

Réaction oscillante de
BELOUSOV-ZHABOTINSKY

Introduction à la théorie de l'état de transition

Notes aux lecteurs.

Le présent document est destiné aux étudiants préparant le concours de l'agrégation externe et de l'agrégation externe spéciale de Physique-Chimie – option Chimie – à l'École Normale Supérieure de Lyon. Pour autant, il peut également convenir aux enseignants et aux étudiants des classes préparatoires PC-PC* et de l'université, sans que le contenu ne soit spécifiquement calibré pour les programmes spécifiques de ces formations.

Les notes en question sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale (CC-BY-NC), version 3.0 non transposé. Si vous repérez des erreurs ou si vous souhaitez me faire part de vos remarques, vous pouvez me contacter à [vincent.wieczny\[@\]ens-lyon.fr](mailto:vincent.wieczny[@]ens-lyon.fr).

Bonne lecture !

Vincent WIECZNY

Remerciements.

Je tiens à remercier Martin VÉROT, qui m'a transmis ses éléments de cours et ses exercices destinés aux étudiants de licence 3 des Sciences de la Matière et de la préparation à l'agrégation externe de Physique-Chimie - option Chimie - et dont ce document est inspiré.

Table des matières

Introduction	4
1. De l'échec de la théorie des collisions	5
A. Cadre du modèle et hypothèses	6
B. Survol de la mise en place de la théorie des collisions	6
C. Confrontations expérimentales et faiblesses de la théorie des collisions	8
2. Au cœur de la théorie de l'état de transition	10
A. Aux origines de la théorie de l'état de transition	10
B. Survol de la mise en place de la théorie de l'état de transition	12
C. Détermination et interprétation des paramètres cinétiques	17
3. Applications des théories de la réaction chimique	23
A. Une énergie d'activation négative	23
B. Des ajustements à la théorie des collisions	23
C. Principe de CURTIN-HAMMETT	25
D. Du mécanisme réactionnel à la structure du complexe activé	26

Bibliographie

- B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, F. LAHITÈTE, *Chimie PCSI Tout-en-un*, **2019**, 5ème édition, J'intègre, Dunod
- B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, F. LAHITÈTE, *Chimie PC-PC* Tout-en-un*, **2017**, 3ème édition, J'intègre, Dunod
- M. R. WRIGHT, *An Introduction to Chemical Kinetics*, **2004**, Wiley
- M. MOSTAFAVI, *Cinétique et dynamique des réactions chimiques*, **2015**, QuinteSciences, EDP Sciences
- P. ATKINS, J. DE PAULA, *Chimie physique*, **2013**, 4ème édition, De Boeck
- J. LALANDE, M. LE MEUR, *Chimie organique. Cours avec exercices résolus. Spé PC*, **1997**, Série Le Hir, Masson

Introduction

Historiquement, les premiers travaux en cinétique chimique remontent à 1777, où le minéralogiste allemand, Charles-Frédéric WENSEL, relate dans un mémoire les résultats de la mesure de la vitesse de dissolution des métaux en solution acide. Pour autant, il faudra attendre 1850 et les travaux de Ferdinand WILHELMY sur l'inversion du saccharose en milieu acide pour que concentrations et température soient identifiées comme des paramètres clés de la cinétique réactionnelle. Du milieu du XIX^{ème} siècle au début du XX^{ème} siècle, se mettent progressivement en place les outils de la cinétique formelle macroscopique, tant d'un point de vue de l'expérience que des modèles, pour expliquer les aspects temporels des transformations chimiques.

Dépendance en température et loi d'ARRHÉNIUS. En 1889 dans son article *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids*, Svante A. ARRHÉNIUS – en s'appuyant sur les travaux de Jacobus H. VAN'T HOFF – énonce pour la première fois une loi phénoménologique permettant d'expliquer la dépendance en température de la vitesse d'une réaction chimique [FIGURE 1]. Bien que largement vérifiée expérimentalement, ce n'est pourtant qu'au début du XX^{ème} siècle que la loi d'ARRHÉNIUS est universellement acceptée par ses pairs.

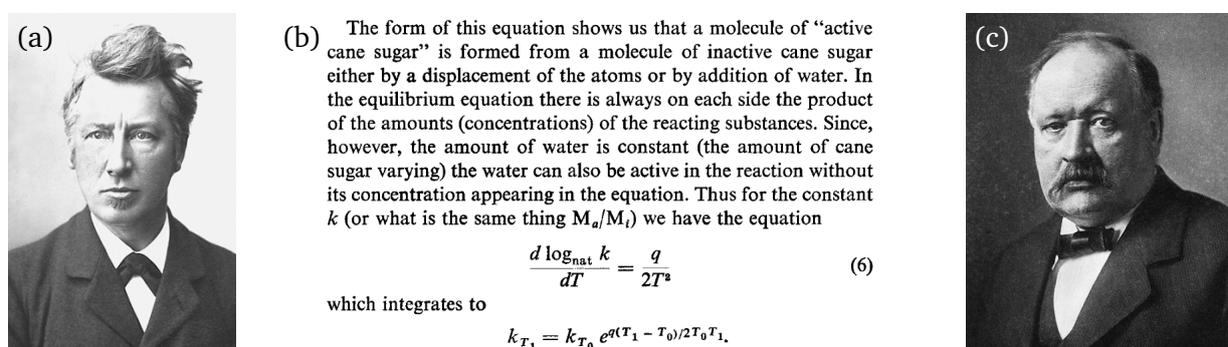


FIGURE 1 – Aux origines de la loi d'ARRHÉNIUS. (a) Jacobus H. VAN'T HOFF (1852-1911), chimiste néerlandais, Prix NOBEL de Chimie 1901. (b) Extrait de la publication de S. ARRHÉNIUS sur *On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids* de 1889 avec une référence à la loi d'ARRHÉNIUS. (c) Svante A. ARRHÉNIUS (1859-1927), chimiste suédois, Prix NOBEL 1903.

Loi d'ARRHÉNIUS.

La loi d'ARRHÉNIUS est une loi empirique permettant d'expliquer la dépendance en température des expériences de cinétique chimique, via la constante de vitesse k qui vérifie

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1)$$

où k , T et R désignent respectivement la constante de vitesse, la température absolue (en K) et la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). E_a , appelée *énergie molaire d'activation* (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), est une grandeur macroscopique caractéristique de transformation étudiée.

En supposant que l'énergie molaire d'activation E_a soit indépendante de la température, ce qui n'est dans les faits valable que sur une gamme de température limitée, la loi d'ARRHÉNIUS peut alors s'écrire sous forme intégrale selon

$$k = \mathcal{A} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

où \mathcal{A} est appelé *facteur de fréquence* ou *facteur pré-exponentiel*. En première approximation, le facteur de fréquence \mathcal{A} ne dépend pas de la température. Néanmoins, des mesures plus précises sur des gammes étendues de température ont pu mettre en évidence expérimentalement une dépendance en $T^{1/2}$.

