_4 .

$$n_{HO^- \text{ equiv } 1} = C_b V_{eq1} = n_{H_3PO_4}$$

- A la seconde équivalence, les HO^- versés entre V_{eq2} et V_{eq1} ont servi à détruire la seconde acidité, celle de $H_2PO_4^-$.

$$n_{HO^- \text{ entre les équivalences}} = C_b(V_{eq2} - V_{eq1}) = n_{H_2PO_4^-}$$

Cas 2 : Si deux titrages sont **simultanés**, les deux titrages donnent **une équivalence** (les deux réactions se terminent en même temps). On peut écrire alors que :

$$n_{HO^- \text{ versé à équivalence}} = n_{HO^- \text{ pour titrer } H_3PO_4} + n_{HO^- \text{ pour titrer } H_2PO_4^-}$$

Quand ce critère est-il valable ?

Pour des situations analogues aux titrages ici étudiés :

- ▶ Absence de solide dans l'équation de réaction
- ▶ Equations ramenées à l'échange d'une seule particule échangée : $1H^+$, 1 ligand, 1 électron.

3.2. Simulation du titrage de l'acide phosphorique H_3PO_4

1. Avant de réaliser la simulation, prévoir le nombre de sauts de pH attendus pour le titrage d'une solution d'acide phosphorique (pK_A donnés plus haut) par la soude.

2. Simuler le titrage d'une solution d'acide phosphorique par une solution de soude. Faire figurer les courbes de répartition des formes de l'acide phosphorique.

$$C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_a = 10 \text{ mL}$$

$$C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$V_b = 25 \text{ mL}$$

Allure des courbes obtenues :

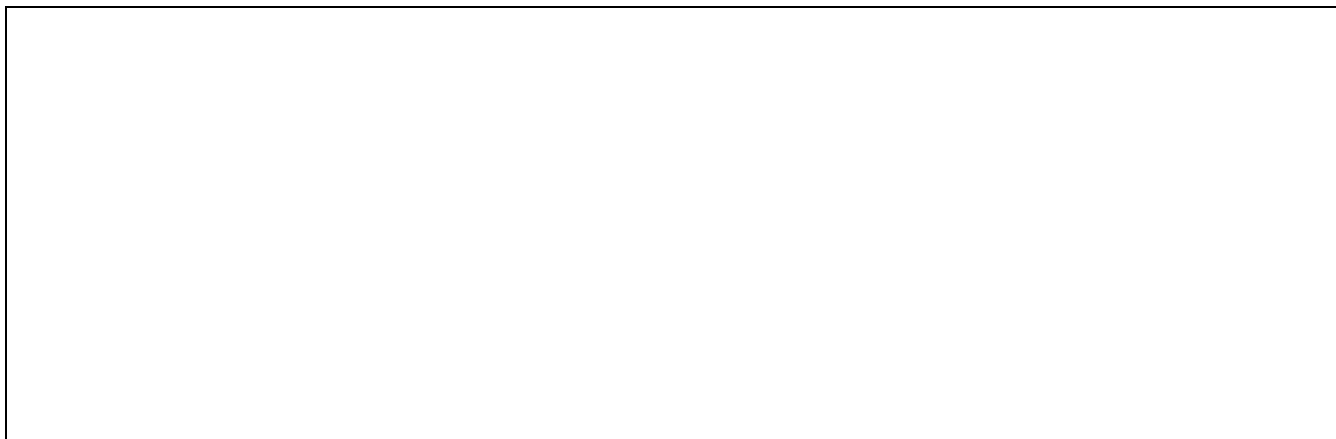
3. Votre prévision était-elle correcte ? Si non, pourquoi ?

3.3. *Titration de l'EDTA H_4Y*

1. Prévoir l'allure de la courbe de suivi pH-métrique pour le titrage d'une solution de H_4Y ($V_a = 10 \text{ mL}$) à $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ par $V_b = 25 \text{ mL}$ de soude à $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ ($pK_{A1} = 2,0 - pK_{A2} = 2,5 - pK_{A3} = 6,5 - pK_{A4} = 10,4$).

Nombres d'équivalences que vous pensez observer :

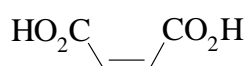
2. Comparer la simulation avec vos prévisions. Ecrire les relations aux équivalences détectables.



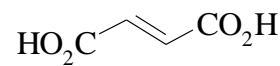
4. Pour aller plus loin...

Sujet du concours Centrale PC 2012 : Étude de deux diastéréoisomères : acides maléique et fumarique

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique ($FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



Acide maléique $MalH_2$



Acide fumarique $FumH_2$

figure 6

Préparé par hydrolyse de l'anhydride maléique (lui-même obtenu par oxydation du benzène ou du butane), l'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents. Son isomérisation en milieu acide conduit à l'acide fumarique, produit naturellement présent dans les fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E 297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Cette partie est consacrée à l'étude de quelques propriétés de ces deux acides carboxyliques.

II.A – Propriétés acido-basiques des deux diastéréoisomères

II.A.1) Donner les noms des acides maléique et fumarique en nomenclature officielle.

II.A.2) Titrage de l'acide maléique seul

Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration molaire C_0 inconnue à l'aide de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un bécher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 0,100 \text{ L}$ d'acide maléique est représentée **figure 7**.

