

## Contrôle cinétique.

\* En contrôle cinétique on forme le produit qui se forme le plus rapidement

↳ celui avec  $E_a$  la plus faible (cf "Loi d'Arrhenius")

\* Pour avoir ça il faut avoir des réactions en compétition et que les équilibres ne soient pas atteints :

↳ cf fiches "Réactions composées"

• Temps courts

• Température faibles

\* On regarde donc les énergies de états de transition

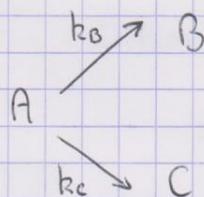
↳ postulat de Hammond : ET précède

↳ l'énergie est dictée par Klopman-Salem

$$E = E_{steric} + E_{elec} + E_{orb}$$

⇒ 3 contrôles possibles.

\* Pour avoir les proportions des produits il faut regarder les constantes de vitesse



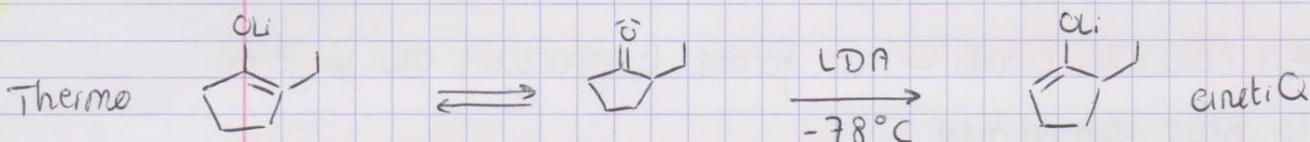
$$v_B = k_B [A] = d[B]/dt$$

$$v_C = k_C [A] = d[C]/dt$$

$$\Rightarrow \frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_B}{k_C}$$

$$\Rightarrow \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C} \approx e^{-\frac{(E_{aB} - E_{aC})}{RT}}$$

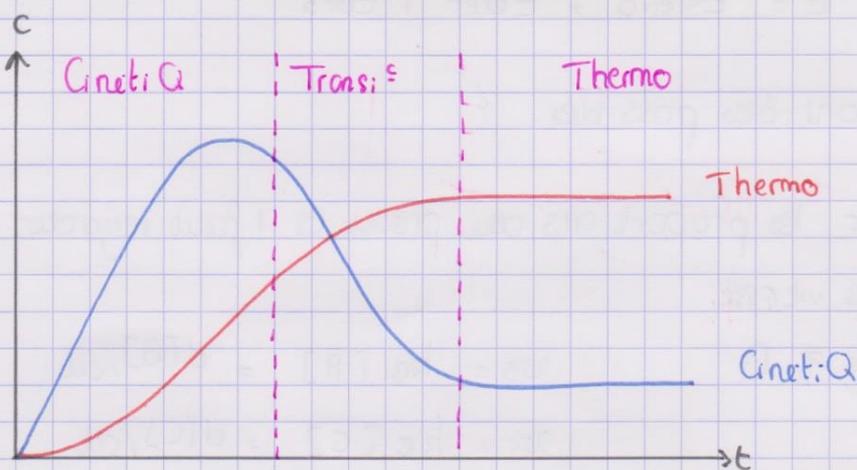
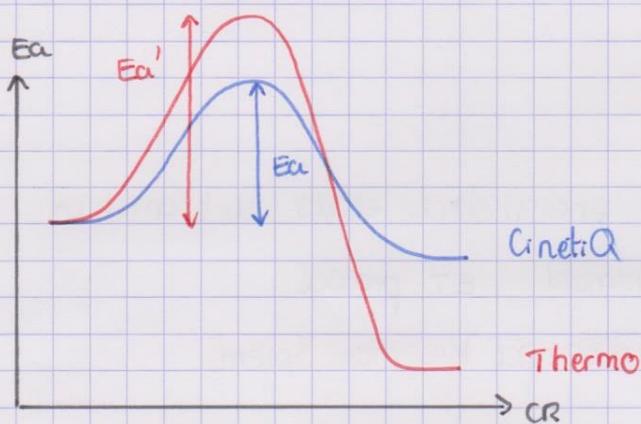
\* Exemple: formation endiate (cf "contrôle cinétique")



↳ cf fiche "Profil réactionnels"

\* Cela peut permettre d'avoir de la sélectivité dans les réactions

↳ cf "Diels Alder"



⚠ Dans le cas d'équilibres conformationnels il faut retenir le "Principe de Curtin-Hammett"