Ordre de grandeur de l'énergie molaire d'activation. Pour la plupart des transformations chimiques, l'énergie molaire d'activation est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. De fait, on retient généralement que, pour une élévation de température $\Delta T = 10 \text{ K}$, la constante de vitesse k est alors multipliée par 2 à 3, puisque

$$\frac{k(T + \Delta T)}{k(T)} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right) \right] \approx \exp \left(-\frac{E_a}{R} \frac{\Delta T}{T^2} \right) \approx 2,7 \quad (3)$$

pour $T = 400 \text{ K}$, $\Delta T = 10 \text{ K}$ et $E_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En revanche, dans certains cas, la loi d'ARRHÉNIUS demeure valide mais est associée à des énergies molaires d'activation négatives, comme dans le cas de l'oxydation $2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{2(g)}$ où $E_a = -17,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce résultat découle bien souvent du fait que la transformation étudiée est multi-étape de sorte que la dépendance en température de la constante de vitesse apparente k soit en fait le reflet des dépendances en température de chaque acte élémentaire interdépendant.

Exercice A. Une énergie d'activation négative ...

Points d'attention de l'agrégation.

- La loi d'ARRHÉNIUS est une *loi empirique*, dite aussi *phénoménologique*, dans le sens où elle ne tire sa validité qu'à travers l'expérience. Aussi, les paramètres d'énergie molaire d'activation E_a et de facteur de fréquence \mathcal{A} ne peuvent être interprétés, en l'état, comme respectivement l'énergie molaire associée à de la barrière d'activation à franchir pour passer des réactifs aux produits et la fréquence des chocs efficaces. Les interprétations proposées découlent en fait des théories des collisions et de l'état de transition, qui offrent une modélisation de la dynamique réactionnelle mais qui dépassent la seule réalité de la loi d'ARRHÉNIUS historique.
- L'énergie molaire d'activation E_a est une grandeur expérimentale macroscopique. Aussi, l'interprétation en tant que barrière d'énergie potentielle à franchir dans une description microscopique n'a rien d'une évidence. Pour autant, en première approximation, on pourra considérer que l'énergie seuil microscopique $\mathcal{E}_{\text{seuil}}$ à franchir pour qu'une transformation ait lieu vérifie $E_a \approx \mathcal{N}_A \mathcal{E}_{\text{seuil}}$.
- La loi d'ARRHÉNIUS, bien que valide dans de nombreux cas, n'est pas suivie, par exemple, dans le cas des réactions enzymatiques : en effet, au-delà de certaines températures, la structure enzymatique est dégradée et ne peut plus assurer son rôle de catalyseur, ce qui cinétiquement se traduit par une baisse de la constante de vitesse k avec la température.

Dans la mesure où la loi d'ARRHÉNIUS est empirique, la prédiction des paramètres *énergie molaire d'activation* E_a et *facteur de fréquence* \mathcal{A} n'est pas envisageable. Aussi, dès le début du XX^{ème} siècle, les physico-chimiques ont développé des théories pour expliquer le comportement cinétique macroscopique à partir d'approches microscopiques, comme dans le cas de la théorie des collisions et ce avant même de comprendre la nature de la liaison chimique.

1. De l'échec de la théorie des collisions

Au sortir des premières études cinétiques en phase gazeuse, il ressort que la réaction chimique ne pouvait avoir lieu qu'au cours d'un choc efficace entre espèces susceptibles de réagir entre elles. Historiquement, le développement de la théorie cinétique des gaz, qui a pu décrire les grandeurs macroscopiques telles que la température et la pression à partir d'une approche microscopique, a fortement contribué à la mise en place de la théorie des collisions, simultanément et indépendamment par Max TRAUTZ et William C. M. LEWIS en 1916 et 1918.

A. Cadre du modèle et hypothèses

Le modèle en question ne se focalise que sur les réactions bimoléculaires en phase gazeuse, à l'image de la réaction de décomposition de l'iodure d'hydrogène $\text{HI}_{(g)}$, étudiée historiquement par Max TRAUTZ et William C. M. LEWIS,



Dans le cadre du modèle, on considèrera l'acte élémentaire générique mettant en jeu deux réactifs gazeux $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$ formant un produit gazeux $\text{P}_{(g)}$ selon



de loi de vitesse $v = k [\text{A}][\text{B}]$ d'après la loi de VAN'T HOFF.

Pour que la réaction ait lieu, deux conditions doivent être remplies, à savoir

- une nécessaire rencontre par collision entre les espèces $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$;
- une énergie cinétique suffisante des espèces $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$ pour que le choc soit considéré comme efficace et qu'il puisse aboutir à la formation de $\text{P}_{(g)}$.

Hypothèses de la théorie des collisions.

- Les entités chimiques sont modélisées par des sphères rigides, c'est-à-dire des sphères dures impénétrables, de sorte que leur distance minimale d'approche vérifie $d = \frac{d_A + d_B}{2}$ avec d_i la diamètre de la sphère i ;
- La réaction ne peut avoir que si les sphères sont au contact l'une de l'autre ;
- L'efficacité de la collision ne dépend pas de la vitesse individuelle de chaque entité mais uniquement de la vitesse relative moyenne de l'ensemble des couples entrant en collision.

Moyennant la mise en place des hypothèses du modèle, il convient de remonter au nombre de collisions efficaces par unité de temps et de volume, c'est-à-dire à la vitesse v de la réaction.

B. Survol de la mise en place de la théorie des collisions

Dans l'objectif de déterminer le nombre de collisions efficaces par unité de temps et de volume, on se propose dans un premier temps d'estimer la fréquence des collisions en phase gaz sans prendre en compte le critère énergétique.

1. Détermination de la fréquence des collisions

Pour un gaz composé d'entités $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$, il ne peut y avoir de choc entre A et B que si B (ou respectivement A) se trouve dans le cylindre de collision de A (ou respectivement B) défini par la section efficace de collision $\sigma_{AB} = \pi d^2$ où $d = \frac{d_A + d_B}{2}$ [FIGURE 2].