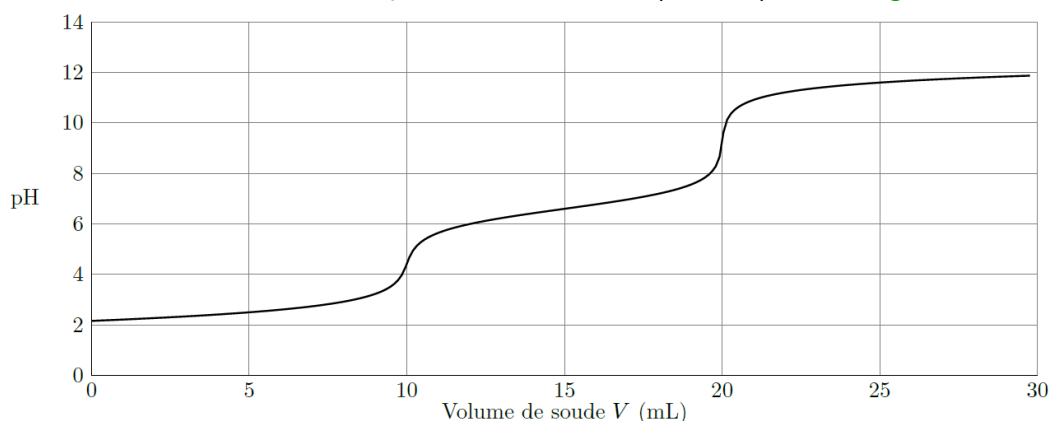


Figure 7 Courbe simulée du titrage de l'acide maléique par la soude suivi par pH-métrie

- a) Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration molaire C_0 .
- b) Évaluer très simplement $pK_{A_2}(MalH^-/Mal^{2-})$ à l'aide de cette courbe.
- c) On donne $pK_{A_1}(MalH_2/MalH^-) = 1,8$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle du $pK_{A_2}(MalH^-/Mal^{2-})$? Justifier.

II.A.3) Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique $FumH_2$ est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée **figure 8**.

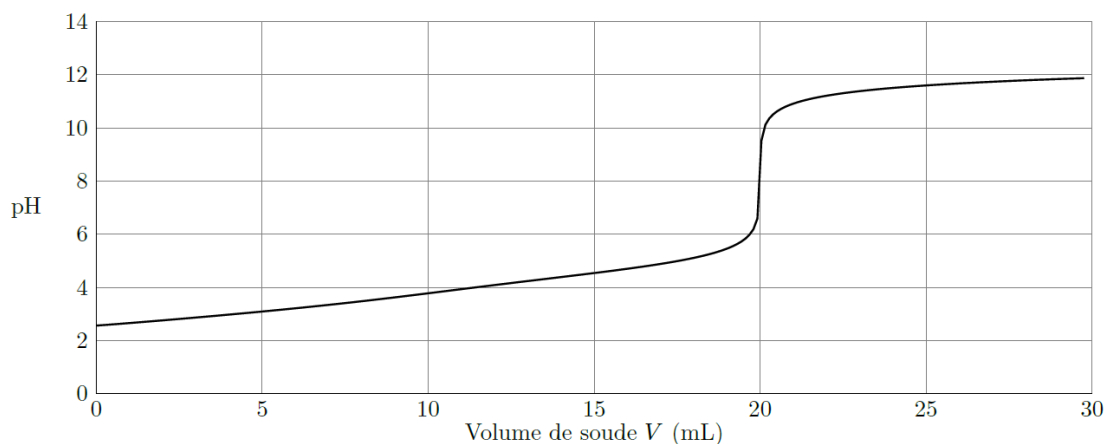


Figure 8 Courbe simulée du titrage de l'acide fumarique par la soude suivi par pH-métrie

Interpréter cette courbe de titrage.

Les valeurs des pK_A de l'acide fumarique sont $pK_{A_1}(FumH_2/FumH^-) = 3,0$ et $pK_{A_2}(FumH^-/Fum^{2-}) = 4,5$.

II.A.4) Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration molaire C_M et d'acide fumarique de concentration molaire C_F est donnée **figure 9**. La dérivée de la courbe simulée $pH = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V'_0 = 50,0$ mL et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100$ mol·L⁻¹.

a) Déterminer les valeurs des concentrations molaires C_M et C_F , en justifiant la méthode mise en œuvre.

b) Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer simultanément C_M et C_F ? Justifier.

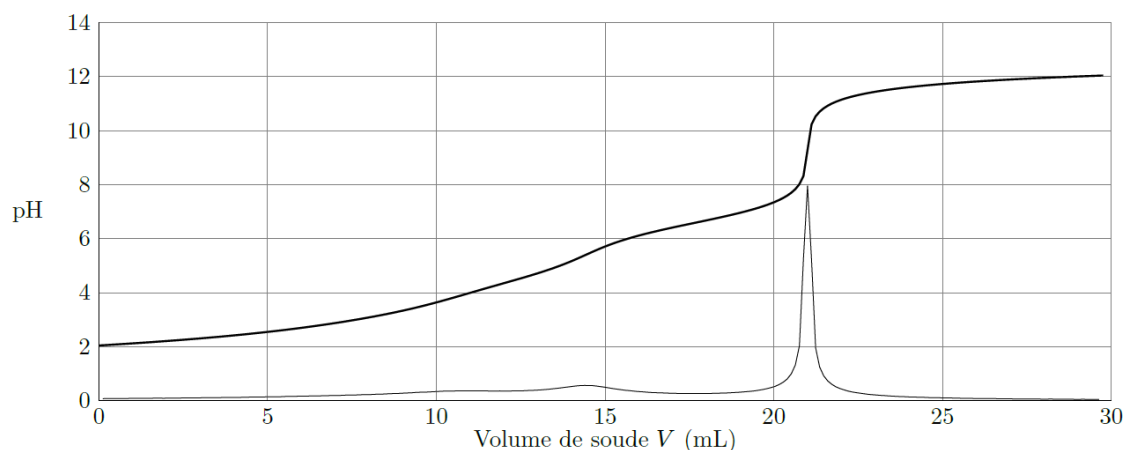


Figure 9 Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie