

# **Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique**

## **Application à la chimie organique**

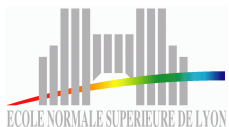
**Cyril BARSU**

**Laboratoire de Chimie**

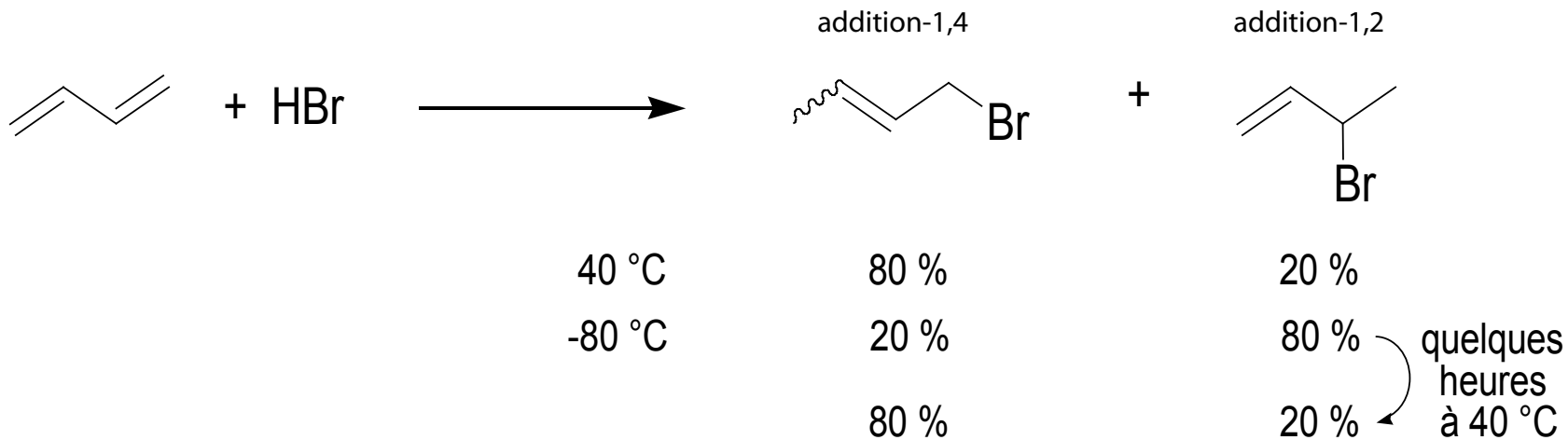
**Département des sciences de la matière**

école  
normale  
supérieure  
de lyon

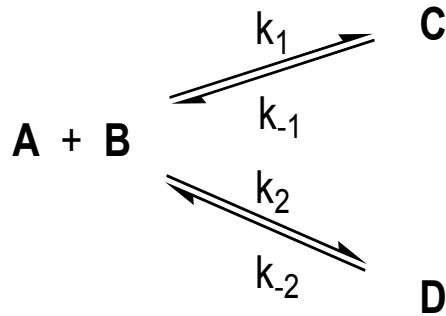
**ENS** LYON



# Position du problème



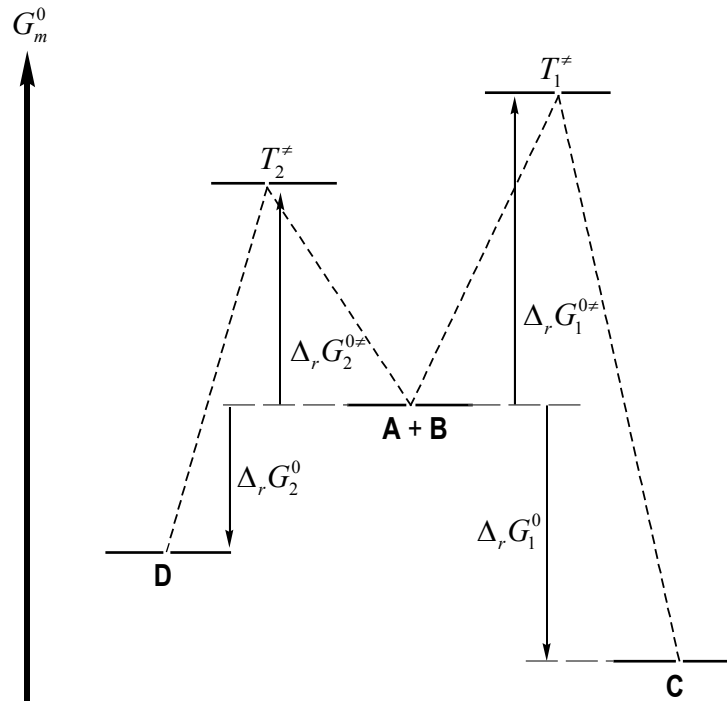
# Réactions compétitives



Hypothèses :