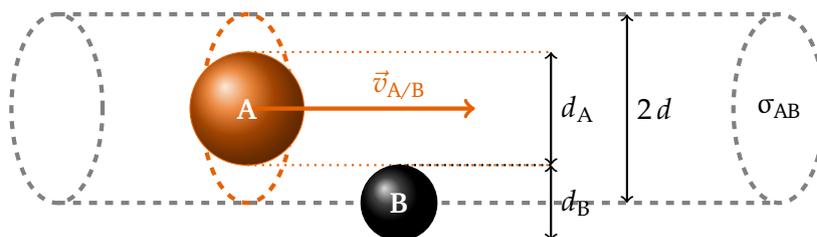


FIGURE 2 – Illustration de la section efficace de collision σ_{AB} entre deux entités A et B

En prenant en compte la vitesse relative moyenne $\langle v_r \rangle$ de déplacement des couples A/B ainsi que leurs densités volumiques respectives N_A et N_B , la densité de collision par unité de temps et par unité de volume, notée Z_{AB} , vérifie

$$Z_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_r \rangle N_A N_B \quad (6)$$

où $\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}}$ désigne la vitesse quadratique moyenne des molécules, avec $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, la masse réduite du système A/B, si bien que la densité de collision devient

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \quad (7)$$

À ce stade, la densité de collision prend en compte toute collision, qu'elle soit suffisamment énergétique ou non pour aboutir à la formation des produits.

2. Prise en compte de la condition énergétique

Seules les collisions dont l'énergie cinétique relative est supérieure à une énergie seuil microscopique $\mathcal{E}_{\text{seuil}}$ correspondent à des collisions efficaces. En conséquence, le densité de collision efficace $Z_{AB, \text{eff}}$ découle de la densité de collision Z_{AB} déterminée précédemment via

$$Z_{AB, \text{eff}} = Z_{AB} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_{\text{seuil}}}{k_B T}\right) \quad (8)$$

où la pondération par le facteur de BOLTZMANN permet de ne prendre en compte que les chocs d'énergie cinétique supérieure à l'énergie seuil $\mathcal{E}_{\text{seuil}}$. Aussi, en supposant que l'énergie seuil microscopique $\mathcal{E}_{\text{seuil}}$ peut être corrélée à l'énergie molaire d'activation via $E_a = \mathcal{N}_A \mathcal{E}_{\text{seuil}}$, il vient

$$Z_{AB, \text{eff}} = N_A N_B \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

soit encore, en se ramenant à des concentrations molaires en A et B et en divisant par \mathcal{N}_A de sorte à pouvoir définir une vitesse volumique de réaction v , il vient

$$v = \frac{Z_{AB, \text{eff}}}{\mathcal{N}_A} = \mathcal{N}_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A] [B] \quad (10)$$

On en déduit donc l'expression de la constante de vitesse $k_{\text{th. coll.}}$ dans le cadre de la théorie des collisions

$$k_{\text{th. coll.}} = \mathcal{N}_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

3. Corrélation avec la loi d'ARRHÉNIUS

La constante de vitesse $k_{\text{th. coll.}}$ dans le cadre de théorie des collisions est en accord avec la loi phénoménologique d'ARRHÉNIUS, conformément à

$$k_{\text{th. coll.}} = \mathcal{A}_{\text{th. coll.}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{en posant} \quad \mathcal{A}_{\text{th. coll.}} = \mathcal{N}_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \quad (12)$$

Par le biais du modèle des collisions, on valide par ailleurs une interprétation plus fine des paramètres énergie molaire d'activation E_a et facteur de fréquence \mathcal{A} . On dispose donc d'une expression théorique de la constante de vitesse $k_{\text{th. coll.}}$ que l'on peut confronter aux données expérimentales, moyennant la connaissance des diamètres moléculaires issue de mesures de diffusion ou de viscosité.

C. Confrontations expérimentales et faiblesses de la théorie des collisions

1. Accord avec les résultats expérimentaux.

En plus de présenter une expression en accord l'expression de la loi d'ARRHÉNIUS, l'expression du facteur de fréquence $\mathcal{A}_{\text{th. coll}}$ permet d'appréhender la dépendance en température en $T^{1/2}$ observée expérimentalement pour un grand nombre de réactions en phase gazeuse.

En appliquant l'expression du facteur de fréquence à la réaction historique modèle (4), William C. M. LEWIS a trouvé $\mathcal{A}_{\text{th. coll}} = 3,5 \cdot 10^7 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $T = 556 \text{ K}$ pour une valeur expérimentale $\mathcal{A}_{\text{exp}} = 3,52 \cdot 10^7 \text{ L}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cet excellent accord avec l'expérience ne doit cependant pas masquer de grands écarts constatés à la suite de l'application de la théorie des collisions à d'autres réactions.

2. Écart au modèle et introduction du facteur stérique P

La confrontation de résultats expérimentaux au modèle des collisions pour quelques réactions est donnée dans le TABLEAU 1.

Réaction	\mathcal{A}_{exp}	$\mathcal{A}_{\text{th. coll.}}$	$P = \mathcal{A}_{\text{exp}} / \mathcal{A}_{\text{th. coll.}}$
$2 \text{ HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$3,52 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^7$	1,01
$2 \text{ NOCl} \longrightarrow 2 \text{ Cl} + 2 \text{ NO}$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^{10}$	0,16
$2 \text{ ClO} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Br}_2 + \text{K} \longrightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	10^{12}	$2,1 \cdot 10^{11}$	4,8

TABLE 1 – Confrontation des résultats expérimentaux et de la prédiction du facteur de fréquence \mathcal{A} dans le cadre de la théorie des collisions. Données issues de P. ATKINS, J. DE PAULA, *Chimie physique*, 2013, 4ème édition, De Boeck

Dans certains cas, des écarts importants – parfois de plusieurs ordres de grandeur – entre modèle et expérience apparaissent, traduisant le fait que seule une part des collisions prédites par le modèle n'est en pratique efficace. De fait, le seul critère énergétique ne peut être à l'origine de cet écart puisque déjà intégré au modèle. En revanche, en modélisant les entités par des sphères dures, il n'était pas envisageable de prendre en compte l'orientation relative des entités impliquées dans la collision. Ce critère est donc intégré artificiellement au modèle via l'introduction d'un facteur stérique P défini par

$$P = \frac{\mathcal{A}_{\text{exp}}}{\mathcal{A}_{\text{th. coll.}}} \quad (13)$$

si bien que

$$k_{\text{th. coll.}} = P \mathcal{N}_A \sigma_{\text{AB}} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{\text{AB}}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (14)$$

On introduit parfois aussi la section efficace de réaction σ^* définie par $\sigma^* = P \sigma_{\text{AB}}$.

Si le facteur P – *a priori* inférieur à 1 – permet bien de rendre compte des faiblesses du modèle et notamment des contraintes géométriques, il a aussi été introduit comme paramètre permettant d'expliquer les écarts avec le modèle dans le cadre des réactions en solution, où les collisions avec le solvant sont également à prendre en compte. Quoi qu'il en soit, avec l'introduction du facteur stérique P , la théorie des collisions perd de sa force puisque P ne peut être estimé par un modèle.

