

LC5: Choix des conditions opératoires

Element imposé

Contrôle cinétique/ Contrôle thermodynamique

Introduction pédagogique

Niveau L2

Prérequis :

- Mécanisme réactionnels (acte élémentaire, complexe activé, intermédiaire réactionnel, profil énergétique...)
- Cinétique formelle (constante de vitesse, loi d'Arrhénius, influence de T, des concentrations)
- Chimie organique : addition sur les alcènes, réduction des carbonyles (L1), réactivité des RMgX (L1)
- Identifier les sites électrophiles/nucléophiles à partir de la structure d'une molécule (L1/L2)
- Chimie orbitale (recouvrement, HO, BV, diagramme d'orbitales...)
- Constante d'équilibre (secondaire)
- Notion de catalyse (cinétique, sélectivité)
- Huls

Difficultés :

- Nombreuses notions de différents domaines à mobiliser
- Bien identifier les différents contrôles et dans quels cas les utiliser

Biblio :

- Fosset PC/PC*
- Drouin
- Grüber (exemples)

Activités liées

- TD : exercices avec des réactions, des conditions opératoires : donner le produit majoritaire
- TD : données de résultats expérimentaux : rationaliser la sélectivité
- TP : Addition d'un organomagnésien sur le cinnamaldéhyde

Introduction

1 Contrôle cinétique/ Contrôle thermodynamique

1.1 2 produits possibles ?

Diagramme $E_p=f(CR)$ selon les conditions de l'addition de HBr + Alcène (Voir scans Annabelle)
Comparaison des K : rapport des K donne le rapport des concentrations.

1.2 Influence des conditions opératoires

Si on attend suffisamment : équilibre : produit thermo Plus T augmente plus k_a et k_b augmentent Pour former le produit cinétique : basse T Pour former le produit thermo : Haute T

ATTENTION : il n'y a pas toujours compétition entre les 2 contrôles !

2 Améliorer la sélectivité en contrôle cinétique

2.1 Contrôle stérique

Sous contrôle stérique, on obtient le produit issu de l'approche minimisant la gêne stérique **Projeté : réaction du camphre (contrôle stérique)**

2.2 Contrôle frontalier

Projection : Diels Alder avec groupement encombrants : on obtient l'autre (Hulys) Fukui Tableau avec Diène/alène, HO et BV

2.3 Contrôle de charge

Utilisation d'Ulys

3 Conclusion

4 Question

- Que faire dans le cadre du TP ?
- Comment placer A et B + pédagogiquement ? Expliquer plus stable et tout.
- Pourquoi on place les réactifs en fonction de la stabilité alors que c'est un outil cinétique ? (c'est une difficulté)
- Qu'est ce qui fait le lien thermo/cinétique ? Théorie de l'état de transition, enthalpie libre d'activation (thermo) liée à k (cinétique)
- Quelles grandeurs liées ? Energie libre d'activation et constante de vitesse
- Comment prouver qu'une réaction est sous contrôle thermo ? Suivre des concentrations en fonction de la durée. au début plus du produit cinétique puis plus du produit thermo.
- Comment savoir si on est bien à l'équilibre ? Mesurer quantité à 2 t séparée et si pas d'évolution alors on est à l'équilibre.
- Comment regarder que le début de réaction ? Trempe
- Méthode pour trouver C ? Electrochimie ou UV-vis
- Fréquent de mettre la concentration en carbocation dans la loi de vitesse ? Loi de Van't Hoff etc Attention loi cinétique avec retour
- Exemple de réaction où on a le produit le plus stable sans être forcément dans un contrôle thermo ? E2
- Zaitsev
- Quelle base ? Peu nucléophile (encombrée) mais forte : tert-butanoate
- Preuve que c'est pas thermo ? Encombrement de la base, réaction inverse se fait pas
- On se "rapproche" de l'équilibre ? Non contrôle thermo : équilibre atteint
- Différence acide/base ? Equilibres mettent du temps à être atteint

- Catalyseur pour équilibre thermo? Accélère k_1 et k_{-1} donc facilite l'équilibre. Equilibre rapide si k_1 et k_{-1} sont grands.
- Prérequis mot stérique pas présent, comment on le définit?
- Répulsion électronique quand les réactifs s'approchent.
- Pour être plus clair sur réduction du camphre? Illustrer l'approche du réactif
- Les étudiants ont déjà manipulé Hulus? Oui (le mettre en pré-requis)
- Pourquoi la réaction de Diels-Alder pour contrôle orbitalaire? Pour utiliser Hulus énolates + *anone*
- Autre moyen de comprendre contrôle de charge? Dessiner les formes mésomères (quand ils auront pas hulus)
- Pourquoi aborder les notions de contrôle en licence? Stéréosélectivité + contrôle expérimental
- Pourquoi en L2? Pas bcp de réactions connues en L1
- Beaucoup de réaction sous contrôle thermo? Non car on attend pas assez.
- Comment vous avez abordé les difficultés?

5 Retour

Attention en parlant de catalyseur bien dire qu'ils accélèrent k_1 et k_{-1} . Attention écart en énergie en valeur absolue. Bien de mettre alcène et pas dienophile Attention carbocations primaires ou secondaires par la même énergie. Le modifier sur le diagramme $E_p=f(CR)$ Séquence pédagogique : ensuite Diels-Alder