C plus stable que D :  $|\Delta_r G_1^0| > |\Delta_r G_2^0|$

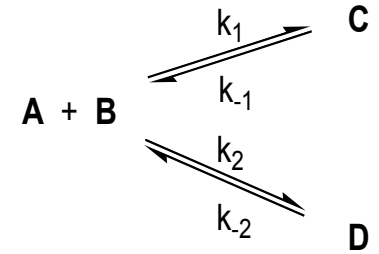
D se forme plus rapidement que C :  $\Delta_r G_1^{0\ddagger} > \Delta_r G_2^{0\ddagger}$



école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS LYON

# Aspect théorique



1er cas : les équilibres ne sont pas atteints

$$\left. \begin{aligned} \frac{[C]}{[D]} &= \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^{0\neq} - \Delta_r G_2^{0\neq})}{RT}} \\ \Delta_r G_1^{0\neq} &> \Delta_r G_2^{0\neq} \end{aligned} \right\} [D] > [C]$$

**D** est le produit majoritaire  
**D** est le produit cinétique  
La réaction est sous contrôle cinétique

2ème cas : les équilibres sont atteints

$$\left. \begin{aligned} \frac{[C]}{[D]} &= \frac{K_1^0}{K_2^0} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0)}{RT}} \\ \Delta_r G_1^0 &< \Delta_r G_2^0 < 0 \end{aligned} \right\} [C] > [D]$$

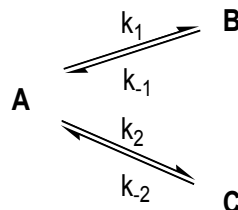
**C** est le produit majoritaire  
**C** est le produit thermodynamique  
La réaction est sous contrôle thermodynamique

