

Notions de bases sur les mécanismes réactionnels

I_ Étude thermodynamique

A. Enthalpie libre

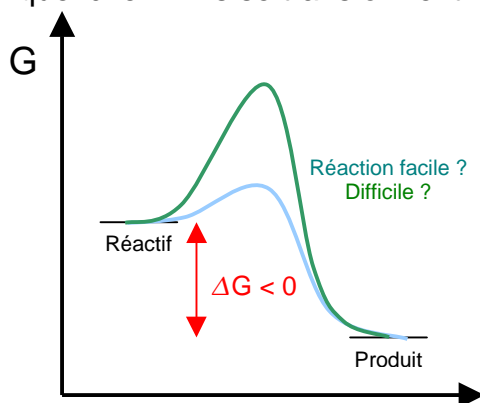
En thermodynamique, une réaction est dite favorable si la variation d'enthalpie libre est négative, et défavorable si elle est positive. Sa valeur est donnée par la **loi de Gibbs** : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ou encore $\Delta G = - RT \times \log k$

De manière générale, le facteur ΔH est déterminant, c'est-à-dire que l'on va vers des molécules plus stables ; ΔS est déterminant lorsque l'on crée plus de désordre, lorsqu'un cycle est brisé par exemple.

B. Limites de la thermodynamique

Cependant la thermodynamique n'indique pas si la réaction s'effectue effectivement dans les conditions du milieu, notamment elle ne nous indique pas la vitesse de réaction.

En effet ΔG ne compare que les réactifs et les substrats, mais ne nous dit pas par quel chemin ils se transforment. Il faut alors observer les données **cinétiques**.



→ La **thermodynamique** nous dit que la **réaction est favorable**, mais il faut connaître les **conditions cinétiques**.

La cinétique nous informe sur la vitesse d'apparition et de disparition des réactifs et des produits.

C. Principe de micro-réversibilité

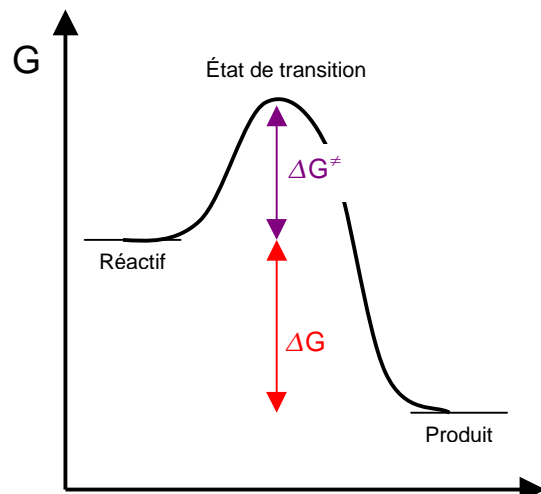
La réaction peut théoriquement aller aussi bien dans un sens que dans un autre. *En chimie organique, toutes les réactions sont théoriquement réversibles.*

II_ Théorie de l'état de transition

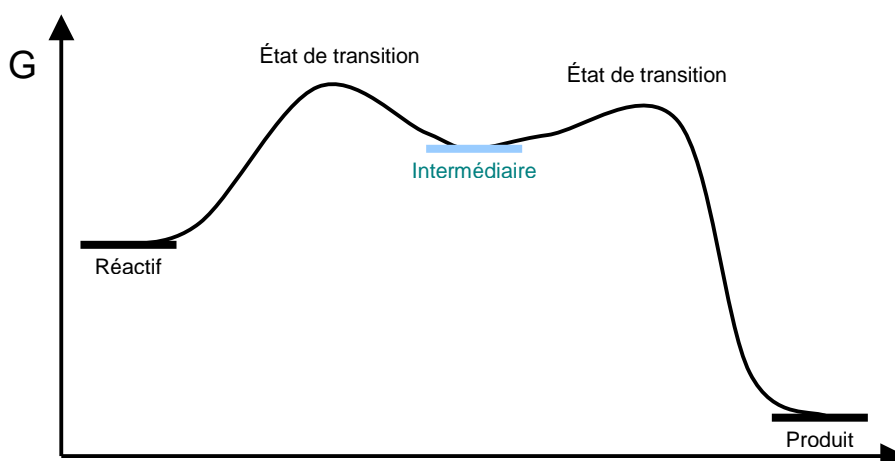
A. Définition

L'**état de transition** est l'état le plus énergétique par lequel la molécule passe pour se transformer en produit. On ne peut pas observer un état de transition car il se transforme spontanément en produit.

