

Dialogue entre thermodynamique et chimie organique : manipuler avec soin concepts et vocabulaire

Prologue

L'utilisation d'une terminologie correcte est primordiale dans les sciences, et notamment lors de l'enseignement dans le secondaire comme dans le supérieur. En particulier, chaque discipline a développé et consolidé au fil du temps ses propres termes, qui font consensus au sein de chaque communauté scientifique. Ainsi peuvent parfois survenir de petits « malentendus » entre disciplines connexes. Ceci est illustré ici avec, d'un côté, la science des systèmes en équilibre et, de l'autre, celle qui étudie les composés organiques et leurs transformations.

Dialogue

Jacques et Claire sont deux doctorants. Le premier est un physico-chimiste, alors que la deuxième a opté pour la chimie organique. Ils se rencontrent à l'arrêt de bus devant la fac.

Physico-chimiste

« Bonjour Claire, comment vas-tu ? »

Chimiste organicien

« Ça va, merci Jacques, mais après le séminaire que j'ai présenté, je me sens un peu fatiguée. Un petit café me fera du bien. »

Physico-chimiste

« Oui, bien sûr. Mais tu me sembles quand même un peu contrariée. N'est-ce pas ? »

Chimiste organicien

« Bah, disons, juste un peu pensive. »

Physico-chimiste

« Pourquoi ? »

Chimiste organicien

« Eh bien, je me pose des questions au sujet de la réversibilité. Pourtant, c'est un sujet que je pense maîtriser plutôt bien. »

Physico-chimiste

« Intéressant. Continue s'il te plaît. »

Chimiste organicien

« Une réaction, à mon avis, peut être réversible ou irréversible. Si elle est irréversible, j'utilise une seule flèche [1] qui va de la gauche vers la droite, des réactifs aux produits ; si elle est réversible, j'utilise deux flèches, de sens opposés. »

Physico-chimiste

« Bah, pas vraiment d'accord. »

Chimiste organicien

« Hum, pourquoi ? »

Physico-chimiste

« Pour un physico-chimiste, une transformation chimique, modélisée par une réaction chimique unique [2], est fondamentalement irréversible, au sens où elle ne se déroule, dans des conditions données, que dans une seule direction. Et c'est dû au second principe de la thermodynamique : il n'y a que dans un seul sens que l'entropie de l'univers peut augmenter [3]. Par ailleurs, si l'on se limite à l'aspect thermodynamique (le bilan) en ignorant totalement la cinétique, la réaction chimique est associée à une équation que l'on note, en chimie physique, avec un signe « = » entre les deux membres.

En outre, dans un système monophasé, une transformation, même thermodynamiquement très favorisée, n'est jamais rigoureusement totale et n'épuise pas le(s) réactif(s) limitant(s). Et, même très défavorisée, elle ne restera jamais totalement limitée à l'état des seuls réactifs. L'entropie de mélange vient contrebalancer les différences d'énergie libre de Gibbs [4] entre réactifs et produits. »

Chimiste organicien

« Ah bon ! Je préfère mes flèches à ton signe « = », qui ne me parle pas. Mes réactifs ne sont pas égaux à mes produits ! Et, donc, on devrait toujours utiliser deux flèches ? Je n'ai jamais vu, par exemple, une étape de déprotonation d'alcool par NaH, décrite avec deux flèches ! La différence de pK_a entre le couple dihydrogène/hydrure et le couple alcool/alcoolate est tellement grande ! »

Physico-chimiste

« Eh oui, mais même ! »

Chimiste organicien

« De plus, du dihydrogène se forme et se dégage, non ? Comment cette réaction pourrait ne pas aller complètement et irréversiblement vers la droite ? »

Physico-chimiste

« Ah mais tu prends un exemple assez complexe : là nous quittons les systèmes monophasés pour des systèmes ouverts ! Effectivement, tu ne peux pas parler de transformation réversible dans ce cas : la réversibilité implique la possibilité d'une transformation inverse, mais sans augmentation de l'entropie de l'univers (enseignement de Carnot et Clausius) [5]. La « réversibilité d'une transformation » est donc un concept purement idéal [6], mais fondamental et plus restrictif que la « réversibilité d'une réaction » comme tu l'entends.