école  
normale  
supérieure  
de lyon

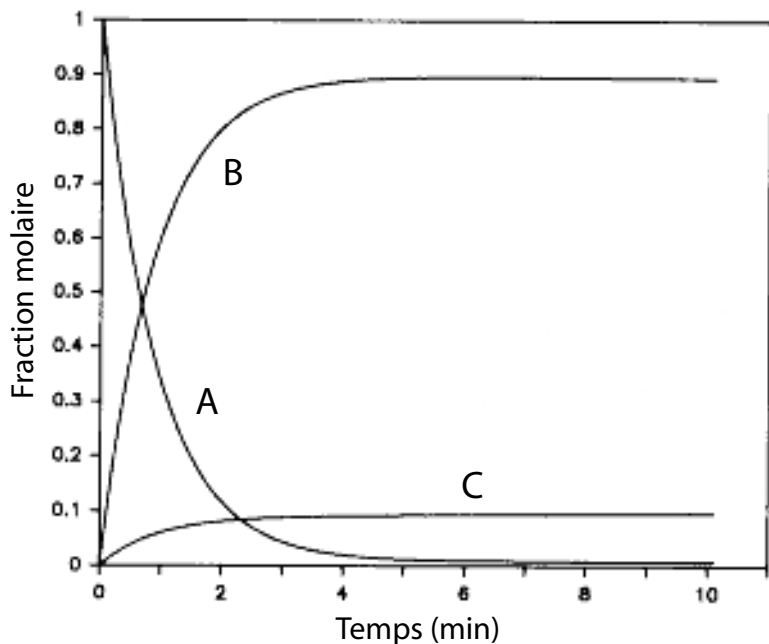
ENS LYON

# Influence du temps : courbes cinétiques

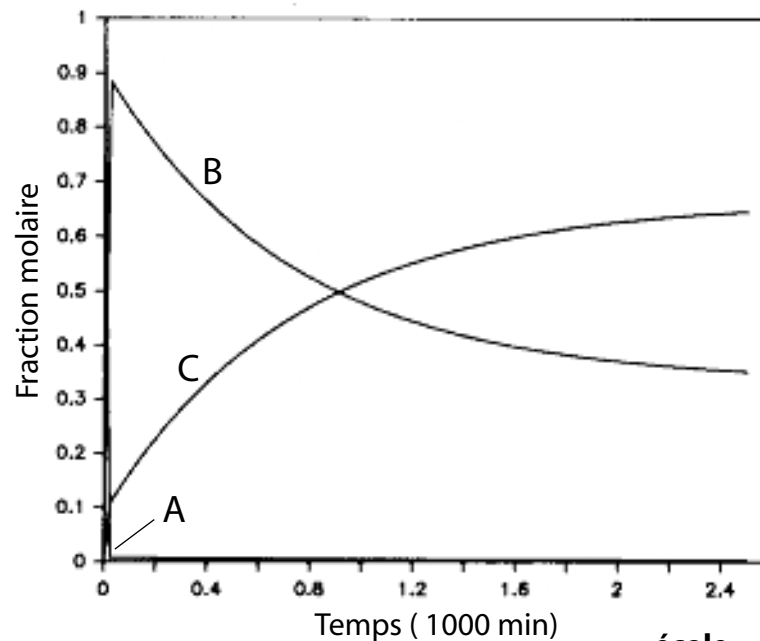
Proportions du réactif **A** et des produits **B** et **C** en fonction du temps



$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$   
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-2} = 0,0005 \text{ min}^{-1}$



Régime déterminé par le contrôle cinétique



Régime déterminé par le contrôle thermodynamique

école  
 normale  
 supérieure  
 de lyon

ENS LYON

# Influence de la température

Lorsque la température augmente, les constantes de vitesse augmentent

Loi d'Arrhénius 
$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Cela, d'autant plus vite que l'énergie d'activation associée  $E_a$  est importante

$$k_{T_2} = k_{T_1} e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$	$E_a = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$T_1 = 300 \text{ K} \Rightarrow T_2 = 320 \text{ K}$	12	150
$T_1 = 300 \text{ K} \Rightarrow T_2 = 350 \text{ K}$	300	100000