En plus de présenter des faiblesses certaines, la théorie des collisions échoue dans certains cas à décrire une réalité expérimentale, comme dans le cas de la réaction entre le dibrome $\text{Br}_{2(\text{g})}$ et le potassium $\text{K}_{(\text{g})}$ selon



pour laquelle $P = 4,8$. Cette observation contredit complètement l'introduction du facteur stérique P qui devrait être inférieur à 1 et invite à développer un autre modèle.

📖 Exercice B. Des ajustements à la théorie des collisions

3. Au-delà de la théorie des collisions

Au-delà du désaccord entre modèle et résultats expérimentaux, l'application de la théorie des collisions à un exemple aussi fondamental qu'une réaction équilibrée ouvre la voie à l'introduction de paramètres thermodynamiques dans les modèles cinétiques.

Considérons la réaction équilibrée de constantes de vitesse directe et inverse, k_1 et k_{-1} , et de constante d'équilibre K°



À l'équilibre chimique, $v_1 = v_{-1}$ si bien que

$$K^\circ = \frac{k_1}{k_{-1}} \approx \frac{P_1 \mathcal{A}_1}{P_{-1} \mathcal{A}_{-1}} \exp\left(-\frac{E_{a,1} - E_{a,-1}}{RT}\right) \quad (17)$$

en supposant le modèle des collisions valable.

Or,

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \quad (18)$$

et, en première approximation, $E_{a,1} - E_{a,-1} \approx \Delta_r H^\circ$ ¹, si bien que

$$\frac{P_1 \mathcal{A}_1}{P_{-1} \mathcal{A}_{-1}} \sim \exp\left(\frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right) \quad (19)$$

Aussi, le facteur de collision refermerait une composante entropique, non prise en compte dans le cadre de la théorie des collisions mais qui sera intégrée une vingtaine d'années plus tard dans la théorie de l'état de transition.

Points d'attention de l'agrégation.

Si l'analyse des chocs entre espèces réactives est au cœur de la théorie des collisions, l'examen de leur efficacité n'y tient qu'une place secondaire à travers une discrimination énergétique vis-à-vis d'une énergie seuil. En particulier, les phénomènes mis en jeu au cours du choc en lui-même ne sont pas du tout pris en compte. À titre d'exemple, les chocs élastiques, même suffisamment énergétiques, ne sont intégrés à la description. De même, la modélisation des réactifs sous forme de sphères dures ne permet pas de décrire fidèlement la transformation des réactifs en produits. Ce résultat n'a pourtant rien de surprenant, compte tenu du fait que la nature même de la liaison chimique est des plus obscures en 1918 et qu'il est donc difficile d'envisager de décrire l'acte élémentaire à travers la formation et/ou la rupture de liaisons. Le premier modèle de la liaison covalente au sein du dihydrogène n'est proposé qu'en 1920 par HEITLER et LONDON à partir des récents développements de physique quantique.

1. Ce résultat sera discuté plus loin mais découle du fait que $E_{a,1} - E_{a,-1} \approx \Delta_r U^\circ$, puisque l'énergie interne intègre toutes les formes d'énergie potentielle et que $\Delta_r U^\circ \approx \Delta_r H^\circ$

2. Au cœur de la théorie de l'état de transition

Avec l'échec de la théorie des collisions, une vision plus fine de la réaction chimique, abordée désormais en termes de rupture et de formation de liaisons chimiques, s'impose peu à peu. Le développement de modèles de la liaison chimique permet ainsi d'aborder la réaction chimique énergétiquement à travers des surfaces d'énergie potentielle, sur lesquelles s'appuie d'ailleurs la théorie de l'état de transition.

A. Aux origines de la théorie de l'état de transition

1. Surface d'énergie potentielle, état de transition et complexe activé

Une *surface d'énergie potentielle*, comme mode de représentation de l'énergie potentielle des édifices moléculaires en fonction de leur géométrie, permet de suivre le cours d'une réaction chimique. Un exemple de surface d'énergie potentielle est donnée en **FIGURE 3** pour la réaction chimique



Pour la surface d'énergie potentielle, la paramétrisation retenue suppose un alignement des atomes H_1 , H_2 et D , comme suit



de sorte que seules les distances d_{HH} et d_{HD} soient à prendre en compte.

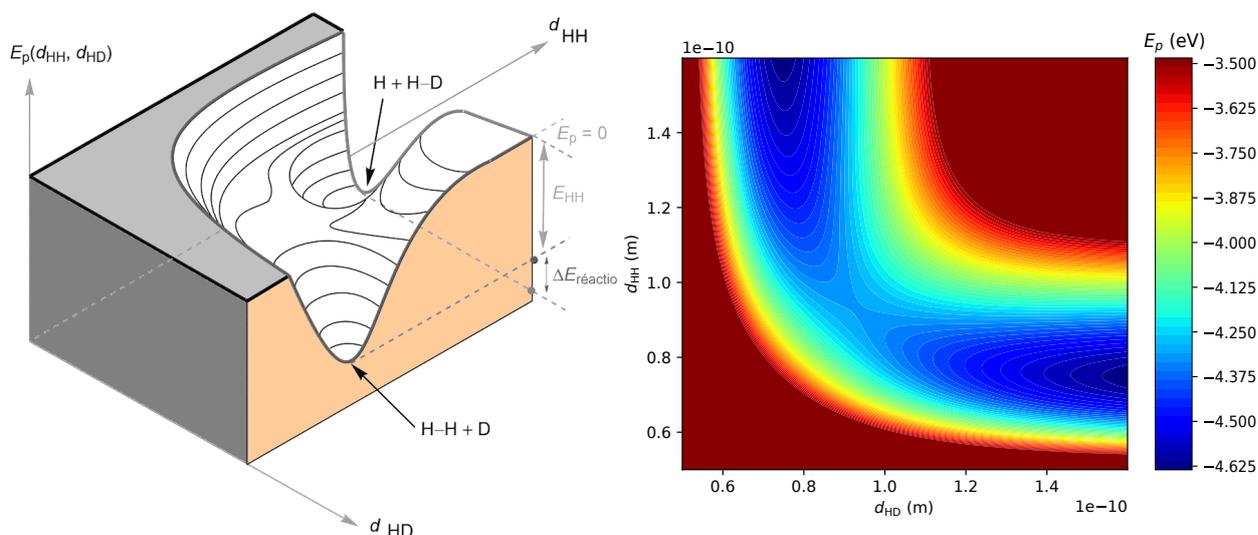


FIGURE 3 – Surface d'énergie potentielle de la réaction $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$ en fonction des paramètres d_{HD} et d_{HH} . (À gauche) Représentation tridimensionnelle schématique. Figure conçue par Valéry PRÉVOST. (À droite) Représentation bidimensionnelle avec l'énergie potentielle avec une troncature pour $E_p > -3,5 \text{ eV}$.