Si je te suis bien, tu invoques plutôt une « réversibilité cinétique » : dans les conditions opératoires où tu réalises ta transformation, elle peut se dérouler dans un sens et dans l'autre, par exemple une estérification de Fischer ou une acétalisation de cétone, sans utilisation d'un procédé d'élimination de l'eau formée. Mais peut-être penses-tu aussi au caractère « renversible » de ta transformation ? Autrement dit, au fait qu'elle puisse, selon les conditions opératoires, se dérouler soit dans un sens

(l'acétalisation, en éliminant l'eau formée), soit dans l'autre (la désacétalisation par hydrolyse de l'acétal) ? »

Chimiste organicien

« Écoute, la chimie organique ne fait pas de distinction entre « système ouvert » et « système fermé » en relation à la réversibilité/irréversibilité, ni entre « réaction » et « transformation ». Je comprends le concept « idéal » dont tu parles, mais réserver les termes « réversibilité/irréversibilité » aux systèmes thermodynamiques chamboulerait la terminologie de concepts clés de la chimie organique. Même s'il n'y a pas une distinction nette entre « réaction réversible » et « réaction irréversible » dans le sens où un chimiste expérimental l'entend. Il est cependant pratique de distinguer les deux cas de figure, par exemple en utilisant une valeur agréée de la constante d'équilibre comme démarcation. Es-tu d'accord ? »

Physico-chimiste

« Eh bien, n'oublie pas que la valeur numérique de la constante d'équilibre fait référence à des conditions standard de concentrations, qui diffèrent souvent des conditions de réactions utilisées en chimie organique. N'oublie pas non plus que la thermodynamique ne s'occupe pas de l'échelle du temps, mais juste de l'énergie libre de Gibbs relative entre réactifs et produits. Par exemple, bien que cela puisse te sembler étrange, la conversion du diamant en graphite, ainsi que la réaction entre le sucre (ou la cellulose) et le dioxygène pour donner dioxyde de carbone et eau, sont des transformations « spontanées » selon la terminologie thermodynamique, étant associées à une augmentation d'entropie de l'univers lorsqu'elles sont réalisées de manière isotherme et isobare. Selon la thermodynamique, « spontané » signifie « ça arrivera un jour ». Mais bien sûr, tu ne verras pas – je l'espère pour toi – du diamant se transformer en graphite, ni du sucre ou un arbre prendre feu tout seul. Ces réactions ne pourront pas être observées à notre échelle car le diamant et le sucre sont cinétiquement stables, mais cela est une affaire de cinétique et pas de thermodynamique. »

Chimiste organicien

« Je conviens avec toi que la valeur de K° fait référence à des conditions standard de concentrations. Par ailleurs, les transformations spontanées mais infiniment lentes auxquelles tu fais allusion ne nous intéressent pas en chimie organique expérimentale : seules comptent des réactions suffisamment rapides !

Néanmoins, une distinction fondée sur les valeurs de la constante d'équilibre permet souvent de différencier les « réactions réversibles » – associées à un équilibre rapide entre réactifs et produits – des « réactions irréversibles » – très favorisées thermodynamiquement (mais aussi cinétiquement) –, où le retour de produits vers les réactifs est pratiquement négligeable.

Ainsi par exemple, un système subissant une transformation « irréversible » verra pratiquement toujours son évolution rester sous régime de contrôle cinétique car il lui sera pratiquement impossible d'atteindre l'équilibre thermodynamique dans un temps raisonnable. En revanche, en condition de « réversibilité », l'interconversion entre réactifs et produits est rapide (de l'ordre de quelques minutes ou quelques heures) et le régime de contrôle cinétique initial pourra souvent être progressivement remplacé par un régime de contrôle thermodynamique où l'équilibre sera établi. Cette distinction est importante pour un chimiste expérimentateur car, lors de réactions compétitives, ces deux régimes peuvent être associés à des typologies de réactions différentes, et donc conduire à des résultats distincts. Font partie des

transformations irréversibles la majorité des transferts protoniques associés à un ΔpK_a supérieur ou égal à, disons, 10, un bon nombre de substitutions nucléophiles et d'éliminations, notamment si le groupe partant est neutre (N_2 ou H_2O), donc pas ou peu nucléophile, la majeure partie des substitutions électrophiles, les additions de nucléophiles forts (organométalliques, hydrures) sur des groupes carbonyle, la majeure partie des réactions de Diels-Alder, le couplage entre deux espèces radicalaires...

Mais la chimie organique implique également des étapes endergoniques, telles que la formation d'intermédiaires à haute énergie (carbanions, carbocations, radicaux), ou des transformations réversibles, comme les additions de nucléophiles faibles (eau, alcools, ions halogénure, ions carboxylate...) sur des groupes carbonyle et sur des dérivés d'acides carboxyliques. Or, si une réaction est réversible, il est parfois possible de modifier sa sélectivité en fonction du mode opératoire. Comme dit précédemment, le contrôle cinétique initial peut favoriser un produit alors que le contrôle thermodynamique qui s'établit ensuite peut favoriser un autre produit. Il y a de nombreux cas de ce type en chimie organique.

