

LC 23 - Contrôle cinétique / thermodynamique

Niveau: L₁

Prérequis

- * Vitesse de réaction
- * Profil réactionnel
- * Réaction d'addition
- * Loi d'Arrhenius
- * Notion d'équilibre
- * Constante thermodynamique d'équilibre
- * Réaction acide / bases

Bibliographie

- * Fosset PC / PC* - p 647
- * Fosset PCSE
- * Corey Tome 2

Introduction Pédagogique

- * Cours nouveau L1 car il aborde une notion très importante en chimie et qu'il est nécessaire de maîtriser le plus tôt possible
- * Arrive assez tard dans l'année car elle nécessite beaucoup de connaissances
- * Ce cours vient au début d'une grande partie sur l'étude des réactions et la sélectivité
- * Cette leçon est compliquée et difficile à appréhender par les élèves car elle aborde des nouvelles notions qui peuvent être abstraites
- * Pour faciliter l'élève on va baser une grande partie du cours sur une réaction simple que l'élève maîtrise déjà, qui est d'addition ~~de~~
- * Pour l'aider à bien appréhender et comprendre ce que l'on va faire dans ce cours, on s'appuiera beaucoup sur des profils réactionnels, il faudra que les élèves les maîtrisent
- * Pour bien l'exploiter et expliquer les contrôles il faudra aussi que les élèves soient familiers avec des notions de cinétique, comme la vitesse d'une réaction et la relation d'Arrhenius, ainsi que des notions sur les équilibres chimiques comme la constante d'équilibre
- * Pour bien faire comprendre l'enjeu de ces nouvelles notions on commencera par montrer qu'on peut avoir un problème de sélectivité par certaines réactions, et on s'appliquera à étudier méthodiquement la réaction et les paramètres influents afin d'arriver jusqu'au contrôle cinétique et thermique
- * On fait le choix de détailler au maximum toutes les étapes afin d'avoir un cours le plus clair et abordable possible pour les élèves, on fait aussi le choix de ne pas aborder plusieurs réactions pour ne pas ajouter de difficultés en plus
- * Si on a le temps on proposera bien sûr à l'élève un exemple où le choix des conditions opératoires dicte le contrôle de la réaction et permet d'avoir de la sélectivité

* On choisit ici de ne ~~pas~~ faire la différence que cinétique / thème
on verra en la l'équation de Klopman Salem avec les 3 types de
contrôle en contrôle cinétique

* On n'abordera pas le cas où le produit cinétique et thermodynamique sont les
mêmes, on pourra voir sur TD, mais on le mentionnera quand même

* TD on s'appliquera à voir si une réaction est sous contrôle cinétique
ou thème, on pourra calculer des ratios théoriques avec les constantes
d'équilibre par une élimination

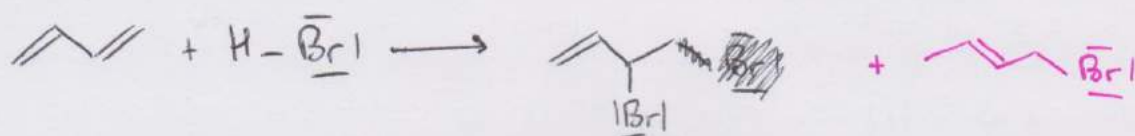
* TP : comparaison de résultats d'une réaction en fonction du temps
et de la température $\Rightarrow$ deduction produit cinétique et thème

Introduction

* En tant que chimiste on est amenés à synthétiser des produits particuliers, le but étant d'obtenir le produit voulu de façon unique avec le meilleur rendement

* Pour ça on a à notre disposition plusieurs réactions, comme par exemple des réactions d'addition

* Si on prend par exemple la bromat° du butadiène



* On s'imaginerait obtenir ce produit, et pourtant quand on fait l'expérience dans un laboratoire, on obtient aussi ce produit #

* On voit déjà que par une réaction simple on peut obtenir plusieurs produits, et ça c'est problématique pour nous

