

L 23 Titre : Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique

Présentée par : Olivier Abodja

Correcteur : Jean-François Olivieri

Date : 06/02/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon présente deux grandes difficultés :

- elle fait appel à des **concepts de physico-chimie et des théories** qu'il faut maîtriser. Cela nécessite d'avoir suffisamment de recul notamment pour la séance de questions.
- elle est à placer inévitablement dans le cadre du programme de CPGE autour de la **réactivité en chimie organique**.

Il est fortement conseillé de présenter une problématique pratique à cette leçon. Le plus simple étant de prendre **une réaction-modèle** (électrocyclisation, aldolisation, réaction de Wittig, etc) avec si possible **deux protocoles expérimentaux**. L'un permettant l'exécution sous **contrôle thermodynamique** et l'autre sous **contrôle cinétique**. Vous pouvez montrer la différence de sélectivité et chercher à justifier pourquoi.

Dans un premier temps, il faut chercher à distinguer le contrôle thermodynamique du contrôle cinétique. Il ne faut pas hésiter à s'appuyer sur des exemples types (règle de **Markonikov / Saïtsev**) déjà connus des élèves. Les paramètres de stabilité ou de contrôles doivent être donnés au fur et à mesure de la leçon et doivent être les éléments de réponse de votre leçon ! Pour exemple citons la délocalisation électronique, l'hyperconjugaison, ... Il est fortement invité à aborder au moins une réaction sous contrôle orbitalaire afin de pouvoir exploiter **Orbimol**.

La **notion de contrôle** est un moyen de justifier la **réactivité** et la **sélectivité**. Il faut donc partir de rendements, de proportion d'isomères, d'excès stéréoisomérique avant de justifier par le type de contrôle et des modèles issus du formalisme de Lewis, orbitalaire, etc

L'accent doit être mis sur l'avantage du **contrôle cinétique** par rapport au contrôle thermodynamique car il représente la **très grande majorité des réactions chimiques**. Après avoir conclu sur les moyens de rationaliser les résultats expérimentaux, l'ouverture doit offrir un état de l'art des **perspectives en synthèse** ! Par exemple, en **synthèse asymétrique**.

Quelques contributions sont à connaître sur toute ces questions de réactivité :

- PN 1903, Arrhenius (le PN est pour une autre raison),
- PN 1981, Fukui & Hoffman : Théories de réactivité,
- PN 1986, Hersbach, Lee & Polanyi : Etude de la dynamique des réactions par photochimie.

Un **tableau / organigramme / carte heuristique** peut être présentée en fin de leçon **afin de souligner quels concepts** doivent être appliqué par l'élève et à quel moment du raisonnement.

En chimie organique, il faut principalement savoir quelles sont les contrôles mis en jeux pour les grandes réactions (Wittig, Diels-Alder, etc) en fonction des conditions opératoires usuelles. Afin de pallier aux questions théoriques qui posent souvent problème et peuvent sembler aller assez loin, il est conseillé d'avoir un élément de réponse sur les concepts suivants :

- **théorie de la réactivité** : théorie des collisions, théorie de l'état de transition, théorie de Marcus, approximation de Fukui,
- **mesure expérimentales typiques** : Relations d'énergie libre, effets cinétiques isotopiques,
- **profil d'énergie** : Surface d'énergie libre, coordonnées de réactions, chemin de moindre énergie, définition mathématique de l'état de transition, origine de l'état de transition, principe de microréversibilité.

Les éléments qui ont porté à difficulté sont abordés dans la dernière section.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Niveau : L2

Pré-requis:

- **Thermochimie** : $\Delta_r G$, K_r°
- **Cinétique** : $k(T)$, $E_A(T)$, $\Delta^\pm G$
- **Orbitalaire** : OM/Recouvrement
- **Organique** : Enolates, Diels-Alder, addition nucléophile sur liaisons multiples

I/ Notion de contrôle

1. **Position du problème**
2. **Temps longs et temps courts**

II/ Paramètres influençant le type de contrôle

1. **Durée de réaction**
2. **Influence de T**
3. **Influence des réactifs**
4. **Influence du mode opératoire**

Le plan proposé me semble pertinent. Cependant, l'intitulé II.4 est à revoir. Il porte à confusion avec ce qui est abordé à d'autres moments de la leçon.