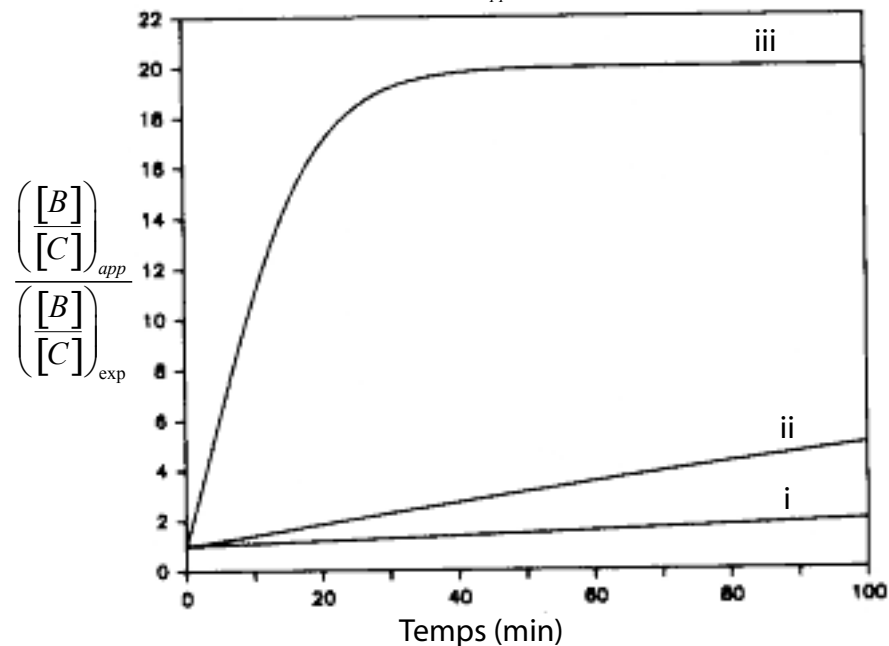
école  
normale  
supérieure  
de lyon

**ENS** LYON

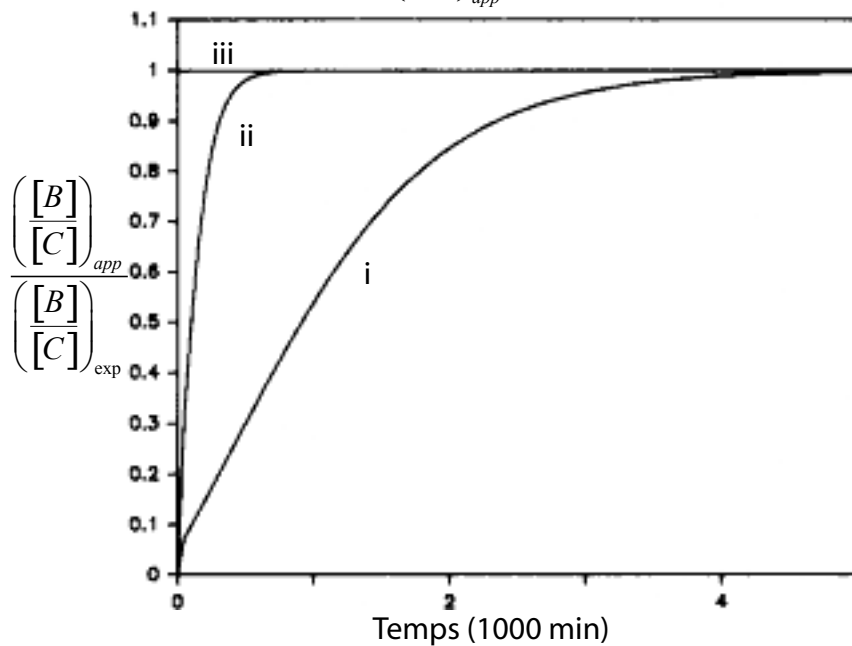
# Courbes cinétiques

$$\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{app} = \frac{k_1}{k_2}$$

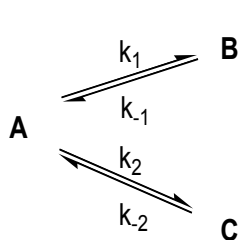
$$\left(\frac{[B]}{[C]}\right)_{app} = \frac{K_1}{K_2}$$



Validité du contrôle cinétique



Validité du contrôle thermodynamique



**i**  
 $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$   
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-2} = 0,0005 \text{ min}^{-1}$

**ii**  
 $k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-1} = 0,05 \text{ min}^{-1}$   
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-2} = 0,005 \text{ min}^{-1}$

**iii**  
 $k_1 = 100 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-1} = 1 \text{ min}^{-1}$   
 $k_2 = 10 \text{ min}^{-1}$   
 $k_{-2} = 0,05 \text{ min}^{-1}$

école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS LYON

# Conclusion

Réactions sous contrôle cinétique :

Temps de réactions faibles

Températures basses

Réactions inverses lentes

Réactions sous contrôle thermodynamique :

Temps de réactions importants

Températures élevées

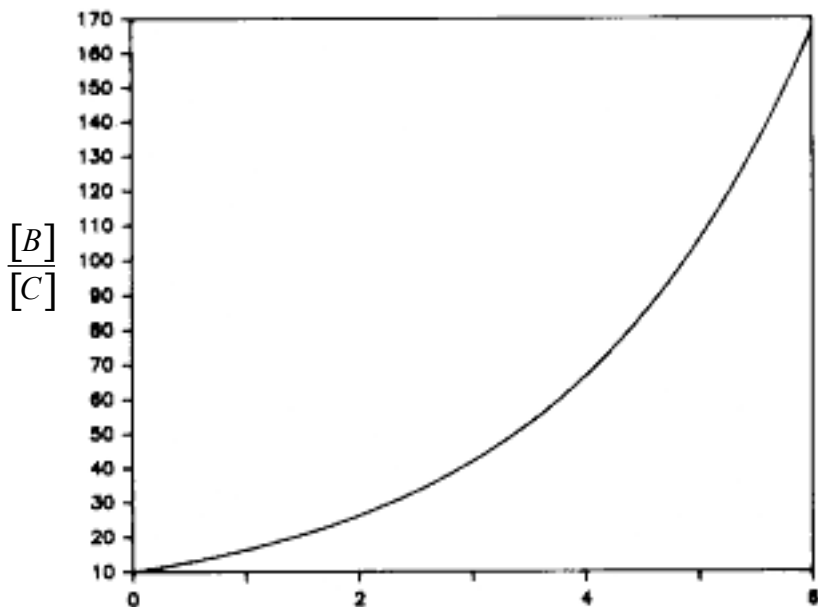
Réactions directes et inverses rapides

**ATTENTION : la concurrence entre le contrôle cinétique et le contrôle thermodynamique n'a lieu que si les réactions sont renversables**