Objectif : ~~Savoir~~ Comprendre la différence entre contrôle cinétique et thermodynamique

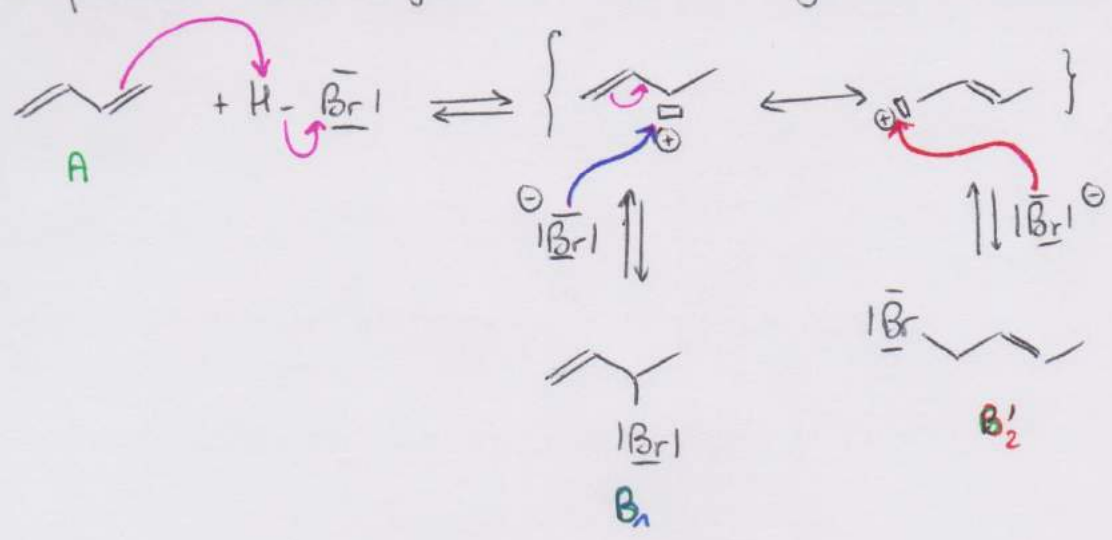
Savoir choisir les conditions pour influencer le contrôle

Transition : On va commencer par essayer de comprendre pourquoi on obtient deux produits différents

I. Notion de contrôle

A. Etude de la réaction

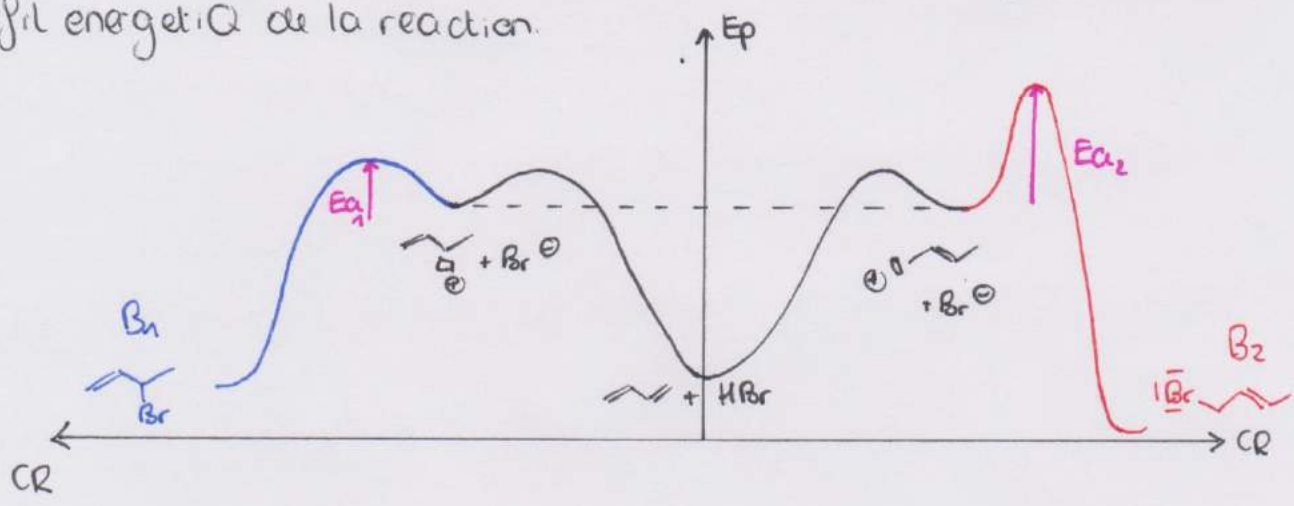
* La première chose à faire ici c'est de regarder le mécanisme.