L'agrégatif a commencé sa leçon par une citation de Ingold tout à fait pertinente pour introduire son sujet avant d'enchaîner sur I. avec l'exemple de l'énolisation. Un temps modeste (~ 5 minutes) a été consacré à la démonstration des relations. Cette trame est à conserver. Cependant, il serait intéressant de voir s'il est possible de réutiliser ces relations à partir de la donnée des enthalpies libres de réaction que l'on peut trouver dans les livres de physico-chimiques.

Une attention toute particulière a été faite par l'agrégatif pour donner des paramètres de sélectivité ainsi que des rendements. Ceci doit être impérativement conservé.

Une carte heuristique serait la bienvenue qui pourrait être remplie au cours de la leçon. Elle doit faire ressortir les aspects suivants :

- les types de sélectivité,
- les paramètres de sélectivité pour les deux contrôles.

Bien que cette leçon doive être tournée réactivité en chimie organique, je vous invite à travailler l'introduction des formalismes ci-dessous lorsque vous les employez. Il arrive parfois que les concepts employés que vous employez ne soient pas introduits. Citons par exemple, l'emploi des contrôles pour justifier vos réactivités. Si vous ne désirez pas les introduire, ils doivent impérativement apparaître en prérequis.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les points soulevés ci-dessous sont les points qui ont soulevés des difficultés aux agrégatifs.

Formes de contrôle cinétique : Les modes de contrôle cinétique sont des termes ressortant du formalisme de la chimie quantique. Ces interactions sont résumées dans l'**équation de Klopman et Salem**. Lorsque deux molécules s'approchent suffisamment, de l'ordre de quelques angstroms, la mise en commun de leurs électrons conduit à une énergie d'interaction que l'on décompose habituellement en trois termes :

- l'énergie **électrostatique** : Qui est équivalent à son équivalent classique d'interaction coulombienne, elle peut être **stabilisante** ou **destabilisante**
- l'énergie d'interaction à **2 électrons** : elle correspond à la mise en commun de deux orbitales à deux électrons, ce qui **stabilise**
- l'énergie d'interaction à **4 électrons** : elle correspond à ce qui est communément appelé la **gène stérique**, c'est-à-dire une impossibilité d'interpénétrer des nuages électroniques. Elle est **destabilisante**.

Il faut faire ressortir ce qui motive le choix d'une ou deux de ces interactions dans l'interprétation de la sélectivité : l'absence de charge formelle lors de la réaction, le caractère exothermique de la réaction motivant l'emploi de la théorie orbitalaire sur les réactifs, etc. Ces aspects doivent ressortir avant l'emploi de ces termes.

Théorie de l'état de transition : Il existe plusieurs théories de ce nom. Celle couramment enseignée est la CTST (Conventionnal TST) développée par Polanyi, Eyring et Evans en 1935. Elle s'appuie sur 4 hypothèses qui sont nécessaires dans toutes les démonstrations qui existent :

1. **Non-retour** : Un système moléculaire qui a passé le col dans le bassin des produits ne peut revenir vers le bassin des réactifs,
2. **Quasi-équilibre** : Le système « réactif » suit une distributions d'énergie selon la loi de Maxwell-Boltzmann. Il existe un quasi-équilibre entre les réactifs et le complexe activé.
3. **Découplage des mouvements** : La coordonnée de réaction est orthogonale (découplée) des autres coordonnées,
4. **Classique** : Le mouvement des noyaux est traité classiquement (suivant la loi de Newton II), il n'y a donc aucune description quantique des systèmes.

Cette théorie a montré sa valeur sur plusieurs exemples expérimentaux : et permet de fournir un cadre d'interprétation simple aux réactions chimiques. Ce qui explique sa valeur scientifique et son intérêt pédagogique.

Il faut avoir conscience que cette théorie a ses limites. Plusieurs réactions typiques ne suivent généralement pas cette théorie (la CTST):

- **Transfert d'électrons et de protons** : Ils vont généralement à l'encontre de l'hypothèse 4. Le mouvement nécessite une description quantique puisque le passage de la barrière d'activation peut se faire par effet tunnel. Dans ces réactions, l'effet tunnel est souvent le plus probable
- **Réactions à haute température** : Les réactions à haute température ne suivent généralement pas la CTST. On peut évoquer le peuplement des états vibrationnels de haute énergie qui tendent à générer des mouvements plus complexes et à coupler les modes vibrationnels entre eux.

Attention à l'emploi de relation :

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\beta \Delta^\ddagger G}$$

Celle-ci n'est valable que dans le cadre de **réactions unimoléculaires**. Il faut donc avoir conscience que d'autres termes apparaissent en préexponentiel pour les réactions aux ordres supérieurs.