L'évolution des réactifs en produits peut ainsi être décrite par une trajectoire sur la surface d'énergie potentielle : on parle alors de *chemin réactionnel*. Une infinité de chemins réactionnels peut être envisagée en fonction de l'énergie cinétique initiale du système. Pour autant, un intérêt tout particulier est porté au *chemin réactionnel d'énergie minimale*, passant par le « col », pour lequel la barrière d'énergie potentielle à franchir entre les réactifs et les produits est la plus faible. Ce chemin d'énergie minimale définit une abscisse curviligne à partir de laquelle le passage des réactifs aux produits peut être représenté graphiquement. Le *profil réactionnel* résultant traduit ainsi l'évolution de l'énergie potentielle le long de l'abscisse curviligne, appelée *coordonnée de réaction* [FIGURE 4].

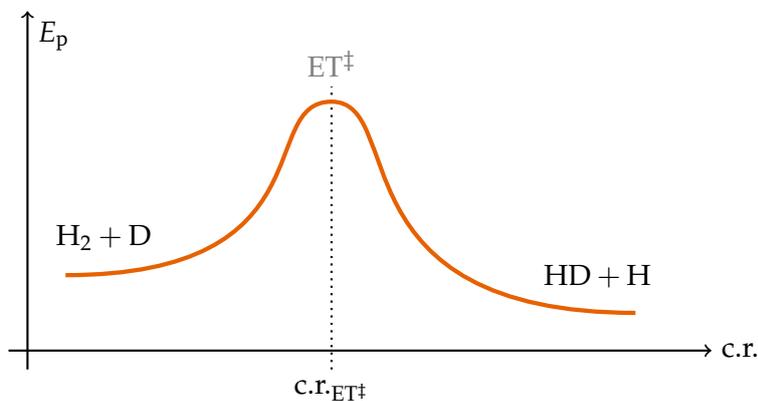


FIGURE 4 – Profil réactionnel de la réaction $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$ en fonction de la coordonnée de réaction.

En plus des réactifs et des produits, le profil réactionnel – tout comme la surface d'énergie potentielle – comporte un point singulier appelé état de transition et noté ET^\ddagger , où le symbole \ddagger lui est toujours associé.

État de transition et complexe activé.

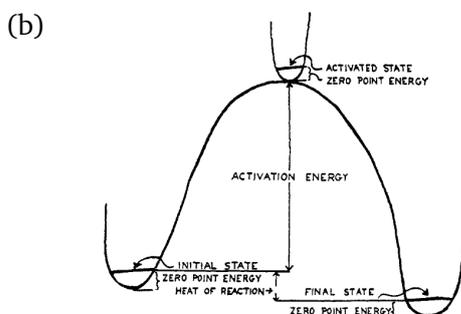
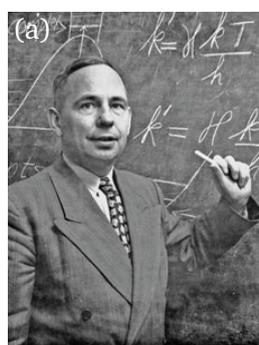
On appelle **état de transition** le point singulier extremum d'énergie – ou la portion d'énergie potentielle extrême équivalente – le long du chemin réactionnel d'énergie minimale menant des réactifs aux produits. À l'état de transition, en tant que point selle d'ordre 1 associé à un équilibre instable, le système évolue équiprobablement vers les réactifs ou les produits.

On appelle **complexe activé** la structure des entités chimiques correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition.

Point d'attention de l'agrégation.

Bien que souvent assimilés, état de transition et complexe activé désignent deux concepts distincts. Si l'état de transition désigne un point mathématique sur une surface d'énergie potentielle, le complexe activé correspond à la géométrie des entités moléculaires en ce point spécifique de la surface d'énergie potentielle.

2. Vers la théorie de l'état de transition



$$k_i = \kappa e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}} \frac{kT}{h}$$

Fig. 1. Energy profile of path of reacting system on many dimensional surface



FIGURE 5 – Aux origines de la théorie de l'état de transition. (a) Henry EYRING (1901-1981), chimiste américain (b) Extrait de la publication de H. EYRING sur *The activated complex and the absolute rate of chemical reactions* en 1935 dans *Chemical Reviews*. (c) Michael POLANYI (1891-1976), chimie britannohongrois, Prix NOBEL 1986.

La théorie de l'état de transition, développée indépendamment par H. EYRING et M. POLANYI en 1935, présentait l'objectif, comme la théorie des collisions, de prédire la constante de vitesse d'un acte moléculaire à partir des données physico-chimiques sur les espèces mises en jeu lors de la réaction [FIGURE 5]. Prenant appui sur l'interprétation d'une réaction chimique à travers la surface d'énergie potentielle qui la caractérise, la théorie de l'état de transition introduit des hypothèses pour décrire finement et en toute généralité un acte élémentaire.

Hypothèses de la théorie de l'état de transition.

- *Hypothèse de quasi-équilibre entre complexe activé et réactifs.* On suppose que les réactifs et le complexe activé sont en pré-équilibre rapide ;
- *Hypothèse de non-retour.* On suppose que toute entité moléculaire arrivée à l'état de transition poursuit le chemin réactionnel sans retour en arrière ;
- *Hypothèse d'équiprobabilité à l'état de transition.* Toute entité moléculaire à l'état de transition présente une équiprobabilité d'évoluer vers les réactifs ou vers les produits ;
- *Hypothèse de séparation des mouvements.* Un mouvement spécifique, mis en jeu au moment du passage de l'état de transition et responsable de la réaction, peut être traité séparément des autres mouvements moléculaires ;
- *Hypothèse du traitement en mécanique classique.* La description de la réaction chimique fait appel au modèle de la mécanique classique, si bien que les effets quantiques sont ignorés.

B. Survol de la mise en place de la théorie de l'état de transition

On considère une réaction bimoléculaire entre deux espèces A et B dans une phase commune φ , non nécessairement gazeuse, qui peuvent évoluer vers un produit P selon l'acte élémentaire



D'après la loi de VAN'T HOFF, la vitesse de la réaction vérifie

$$v \equiv \frac{d[P]}{dt} = k [A] [B] \quad (23)$$

On cherche à déterminer l'expression de la constante de vitesse k dans le cadre de la théorie de l'état de transition, en prenant en compte les différentes hypothèses du modèle.

1. Hypothèse de quasi-équilibre entre complexe activé et réactifs

L'hypothèse de quasi-équilibre présuppose la mise en place d'une pré-équilibre rapide du complexe activé – noté AB^\ddagger – avec les réactifs A et B, si bien qu'on puisse décomposer l'acte élémentaire comme suit



où k^\ddagger désigne la constante de vitesse associée au passage du complexe activé AB^\ddagger au produit P.