école  
normale  
supérieure  
de lyon



# Courbes cinétiques



Temps (1000 min)

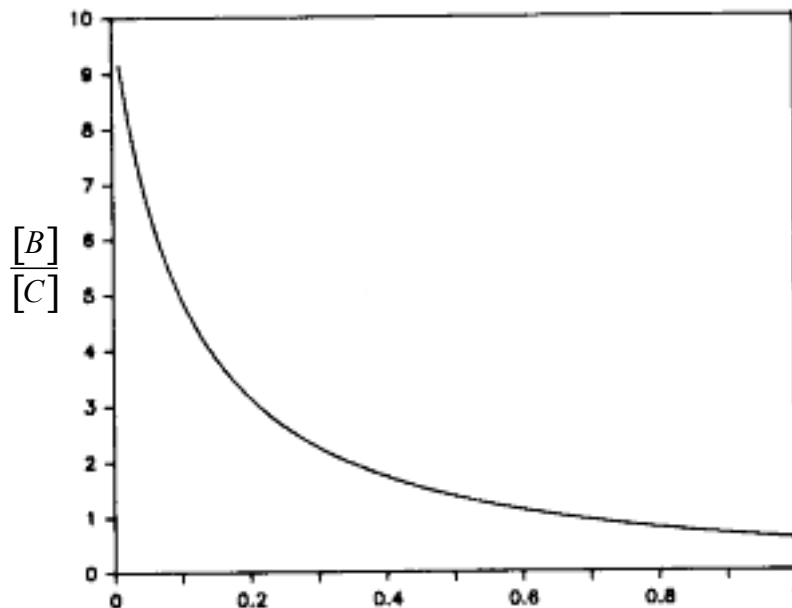
**B**  $\longrightarrow$  **A** bloqué

$$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-2} = 0,0005 \text{ min}^{-1}$$



Temps (1000 min)

**C**  $\longrightarrow$  **A** bloqué

$$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-2} = 0 \text{ min}^{-1}$$

école  
normale  
supérieure  
de lyon

# Réactivité chimique

## Equation de Klopman-Salem (1968)

$$\Delta E = \underbrace{\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{1^{\text{er}} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{2^{\text{ème}} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_r^{\text{occ.}} \sum_s^{\text{vac.}} - \sum_s^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{vac.}} \frac{2(\sum_{ab} c_{ra} c_{sb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}}_{3^{\text{ème}} \text{ terme}}$$

Avec :

- $q_a, q_b$  : populations électroniques dans les orbitales a et b ;
- $\beta, S$  : respectivement, intégrales de résonance et de recouvrement ;
- $Q_k, Q_l$  : charges totales sur les atomes k et l ;
- $\epsilon$  : permittivité locale ;
- $R_{kl}$  : distance entre les atomes k et l ;
- $c_{ra}, c_{sb}$  : coefficient de l'orbitale atomique a (b) dans l'orbitale moléculaire r (s) d'une des espèces chimiques ( $c_{ra}$ ) ou de l'autre ( $c_{sb}$ ) ;
- $E_r, E_s$  : énergie de l'orbitale moléculaire r (s) d'une des espèces chimiques ou de l'autre ;
- occ., vac. : respectivement (orbitale) occupée et vacante.