En conclusion, une transformation « spontanée » selon la « terminologie thermodynamique » est forcément « irréversible », étant associée à une augmentation d'entropie de l'univers. Il y a donc deux concepts distincts et en conflit entre eux, l'un thermodynamique et l'autre à caractère cinétique, qui revendiquent les adjectifs « réversible/irréversible », et je ne pense pas que la chimie expérimentale puisse s'adapter à changer son vocabulaire ! »

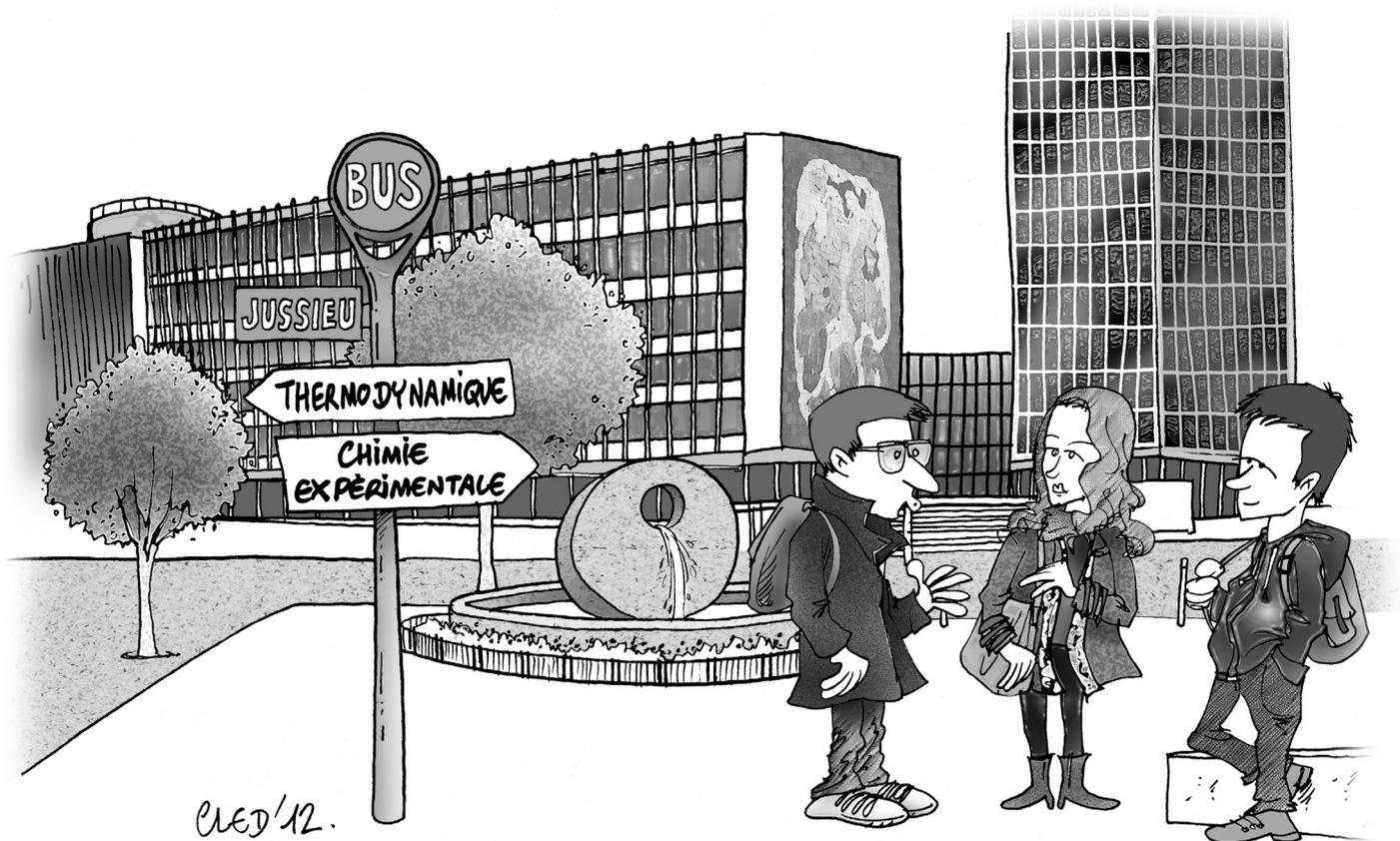
Un troisième doctorant (Yannick)