En notant K^\ddagger la constante d'équilibre associée à $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$, il vient

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger] c^\circ}{[A][B]} \quad \text{soit encore} \quad [AB^\ddagger] = \frac{K^\ddagger}{c^\circ} [A][B] \quad (25)$$

Aussi, l'hypothèse de quasi-équilibre permet de déterminer la concentration en complexe activé $[AB^\ddagger]$ à tout instant en fonction de concentrations $[A]$ et $[B]$ accessibles à la mesure.

2. Hypothèses de non-retour et d'équiprobabilité d'évolution à l'état de transition

L'hypothèse de non-retour affirme que toute entité moléculaire issue des réactifs (respectivement des produits) et ayant atteint l'état de transition évolue nécessairement vers les produits (respectivement vers les réactifs). De fait, il convient de différencier les complexes activés évoluant dans le sens direct, notés $AB_{(+)}^\ddagger$, des complexes activés évoluant dans le sens inverse, notés quant à eux $AB_{(-)}^\ddagger$. [FIGURE 6]

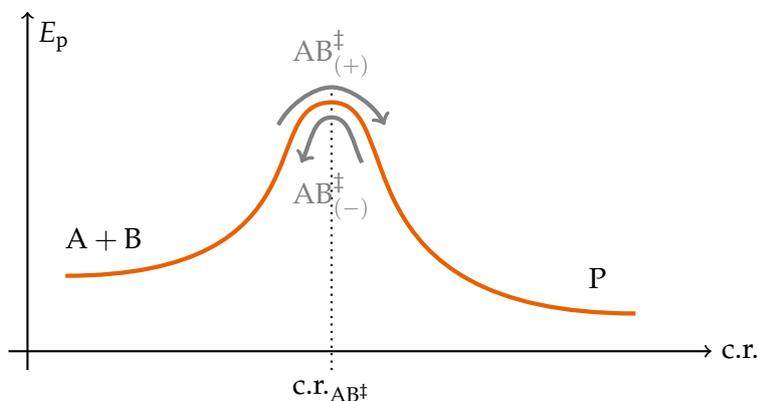


FIGURE 6 – Profil réactionnel de l'acte élémentaire $A + B \rightarrow P$ et hypothèse de non-retour.

En pratique, seuls les complexes activés évoluant dans le sens direct $AB_{(+)}^\ddagger$ contribuent à la formation des produits, si bien que

$$v = k^\ddagger [AB_{(+)}^\ddagger] \quad (26)$$

Or, d'après l'hypothèse d'équiprobabilité d'évolution à l'état de transition, tout complexe activé à l'état de transition présente une équiprobabilité d'évolution vers les réactifs ou vers les produits. De fait, il en découle

$$[AB_{(+)}^\ddagger] = [AB_{(-)}^\ddagger] \quad (27)$$

et, par conservation de la matière, c'est-à-dire $[AB^\ddagger] = [AB_{(+)}^\ddagger] + [AB_{(-)}^\ddagger]$, il vient

$$[AB_{(+)}^\ddagger] = [AB_{(-)}^\ddagger] = \frac{[AB^\ddagger]}{2} \quad (28)$$

On en déduit

$$v = k [A] [B] = k^\ddagger [AB_{(+)}^\ddagger] = \frac{k^\ddagger K^\ddagger}{2 c^\circ} [A] [B] \quad \text{soit, par identification,} \quad k = \frac{k^\ddagger K^\ddagger}{2 c^\circ} \quad (29)$$

À ce stade, il reste donc à expliciter la constante de vitesse k^\ddagger et la constante d'équilibre K^\ddagger .

3. Hypothèse de la séparation des mouvements

Au cours d'un acte élémentaire, l'énergie nécessaire pour franchir la barrière d'activation correspond à un nombre limité de rupture ou de formation de liaison – un ou deux tout au plus – sans pour autant que les autres mouvements des entités qui réagissent ne soient impactés. Aussi, parmi l'ensemble des degrés de liberté du système (vibrations, rotations et translations), se distingue nécessairement un mouvement particulier – généralement un mouvement de vibration – qui permet de décrire les transformations de l'acte élémentaire le long de la coordonnée réactionnelle. En pratique, ce mouvement particulier correspond au mode de vibration associé à la (les) liaison(s) en cours de rupture et/ou de formation au cours de l'acte élémentaire. On parle donc d'hypothèse de séparation des mouvements dans le sens où le mouvement responsable de la réaction va être traité indépendamment.

Élucidation de la constante de vitesse k^\ddagger . Étudier le mouvement particulier responsable de la réaction va entre autres permettre de déterminer le temps caractéristique de passage à l'état de transition : en effet, si l'on considère le mouvement particulier de vibration responsable de la réaction dont la fréquence caractéristique est notée ν , la période τ du mouvement de vibration vérifie donc $\tau = 1/\nu$. Ce temps caractéristique τ correspond donc à un aller-retour le long de la coordonnée réactionnelle autour de la position de l'état de transition. De fait, le temps de passage à l'état de transition dans le sens direct correspond à la demi-période $\tau/2$. On en déduit donc la vitesse de la réaction v , à partir de la concentration en complexe activé $[AB_{(+)}^\ddagger]$ évoluant en sens direct et du temps de passage $\tau/2$,

$$v = \frac{[AB_{(+)}^\ddagger]}{\tau/2} = 2 \frac{[AB_{(+)}^\ddagger]}{\tau} = 2\nu [AB_{(+)}^\ddagger] \quad (30)$$

Or, $v = k^\ddagger [AB_{(+)}^\ddagger]$. Par identification, il vient $k^\ddagger = 2\nu$, si bien que

$$k = \frac{k^\ddagger K^\ddagger}{2c^\circ} = \frac{2\nu K^\ddagger}{2c^\circ} = \frac{\nu K^\ddagger}{c^\circ} \quad (31)$$

Il ne reste donc qu'à expliciter désormais la constante d'équilibre K^\ddagger en fonction de paramètres pertinents de la transformation.

Élucidation de la constante d'équilibre K^\ddagger . Pour pouvoir corrélérer la constante d'équilibre K^\ddagger aux caractéristiques de l'acte élémentaire, H. EYRING et M. POLANYI ont fait appel aux développements de la thermodynamique statistique, dont nous ne ferons qu'aborder modestement les résultats.

Remarque. Aucune connaissance spécifique en physique statistique n'est nécessaire pour aborder la résolution qui suit.

