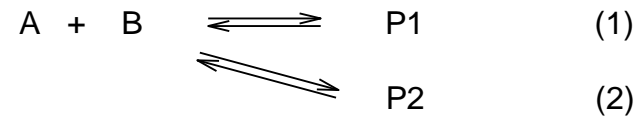


## Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

Si on considère une transformation chimique non unique entre deux réactifs A et B qui peut conduire à deux produits P1 et P2 suivant les deux réactions concurrentes :



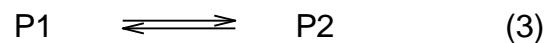
$$(1) \text{ a pour constante d'équilibre } K(1) = \frac{[P1]}{[A][B]}$$

$$(2) \text{ a pour constante d'équilibre } K(2) = \frac{[P2]}{[A][B]}$$

Si l'un des produits **est plus stable thermodynamiquement que l'autre mais qu'il se forme moins vite que l'autre**, on pourra privilégier l'un ou l'autre en se plaçant dans des conditions de contrôle thermodynamique ou de contrôle cinétique.

En effet :

1. **Quand la réaction est sous contrôle thermodynamique**, c'est-à-dire quand il y a établissement d'un équilibre chimique, P1 et P2 sont alors à l'équilibre via A+B. On peut écrire :



alors les concentrations à l'équilibre sont régies par :  $K(3) = \frac{[P2]}{[P1]} = K(2)/K(1)$

Si  $K(1) < K(2)$ , alors  $K(3) > 1$  et donc  $[P2] > [P1]$  :

**P2 est donc formé majoritairement si on laisse l'équilibre s'établir (car plus stable thermodynamiquement que P1).**

2. **Quand la réaction est sous contrôle cinétique**, c'est-à-dire:

- quand chacune des réactions (1) et (2) est totale

- ou quand, si elles sont équilibrées, le système chimique ne peut pas atteindre l'état d'équilibre parce qu'on ne lui laisse pas le temps de l'atteindre,

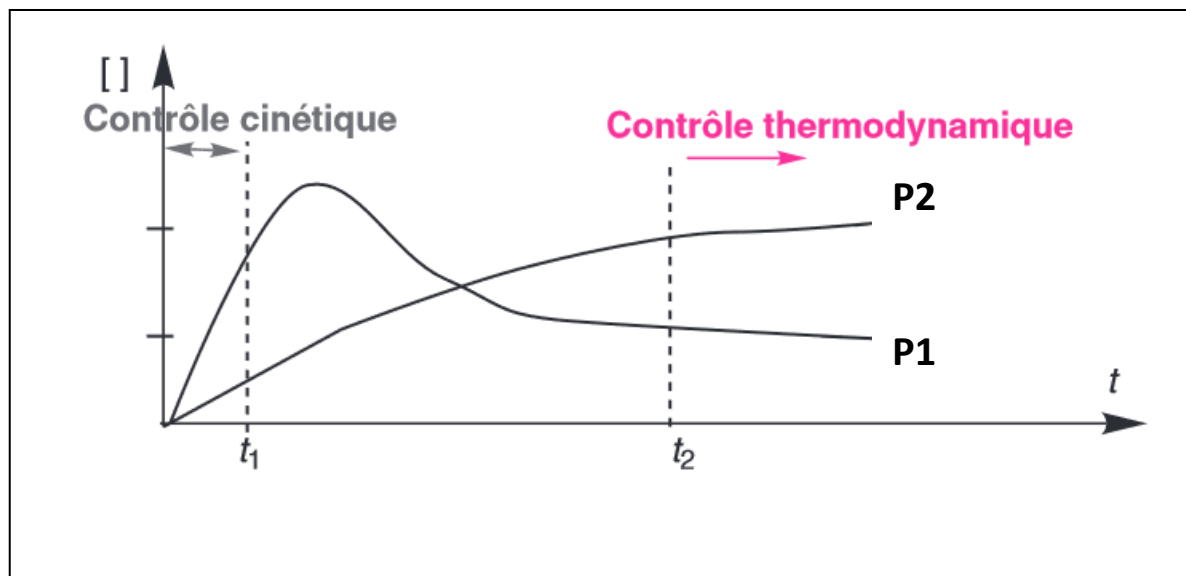
Alors les proportions des produits sont régies par les lois cinétiques :

$$v_1 = \frac{d[P1]}{dt} = k_1[A][B]$$
$$\text{et } v_2 = \frac{d[P2]}{dt} = k_2[A][B]$$

Donc :  $d[P1] = \frac{k_1}{k_2} d[P2]$  soit, en intégrant entre 0 et  $t$  :  $\frac{[P1](t)}{[P2](t)} = \frac{k_1}{k_2}$

Si  $k_1 > k_2$ , alors  $[P1] > [P2]$

**P1 est donc formé majoritairement (car formé plus rapidement que P2) si on ne laisse pas l'équilibre s'établir ou s'il n'existe pas d'équilibre.**



### Contrôle cinétique ou thermodynamique ?

- toute transformation totale est sous contrôle cinétique (= la très grande majorité des réactions organiques)
- pour les transformations équilibrées :
  - On peut se placer en contrôle thermodynamique si on laisse l'équilibre s'établir : temps de réaction long, température plutôt élevée pour accélérer l'établissement de cet équilibre.
  - On peut se placer en contrôle cinétique en réduisant le temps de réaction, en baissant la température. On peut également changer des paramètres de la réaction permettant de rendre les réactions totales (en mettant une base plus forte par exemple ou en modifiant le solvant)