« Bonjour Claire, bonjour Jacques. Excusez-moi, mais en attendant le bus, je n'ai pas pu m'empêcher d'écouter votre intéressant débat. À mon avis, vous avez tous deux raison, mais pour compléter le sujet « réversibilité/irréversibilité », il est peut-être approprié d'évoquer les passerelles existantes entre ces deux régimes. Une réaction intrinsèquement endergonique (mais cinétiquement possible) peut être « poussée » vers les produits (et donc devenir de facto irréversible) grâce à un apport énergétique. C'est, pour citer un exemple, le cas de la scission de l'eau. Cette réaction est catalysée par le photosystème II dans la Nature. Ici, les photons du Soleil donnent l'énergie pour « pousser » cette réaction et accomplir ainsi la photosynthèse, une transformation très endergonique où le dioxyde de carbone et l'eau se transforment magiquement en glucose et oxygène, et qui est l'exacte inverse de la respiration cellulaire et la combustion du sucre évoquées par Jacques tout à l'heure. De plus, une étape intrinsèquement endergonique peut être « tirée » de façon irréversible vers les produits finaux lorsqu'elle est couplée avec une autre réaction, normalement exergonique, qui consomme le produit au fur et à mesure qu'il se forme.

Alternativement, l'équilibre peut être déplacé vers les produits par la loi d'action de masse (enseignement de Guldberg, Waage et Le Chatelier), par exemple si l'un des réactifs est présent en grande quantité (estérification de Fischer en grand excès d'éthanol, par exemple) ou si le produit formé quitte le milieu réactionnel (par évaporation ou cristallisation spontanées, par distillation, etc.). Voilà quelques astuces que la Nature et l'homme mettent à disposition pour forcer une réaction intrinsèquement défavorisée à progresser complètement vers les produits. »

Chimiste organicien

Merci Yannick, tu as bien complété le sujet ! En tout cas, chers amis, si le temps ne compte pas pour la thermodynamique,



il compte bien pour la cinétique et pour moi aussi... et le bus arrive ! À demain ! » [7].

Morale

Les auteurs, enseignants de longue date, ont été souvent confrontés à la déstabilisation des étudiants vis-à-vis de terminologies à significations disciplino-dépendantes. Ce dialogue fait prendre conscience des différences d'approche sur les concepts de « réversibilité/irréversibilité » par la chimie physique et la chimie organique. Les deux disciplines utilisent ces termes pour faire référence à des phénomènes similaires mais conceptuellement différents : une signification plus rigoureuse et conceptuelle – physico-chimique – et une plus pratique et appliquée – organique.

Il serait sans doute souhaitable d'introduire un concept de « réversibilité cinétique » qui correspond assez bien à ce que l'on utilise en chimie organique et de trouver un vocabulaire adapté pour le qualifier sans ambiguïté...

Le dialogue ci-dessus est un prétexte afin de mettre en garde contre toute possible confusion [8-9]. Le but n'est évidemment pas de prendre parti dans cette petite querelle imaginaire, mais de sensibiliser les étudiants à repérer le contexte dans lequel un terme est utilisé. Une expression peut être correcte ou inappropriée en fonction du contexte dans lequel elle est utilisée.

Notes et références

[1] Bataille X., Mauhourat M.-B., Vigneron M., Du « bon usage » de la flèche comme symbole de la transformation chimique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 44.

[2] Ou par plusieurs réactions indépendantes, selon la complexité des phénomènes.

[3] Antzoulatos V., Quel est le moteur des réactions chimiques ?, *L'Act. Chim.*, **2017**, 421, p. 46.

[4] Ou enthalpie libre.

[5] Pour une notable exception, voir les études d'Ilya Prigogine, prix Nobel 1977.

[6] Sans transformation chimique, en l'absence de toute autre source d'irréversibilité, pas de création d'entropie, selon le critère de Théophile de Donder.

[7] Giovanni Poli remercie son collègue Ludovic Jullien pour les échanges fructueux et sa patience lors de plusieurs rencontres, ainsi que Franck Launay, Émilie-Laure Zins et Alexandre Pradal pour la lecture de l'ébauche et leur précieux commentaires. Julien Lalande remercie son collègue Thomas Zabulon pour sa relecture attentive.

[8] Toute ressemblance avec des personnes ou faits réels est purement fortuite.

[9] La forme choisie ici – un dialogue qui fait apparaître deux points de vue différents – s'inspire d'un article écrit par F. Cozzi sur des questions de terminologie en stéréochimie : Dialogo tra un Preloghiano e un Mislowiano intorno ad alcune definizioni stereochimiche, *La Chimica & l'Industria*, **1991**, 73, p. 771.

Julien LALANDE,

professeur de chimie au lycée Henri IV, Paris.

Giovanni POLI*,

professeur à Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM).

*IPCM, UMR 8232, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.

Courriel : giovanni.poli@sorbonne-universite.fr