Pour atteindre l'état de transition, il faut fournir de l'énergie. On l'appelle l'**énergie d'activation**, que l'on note ΔG^\ddagger .



☞ Un état de transition ne correspond pas à un **intermédiaire**. Un intermédiaire est un état légèrement stable entre le réactif et le produit et on peut l'observer.



B. Postulat de Hammond

L'état de transition correspond à une molécule dont la forme ressemble en partie à la molécule initiale et à la molécule finale. Sa structure est plus proche de l'état dont l'énergie est la plus proche.

Ainsi lorsque l'état de transition a une énergie proche de l'état intermédiaire, il suffit de comparer les états intermédiaires (sous-entendus proches de l'état de transition) pour déterminer leur réactivité.

III Contrôles thermodynamique et cinétique

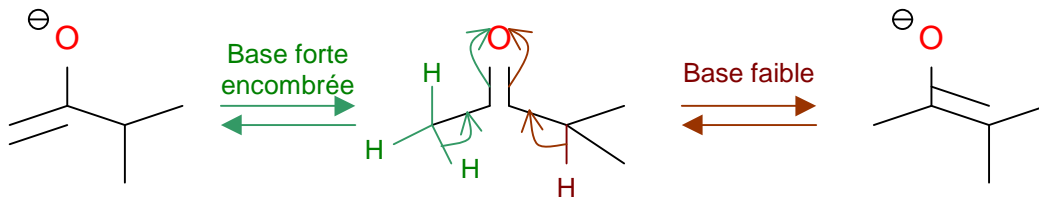
A. Définitions

Le **contrôle thermodynamique** entraîne la réaction de manière à former les molécules les plus stables (G le plus petit possible).

Le **contrôle cinétique** entraîne la réaction de manière à former la molécule de la manière la plus facile (ΔG^\ddagger le plus petit possible).

B. Exemple de contrôle

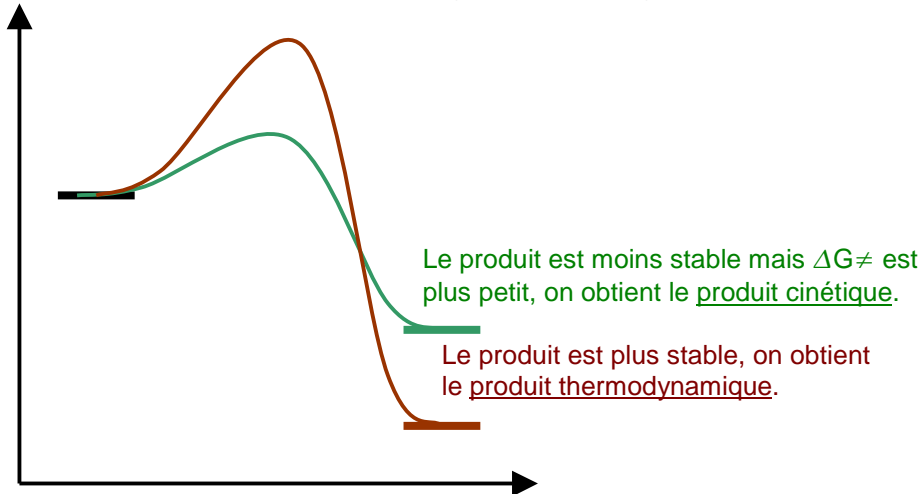
1) Formation des énolates de cétone



→ plus de possibilités
→ plus accessible
Conditions cinétiques

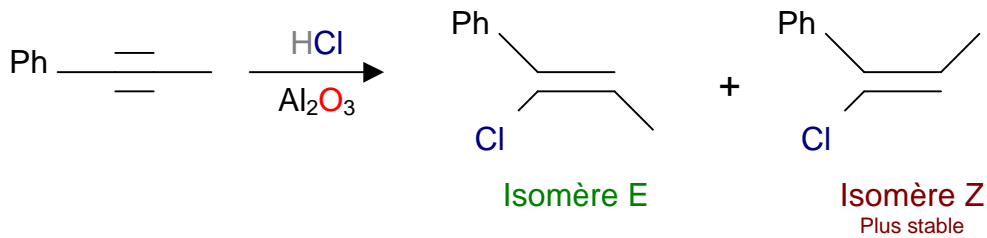
→ plus stable
Conditions thermodynamiques

Ainsi on observe sur le diagramme énergétique :

