

LC 23 : Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique.

Niveau : L1

- Prérequis :
- cinétique : loi d'Arrhénius, postulat de Hammond, diagramme d'énergie potentielle, loi de vitesse (L1)
 - constante d'équilibre (L1)
 - chimie organique : halogénéation des alcènes
déshydr. (L1)
 - Réaction acide / base (L1)

Intro péda : → Abordé en fin de L1 car demande des prérequis en chimie organique et en chimie générale.

→ Prérequis :

→ Introduction des contrôles via des exemples connus par les élèves.

→ On distingue juste les 2 contrôles mais on entre pas dans le détail du contrôle cinétique qui sera vu en L2.

→ Difficulté : distinguer le produit thermodynamique du produit cinétique.

Idee reçue par les élèves : produit thermo ⇒ contrôle thermo

↳ exemple où produit cinétique est produit thermo.

Objectif : introduire la notion de contrôle et de sélectivité

TD : étude de réaction et du ratio de produit suivant ses conditions.

TP : Formation de semicarbazone.

Intro: → Si on a une réaction → plusieurs produits, comment savoir lequel on obtient majoritairement?

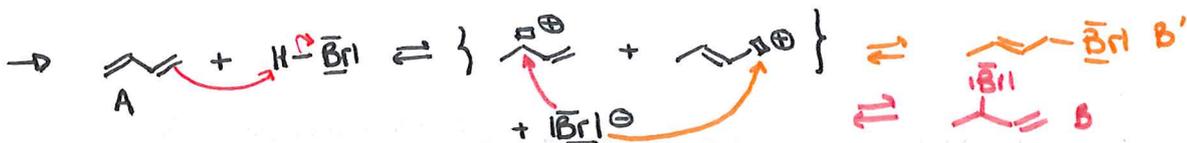
Comment influencer le résultat?

→ On va voir que les conditions influencent le contrôle de la réaction.

- Objectifs :- Identifier le type de contrôle qui gouverne une réaction
 - savoir comment choisir des conditions pour orienter le contrôle.

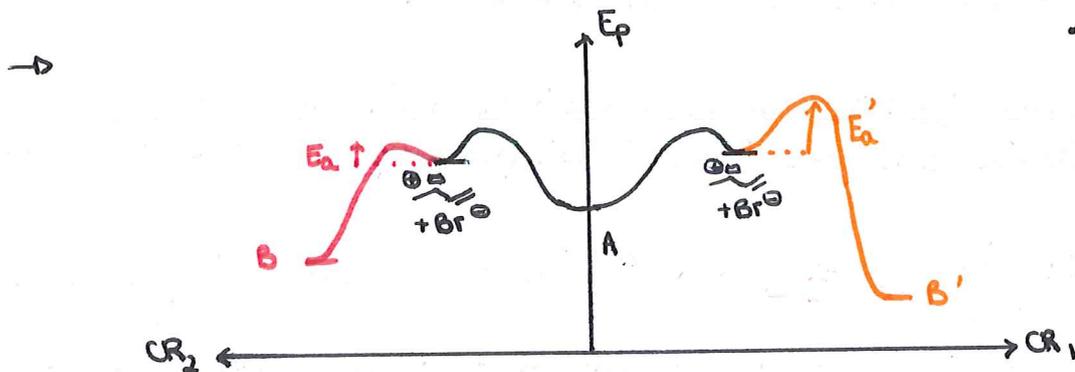
1. Notion de contrôle.

A) Position du problème.



→ Tableau des résultats FOSSET PC/PC* p. 647

B) Etude des profils énergétiques



- B' plus stable car plus substitué
- IR de même énergie dans les 2 cas

→ Equilibre non atteint:

$$v_1 = \frac{d[B']}{dt} = k_1 [C^+][Br^-] \quad \text{et} \quad v_2 = \frac{d[B]}{dt} = k_2 [C^+][Br^-]$$

$$\Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{d[B']}{d[B]} \quad (\Rightarrow) \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B']}{[B]} : k_1 < k_2 \text{ donc } [B'] < [B]$$

Contrôle cinétique: on obtient en majorité le produit qui se forme le plus rapidement = produit cinétique.

→ Equilibre atteint : $K_1 = \frac{[B']}{[A]}$ et $K_2 = \frac{[B]}{[A]}$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[B']}{[B]} : K_1 > K_2 \text{ donc } [B'] > [B]$$

Contrôle thermo : on obtient en majorité le plus le plus stable ni les réactions équilibrées
 = produit thermodynamique.

Tr : Quels paramètres influencent les conditions d'équilibre et donc de contrôle ?

C) Influence des paramètres

→ Concentration en fonction du temps FOSSET PC/PC*
p. 647

→ Temps court : B' majoritaire

=> pas le temps d'être à l'équilibre donc contrôle cinétique.

→ Temps long : B' majoritaire

=> équilibre atteint donc contrôle thermodynamique.

→ Influence de T

=> équilibre atteint plus vite

→ Contrôle thermo
 réaction équilibrée
 temps long
 HT

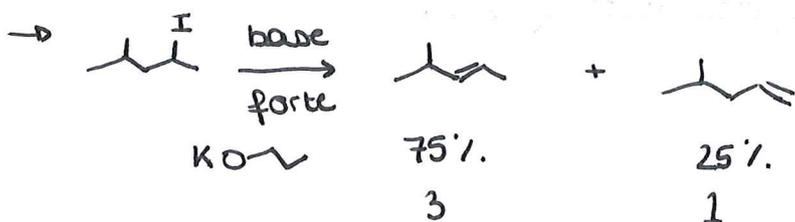
contrôle cinétique
 pas d'équilibre
 temps court
 BT

+ retour sur
 le tableau
 des ratios

Tr : Maintenant qu'on connaît les 2 types de contrôles, on va voir comment déterminer le contrôle d'une réaction.

II - Vers des réactions sélectives

A) Détermination du contrôle



FOSSET p. 591
 PCSI

→ calcul avec K^0 : CHEMO

$$\frac{K_1^0}{K_2^0} = \frac{4,97 \cdot 10^{-5}}{2,29 \cdot 10^{-6}} \approx 22 \Rightarrow \text{on retrouve pas ses proportions}$$

→ ~~encombrement~~ : ~~KO~~ : ~~61%~~ et ~~25%~~.

Conclusion : on obtient le plus stable mais pas contrôle thermique. C'est du contrôle cinétique.

B) Inférence des conditions opératoires

Tr: Comment prédire la sélectivité d'une réaction sous contrôle cinétique?

B) Prédire la sélectivité

- hydrochloration du propène FOSSET PCSI p. 318
- Etat de transition tardif: proche en géométrie de IR
⇒ Postulat de Hammond = proche en énergie
- IR le plus stable = le plus rapidement formé
⇒ produit cinétique

Conclusion: → Organigramme

réaction équilibrée? → Thermo

↓ N
cinétique → étape cinétiquement
simultane?

ET tardif? → Hammond ⇒ produit
cinétique

↓ N

?

Ouverture: Klopman Salem

Biblio: - FOSSET PC/PC*

- FOSSET PCSI

- HPrépa PC/PC* (gros vert foncé)