école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS LYON

# Contrôle cinétique

## Origine de la réactivité chimique

### Intéactions stériques :

Quantifiées par les rayons de Van der Waals

Intervient essentiellement quand les sites réactifs ont des encombrements différents

CONTROLE STERIQUE

### Intéactions électrostatiques :

Quantifiées par la loi de Coulomb

Intervient essentiellement pour des réactions mettant en jeu des réactifs chargés dont les orbitales, contractées, se recouvrent peu (intéactions Dur-Dur de la théorie de Pearson)

CONTROLE DE CHARGE (OU ELECTROSTATIQUE)

### Intéactions orbitales :

Quantifiées par le recouvrement entre les orbitales

Intervient essentiellement pour des réactifs neutres dont les orbitales, diffuses, se recouvrent fortement (intéactions Mou-Mou de la théorie de Pearson)

CONTROLE FRONTALIER (OU ORBITALAIRE OU STEREOELECTRONIQUE)

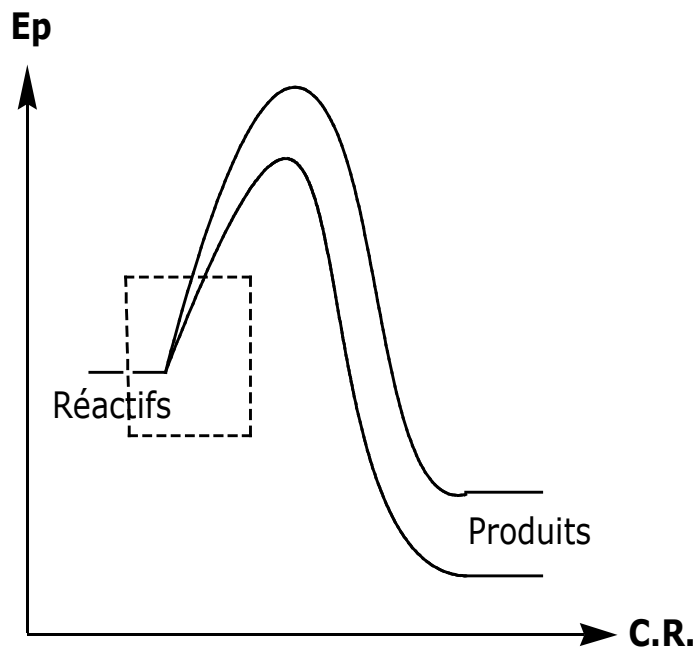
école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS  
LYON

# Raisonnement à tenir

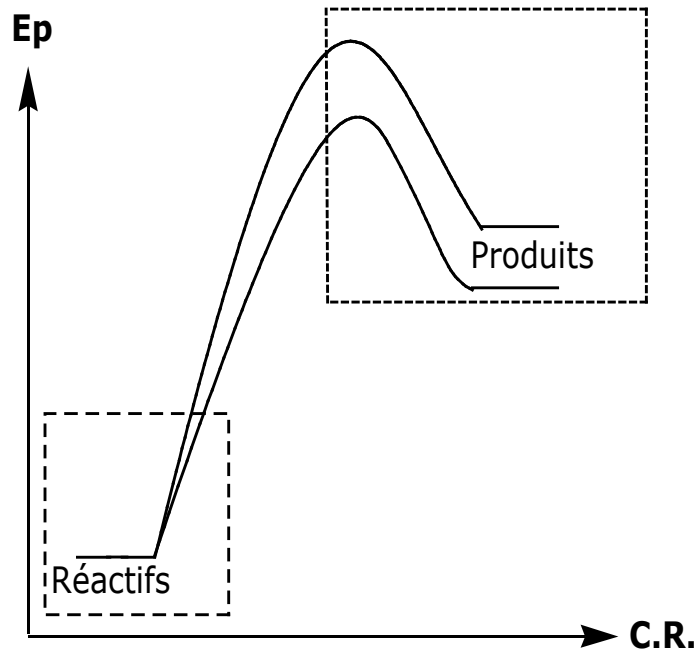
## Pour l'étape dans laquelle intervient la sélectivité

Etat de transition précoce  
(géométrie proche des réactifs) :  
au cours d'une étape exothermique



⇒ Raisonnement sur les réactifs

Etat de transition tardif  
(géométrie proche des produits) :  
au cours d'une étape endothermique



- ⇒ Raisonnement sur les produits  
(ou intermédiaires réactionnels)  
Utilisation du postulat de Hammond
- ⇒ Raisonnement sur les réactifs en faisant  
l'hypothèse de non croisement des profils  
énergétiques

école  
normale  
supérieure  
de lyon

ENS LYON