Effet cinétique isotopique : Le remplacement d'un atome par un de ses isotopes conduit à une modification de la vitesse d'une réaction. Communément, on emploie cet effet uniquement pour le transfert de proton où la variation de masse est de 100 %. L'effet sur les atomes les plus lourds est souvent trop faible pour pouvoir être observé.

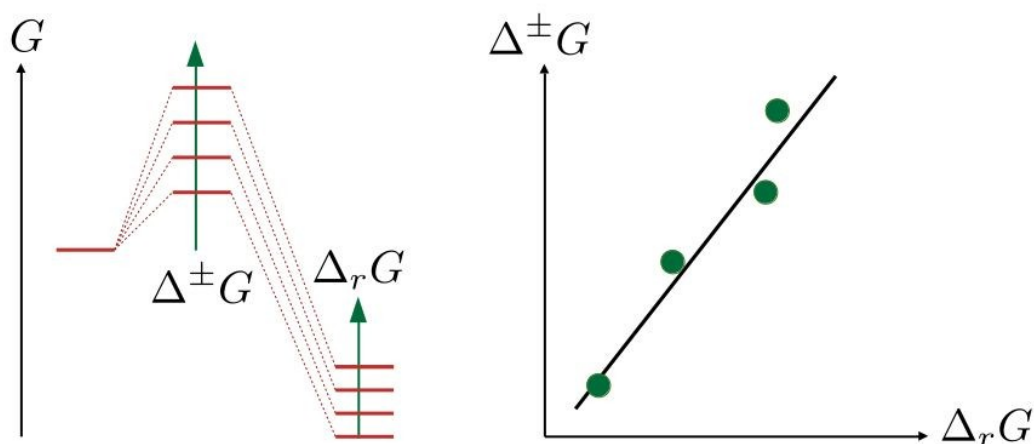
Théorie, on explique communément cet effet par le fait que la **différence d'énergie de point zéro** (le niveau d'énergie vibrationnel à $T = 0\text{K}$) entre les réactifs et l'état de transition n'est pas la même. Cette variation dépendra du fait que votre liaison à l'état de transition est plus ou moins affaiblie (voire brisée) par rapport à l'état réactif. Pour plus de détails sur les grandes familles d'effet isotopique (α/β), cf biblio ci-dessous.

Expérimentalement, on peut facilement le mesurer par des mesures du rapport des constantes de vitesse entre la réaction d'un transfert de proton et celle d'un transfert de deuteron en fonction de la température.

Relations d'énergies libres : Nous ne donnerons que l'idée générale. L'idée est que dans une famille de réaction homologue (modification d'un substituant ou de toute paramètre physico-chimique), la variation d'énergie libre de réaction induite par cette modification engendre une variation linéaire de l'énergie d'activation. Ceci peut s'écrire mathématiquement de cette manière :

$$\Delta^\ddagger G(R - X) - \Delta^\ddagger G(R - X_{ref}) = \alpha [\Delta_r G(R - X) - \Delta_r G(R - X_{ref})]$$

avec le schéma suivant :



Les relations d'énergie libre à connaître sont :

- les **relations de Hammett** (1937) qui s'est intéressé au transfert de proton des dérivés de l'acide benzoïque dans le cadre d'une modification de la nature des substituants ou de leur emplacement sur le cycle benzénique. Ceci fait un exemple en chimie organique que l'on trouve facilement dans le Carey.
- les **relations de Butler-Volmer** où le coefficient de transfert de charge est équivalent au α ci-dessus avec pour référence la réaction à l'équilibre. Ceci fait un exemple en chimie générale.

J'invite à consulter le Pilling pour plus d'exemple notamment en chimie inorganique.

Bibliographie :

Pour la chimie organique et les exemples,

- Chimie Tout-en-un, PC/PC*, Fosset
- Chimie Organique Clayden,
- Chimie organique avancée, Tome I, Carey & Sundberg,
- Chimie organique, une approche orbitale, Chaquin et Volatron + Orbimol

Pour comprendre la réactivité,

- Chimie organique avancée, Tome I, Carey & Sundberg,
- Chimie Tout-en-un, PC/PC*, Fosset,
- Reaction kinetics, Michael J. Pilling, Oxford Science Publications,
- Chemical kinetics, Third Edition, Keith Laidler,
- Introduction to the Transition State Theory, Chp2