* Déjà on comprend pourquoi on obtient les deux produits par cette réaction (projo)

* Si on regarde maintenant les proportions de chaque produit en fonction de la température et du temps de réaction on voit des différences

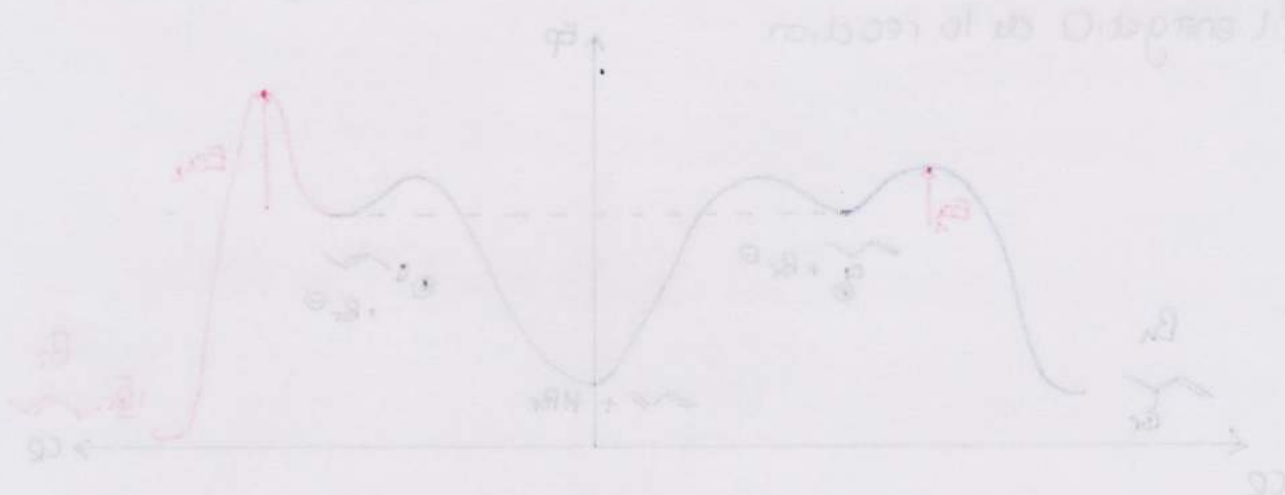
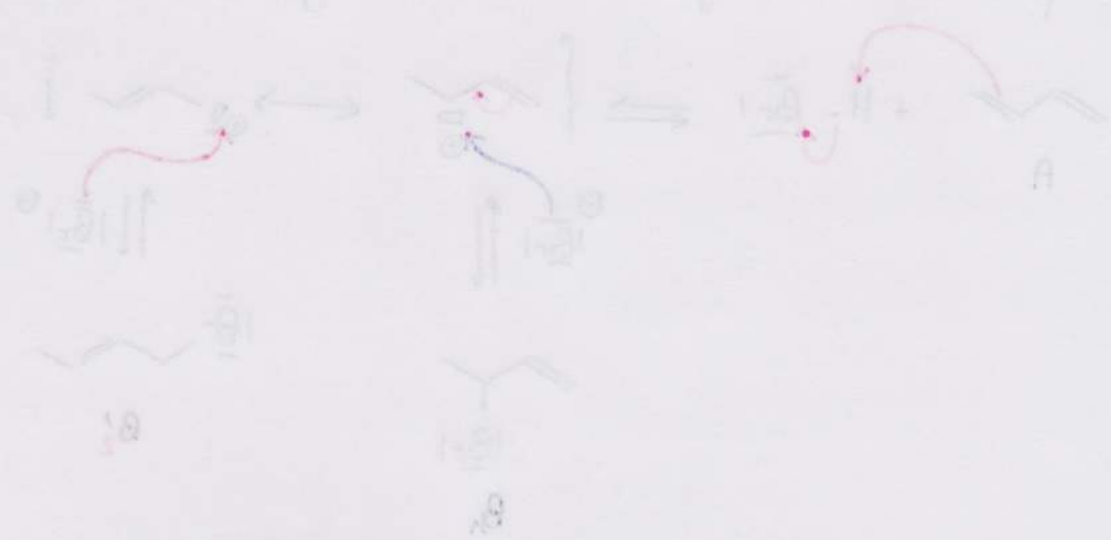
* Pour essayer de comprendre ces résultats il faut regarder le profil énergétique de la réaction.