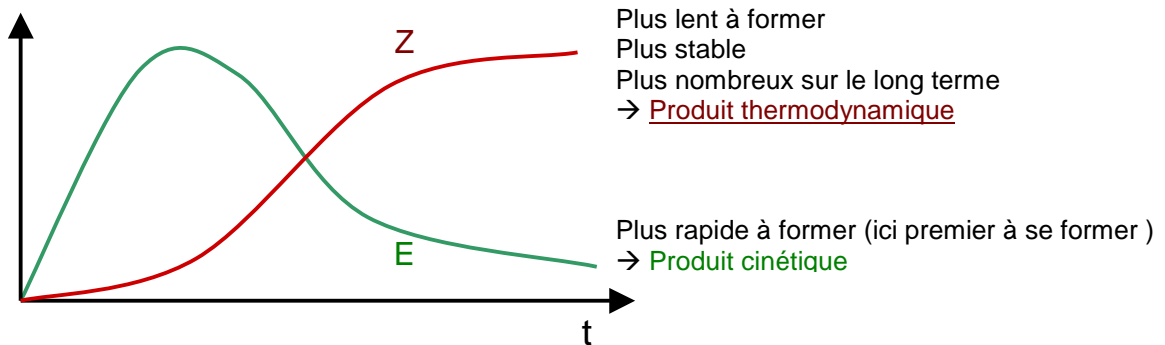


2) Réaction d'isomérisation des alcènes à partir d'alcynes

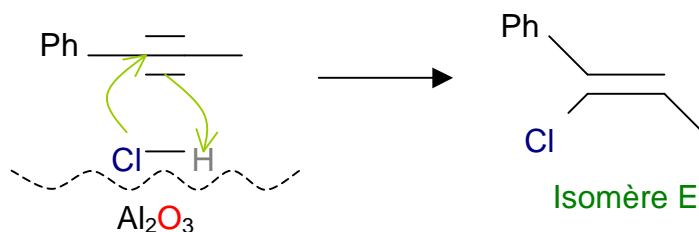
On observe qu'à partir d'un alcyne, on peut former deux isomères différents :



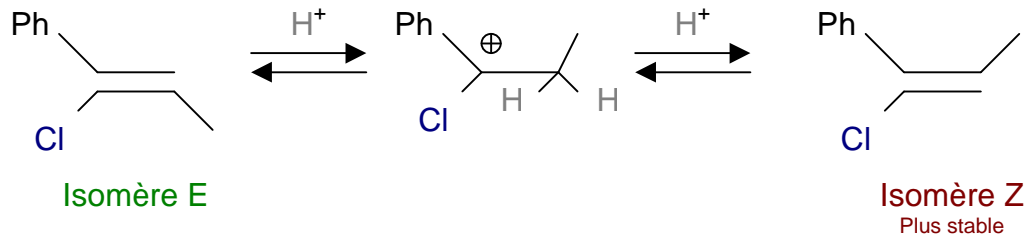
En observant la quantité de produit formé au cours de la réaction on peut déjà déterminer quel est le produit cinétique et le produit thermodynamique.



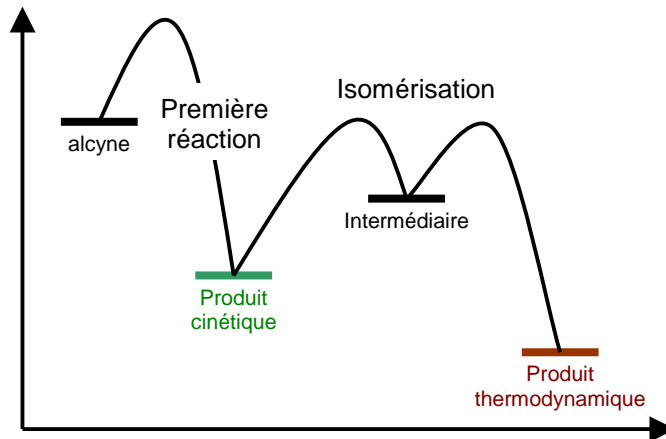
On peut expliquer ce comportement d'après le déroulement de la réaction. La réaction se fait par étape, et le produit cinétique se forme en premier.



On observe ensuite un équilibre entre les deux isomères. La réaction tend à favoriser le produit thermodynamique, puisqu'il est plus stable.



On observe alors sur le diagramme énergétique :



Remarque : On peut par ailleurs calculer la variation d'énergie entre le produit cinétique et le produit thermodynamique à partir de leur constant d'équilibre, et inversement.

Ex : On a deux fois plus de produit thermodynamique que cinétique :

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{cinétique}]}{[\text{thermodynamique}]} = \frac{35}{1}$$

On a ainsi :

$$\Delta G^0 = -RT \times \ln K_{\text{eq}} = -8,8 \text{ kJ}$$