Un des résultats fondamentaux de la thermodynamique permet d'expliciter la constante d'équilibre K^\ddagger associée à l'équilibre $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$

$$K^\ddagger = \mathcal{N}_A \frac{Z_{AB^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right) \quad (32)$$

où $\Delta_r E_0 = E_{m,AB^\ddagger} - E_{m,A} - E_{m,B}$, c'est-à-dire la différence d'énergie molaire entre AB^\ddagger et $A + B$. Z_i , quant à elle, désigne la fonction de partition de l'espèce i .

Sans aucune recherche d'exhaustivité, la fonction de partition Z_i d'une espèce i est une grandeur clé en thermodynamique statistique, qui tire son origine de la description microscopique d'un grand nombre d'entités de i . De la fonction de partition Z_i , on peut accéder à toutes les grandeurs macroscopiques caractéristiques du système, telles que l'énergie moyenne ou l'entropie par exemple. En pratique, la fonction de partition décrit donc la distribution de toutes les contributions énergétiques à l'énergie interne U pour un système à l'équilibre thermodynamique à la température T . Aussi, pour une espèce polyatomique i , en prenant en compte toutes les formes d'énergie interne – énergies électronique, vibrationnelle, rotationnelle, translationnelle – supposées indépendantes, on peut décomposer la fonction de partition Z_i en

$$Z_i = z_{i,\text{élec}} z_{i,\text{vibr}} z_{i,\text{rot}} z_{i,\text{trans}} \quad (33)$$

où $z_{i,\text{élec}}$, $z_{i,\text{vibr}}$, $z_{i,\text{rot}}$ et $z_{i,\text{trans}}$ désignent respectivement les fonctions de partition électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle.

À titre illustratif, la fonction de partition $z_{i,\text{vibr}}$ d'une vibration de fréquence ν est donnée par

$$z_{i,\text{vibr}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \quad (34)$$

Il existe de même, pour les autres fonctions de partition, des expressions explicites que nous n'aborderons pas dans le cadre du présent document.

Compte tenu de l'hypothèse de séparation des mouvements, qui explicite le mouvement particulier de vibration impliqué dans la réaction, et de la décomposition de la fonction de partition Z_{AB^\ddagger} , il vient

$$Z_{AB^\ddagger} = z_{AB^\ddagger, \text{vibr. part.}} Z'_{AB^\ddagger} \quad (35)$$

où $z_{AB^\ddagger, \text{vibr. part.}}$ désigne la fonction de partition du mouvement de vibration particulier et où Z'_{AB^\ddagger} prend en compte toutes les contributions à l'énergie interne du complexe activé AB^\ddagger hormis le mouvement de vibration particulier.

Or, comme le mouvement de vibration particulier est associé à une rupture et/ou à la création de liaison(s), le fréquence caractéristique ν est nécessairement bien plus faible que les fréquences caractéristiques des vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge. En supposant donc légitimement $h\nu \ll k_B T$, on en déduit

$$z_{i, \text{vibr. part.}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \quad (36)$$

soit encore

$$Z_{AB^\ddagger} = \frac{k_B T}{h\nu} Z'_{AB^\ddagger} \quad (37)$$

En revenant à l'expression de la constante d'équilibre K^\ddagger , il vient

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h\nu} \mathcal{N}_A \frac{Z'_{AB^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h\nu} K'^\ddagger \quad (38)$$

$$\text{en posant } K'^\ddagger = \mathcal{N}_A \frac{Z'_{AB^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{\Delta_r E_0}{RT}\right) \quad (39)$$

où K'^\ddagger est une constante d'équilibre modifiée, qui intègre toutes les contributions énergétiques à l'exception du mouvement spécifique.

Du point de vue de la constante de vitesse k ,

$$k = \frac{\nu K^\ddagger}{c^\circ} = \frac{\mathcal{N}}{c^\circ} \frac{k_B T}{h\nu} K'^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{K'^\ddagger}{c^\circ} \quad (40)$$

En appliquant les résultats de la thermodynamique statistique aux réactions les plus élémentaires², la théorie de l'état de transition s'est illustrée comme remarquablement efficace en termes de prédictions ou de corrélations avec les résultats expérimentaux, notamment en ce qui concerne le facteur de fréquence [TABLEAU 2].

Réaction	$\log \mathcal{A}_{\text{exp}}$	$\log \mathcal{A}_{\text{état trans.}}$
$\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	10,7	10,9
$\text{H} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$	10,0	10,3
$\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$	10,1	9,8
$2 \text{NOCl} \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{Cl}_2$	10,0	8,6
$2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$	9,3	9,7

TABLE 2 – Confrontation des résultats expérimentaux et de la prédiction du facteur de fréquence \mathcal{A} dans le cadre de la théorie de l'état de transition. \mathcal{A} est exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Données issues de M. R. WRIGHT, *An Introduction to Chemical Kinetics*, 2004, Wiley.

Les prédictions présentent une fidélité plus accrue avec l'expérience que dans le cas de la théorie des collisions du fait de la prise en compte de la structure interne et des comportements vibrationnels et rotationnels des réactifs et du complexe activé, qui n'entrent pas en jeu dans la théorie des collisions.

2. L'application de la thermodynamique statique à ces réactions dépassent largement le cadre du présent document.

4. Approche thermodynamique de la théorie de l'état de transition.

Si la pseudo-constante K^\ddagger ne permet plus, contrairement à K^\ddagger , de corrélérer les concentrations $[AB^\ddagger]$, $[A]$ et $[B]$, elle peut être assimilée à une constante d'équilibre à laquelle on associe une enthalpie libre standard de réaction, appelée *enthalpie libre standard d'activation* et notée $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$, vérifiant

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) \quad (41)$$

si bien que

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) c^{\circ-1} \quad (42)$$

En introduisant l'enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ et l'entropie standard d'activation $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$ qui vérifient $\Delta_r G^{\circ\ddagger} = \Delta_r H^{\circ\ddagger} - T\Delta_r S^{\circ\ddagger}$, il vient

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT}\right) c^{\circ-1} \quad (43)$$

Le sens physique des paramètres thermodynamiques introduits sera abordé plus loin.

5. Bilan d'étape

Résultats de la théorie de l'état de transition.

La constante de vitesse k d'un acte élémentaire en solution dans le cadre de la théorie de l'état de transition suit la relation d'EYRING-POLANYI

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}\right) (c^\circ)^{\Delta_r n^\ddagger} \quad (44)$$

$$\text{soit encore} \quad k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT}\right) (c^\circ)^{\Delta_r n^\ddagger} \quad (45)$$

où $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$, $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ et $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$ désignent respectivement l'enthalpie libre standard d'activation, l'enthalpie standard d'activation et l'entropie standard d'activation, qui vérifient $\Delta_r G^{\circ\ddagger} = \Delta_r H^{\circ\ddagger} - T\Delta_r S^{\circ\ddagger}$. $\Delta_r n^\ddagger$ correspond à la différence des coefficients stœchiométriques pour la « réaction » de formation du complexe activé.