La Barrière énergétique est moins grande avec l'attaque sur le carbocation Secondaire

L'alcène 2ndaire est plus stable car il est $\oplus$ substitué

Transition : Maintenant qu'on a le profil énergetique on va essayer de rationaliser les resultat obtenus dans le tableau.



B- Etude en fonction du temps

* **Projo** : Si on se concentre uniquement sur les deux dernières colonnes la température est fixée à 20°C , la seule ~~seule~~ paramètre qui varie est le temps

* Quand les temps sont longs on obtient plus majoritairement le 1-bromobut-2-ène  Br^- , inversement aux temps courts on obtient une plus grande proportion de 3-bromobut-1-ène.

* Si on regarde le profil réactionnel la forme du 3-bromobut-1-ène requiert une énergie d'activation moins grande *

* Comme vous la savez la vitesse est liée à l'énergie d'activation par la relation d'Arrhenius

$$k_n = A_n e^{-E_{a,n}/RT}$$

* Si on prend le temps minimum par lequel toutes les molécules réagissent mais qu'elle n'est pas le temps de revenir en arrière par établir un équilibre

* On arrive à comprendre logiquement que les molécules vont réagir majoritairement selon le chemin le plus rapide

* Si on veut montrer ça par le calcul il faut revenir aux définitions des vitesses

$$v_1 = \frac{d[\text{B}_1]}{dt} = k_1 [\text{trans}] [\text{Br}^-]$$

$$v_2 = \frac{d[\text{B}_2]}{dt} = k_2 [\text{cis}] [\text{Br}^-]$$

$$\Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{d[\text{B}_1]}{d[\text{B}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{B}_1]}{[\text{B}_2]} = \frac{A_1 e^{-E_{a,1}/RT}}{A_2 e^{-E_{a,2}/RT}} \approx \boxed{e^{-\frac{(E_{a,1} - E_{a,2})}{RT}} = \frac{[\text{B}_1]}{[\text{B}_2]}}$$

* Grand si $E_{a,1} < E_{a,2}$

* On s'est placé à des temps courts ici, et on voit qu'on obtient majoritairement le produit avec l'énergie d'activation la plus faible

* Le rapport des deux produits est déterminé par le rapport des constantes de vitesse

⇒ On parle alors de contrôle cinétique

* C'est bien la cinétique des deux réactions qui dicte la sélectivité, on appelle le produit majoritaire le produit cinétique

* A l'inverse si on étudie maintenant au temps long, les réactions ont eut le temps de s'équilibrer

* Comme on a des équilibres on comprend bien qu'on va avoir un maximum de molécules dans l'état demandant le minimum d'énergie

* Comme avant on va essayer de trouver les proportions des produits, mais attention, cette fois on utilise les constantes thermodynamiques d'éq

$$K_1 = \frac{[B_1]}{[\text{alc}][\text{Br}^+]} \quad K_2 = \frac{[B_2]}{[\text{alc}][\text{Br}^-]}$$

$$\Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = \frac{[B_1]}{[B_2]}$$

* Plus le produit a une énergie potentielle faible plus sa constante

K est grande : ici $K_1 < K_2$, aux temps long on doit retrouver le 1-bromobut-2-ène, et c'est bien le cas.

* En fait quand on regarde aux temps long où on peut supposer que les équilibres sont établis, le rapport des produits dépend des constantes thermodynamiques

⇒ On parle alors de contrôle thermodynamique

* Le produit majoritaire aux temps long est le produit thermodynamique

* Pour resumer ce qu'on vient de voir, on peut regarder ce graphique qui nous donne l'évolution des concentrations au cours du temps (projo)

↳ temps court: pas d'équilibre ⇒ produit cinétique: E_a faible

↳ temps longs: équilibre ⇒ produit thermique: K grand ⇒ stable

Transition: On vient de voir l'influence du temps sur les proportions des produits (projo), mais on n'a pas encore vu l'influence de la température

C. Influence de la température

* On vient de voir qu'on obtenait le produit cinétique si les équilibres ne sont pas atteints

* La question qui se pose est de savoir comment la température influence l'établissement des équilibres

* Les constantes de vitesse varient avec la température selon la loi d'Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

* Mais ce à quoi il faut bien penser c'est qu'en augmentant la température on augmente la vitesse de la réaction, mais aussi de la réaction inverse

* En augmentant la température les équilibres s'établissent plus rapidement

⇒ Augmenter $T \Rightarrow$ favorise produit thermo

⇒ Diminuer $T \Rightarrow$ favorise produit cinétique

* Projo : c'est bien ce qu'on peut voir sur ces graphes. Si on augmente la température (gauche) le moment où on passe au contrôle thermodynamique arrive beaucoup plus tôt (projo)

* Si on résume, pour avoir le produit cinétique il faut un temps court et une température basse

* Produit thermo : temps long et température haute $\Rightarrow$ OK avec résultats

* Attention parfois le produit cinétique et thermodynamique peuvent être les mêmes.

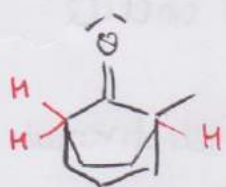
Transition : Comment peut-on se servir de ces différents contrôles en chimie ?

II. Utilisation en chimie organique

* On va voir qu'en plus de rationaliser une réactivité, on peut se servir de ce qu'on vient d'apprendre pour obtenir de la sélectivité dans les réactions

* On va bien sûr pouvoir jouer sur le temps et la température, mais aussi parfois sur les réactifs

* On va par exemple prendre une réaction acido-basique, où on va déprotonner le carbone en ~~α~~ d'une cétone



$pK_a(\text{c\acute{a}r\alpha}) = 19-20$

(projo)

* Si on utilise une base forte on va avoir une déprotonation rapide et une protonation très lente $\Rightarrow$ équilibre très long $\Rightarrow$ contrôle cinétique

* Si on utilise une base faible, on va avoir une déprotonation lente et une reprotonation rapide $\Rightarrow$ équilibre $\Rightarrow$ contrôle thermodynamique.

* En fonction de la base et des conditions on peut obtenir ~~presque~~ sélectivement un produit majoritaire (projo) (cinétique $\ominus$ encombrement)

* On peut ensuite les faire réagir : avec le choix du réactif et des conditions, on maîtrise ~~le réag~~ le contrôle de la réaction et ainsi la réactivité

Conclusion

Progo Tableau recap

- * En chimie on peut obtenir des produits différents en fonction des conditions opératoires
- * Avec des temps longs et une haute température, les équilibres sont atteints et on obtient les produits les $\oplus$ stable $\Rightarrow$ contrôle thermo
- * Avec des temps courts et une basse température, les équilibres ne sont pas atteints, on obtient les produits qui se forment les plus rapidement (énergie d'activation la $\oplus$ faible) $\Rightarrow$ contrôle cinétique
- * Cela peut nous permettre, en jouant sur conditions d'obtenir sélectivement un produit