Corrélation avec la loi d'ARRHÉNIUS.

Pour dresser un parallèle avec la loi d'ARRHÉNIUS, il convient de déterminer $\frac{d \ln k}{dT}$ dans le cadre de la théorie des collisions. Pour une réaction bimoléculaire, d'après la relation de VAN'T HOFF,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln\left(\frac{k_B T}{h} \frac{K^\ddagger}{c^\circ}\right)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^\ddagger}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT^2} \quad (46)$$

Par comparaison avec la loi d'ARRHÉNIUS sous forme dérivée, il vient

$$E_a = \Delta_r H^{\circ\ddagger} + RT \quad (47)$$

Ce résultat traduit le fait qu'énergie molaire d'activation E_a et enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ concordent quasi parfaitement à un facteur $RT \sim 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $T = 298 \text{ K}$, dont l'ordre de grandeur est comparable aux incertitudes sur la détermination expérimentale de E_a et de $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$.

Un parallèle peut être également dressé avec la forme intégrale de la loi d'ARRHÉNIUS. En considérant $E_a \approx \Delta_r H^{\circ\ddagger}$,

$$\mathcal{A}_{\text{état trans.}} = \frac{k_B T}{h c^\circ} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}\right) \quad (48)$$

Aussi la détermination du facteur de fréquence repose sur la détermination préalable de l'entropie standard d'activation $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$.

C. Détermination et interprétation des paramètres cinétiques

1. Détermination des paramètres cinétiques $\Delta_r H^{\circ\dagger}$ et $\Delta_r S^{\circ\dagger}$.

L'accès aux paramètres cinétiques que sont l'enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\dagger}$ et l'entropie standard d'activation $\Delta_r S^{\circ\dagger}$ découle de l'étude en température de la constante de vitesse k . Aussi, d'après la relation d'EYRING-POLANYI,

$$\ln \left(\frac{k h}{k_B T (c^\circ)^{\Delta_r n^\ddagger}} \right) = -\frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R} = a \frac{1}{T} + b \quad (49)$$

$$\text{avec } a = -\frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{R} \quad \text{et} \quad b = \frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R} \quad (50)$$

Le tracé de $\ln \left(\frac{k h}{k_B T (c^\circ)^{\Delta_r n^\ddagger}} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permet donc de remonter à $\Delta_r H^{\circ\dagger}$ et $\Delta_r S^{\circ\dagger}$.

EXEMPLE. Détermination des paramètres d'EYRING-POLANYI pour une réaction en phase gazeuse

Les premières validations expérimentales de la théorie de l'état de transition se sont appuyées sur l'étude de la transformation d'échange d'isotopes en phase gazeuse



pour laquelle la relation d'EYRING-POLANYI prend une forme légèrement différente du fait que la réaction ait lieu en phase gazeuse

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\circ} \exp \left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta_r H^{\circ\dagger}}{RT} \right) \quad (52)$$

À partir des données cinétiques, les tracés d'ARRHÉNIUS et d'EYRING-POLANYI données en FIGURE 7 ont permis d'extraire les paramètres cinétiques rassemblés dans le TABLEAU 3.

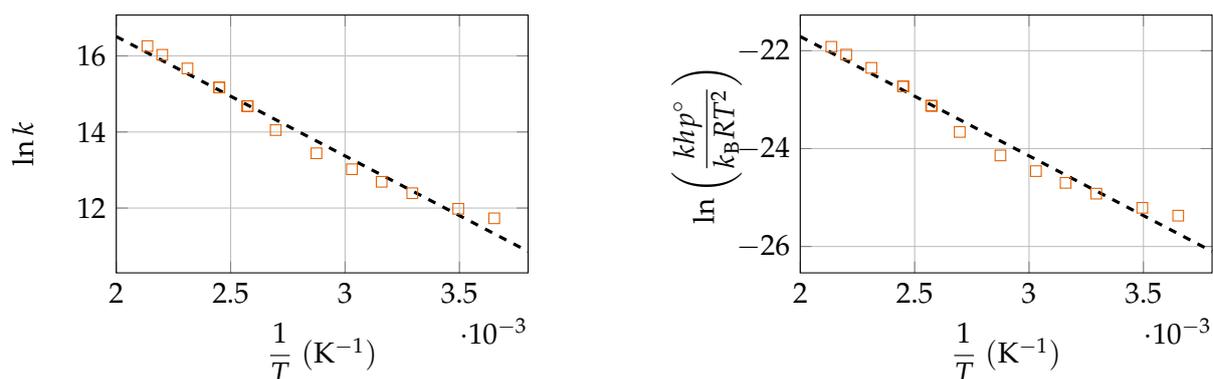


FIGURE 7 – Tracés d'ARRHÉNIUS (à gauche) et d'EYRING-POLANYI (à droite) avec leur modélisation respectives pour la réaction $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$. Données extraites de *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 3344.

Paramètres d'ARRHÉNIUS		Paramètres d'EYRING-POLANYI	
E_a ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	\mathcal{A}	$\Delta_r H^{\circ\dagger}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta_r S^{\circ\dagger}$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
26,1	$8 \cdot 10^9$	20,2	-140

TABLE 3 – Paramètres d'ARRHÉNIUS et d'EYRING-POLANYI issus des données cinétiques de la réaction $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$. Données extraites de *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 3344.

Expérimentalement, on vérifie bien la validité de la relation d'EYRING-POLANYI à travers la réponse linéaire observée. Qui plus est, la théorie de l'état de transition permet de remonter au facteur de fréquence d'ARRHÉNIUS : en effet,

$$\mathcal{A}_{\text{état trans.}} = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\circ} \exp\left(\frac{\Delta_r S^{\circ\dagger}}{R}\right) \quad \text{avec} \quad 5 \cdot 10^9 < \mathcal{A}_{\text{état trans.}} < 13 \cdot 10^9 \quad (53)$$

2. Paramètres thermodynamiques et cinétiques et diagrammes d'enthalpie libre

L'approche thermodynamique de la théorie de l'état de transition permet d'en donner une interprétation en termes de *diagrammes macroscopiques en enthalpie libre*. Au sein des diagrammes d'enthalpie libre, sont représentés une succession d'états macroscopiques auxquels on associe une enthalpie libre molaire standard G_m° . S'agissant d'une description macroscopique, les diagrammes ne présentent pas de dépendance en abscisse envers une coordonnée de réaction comme dans le cas des diagrammes microscopiques en énergie potentielle. En particulier, pour un acte élémentaire, les états décrits correspondent aux réactifs $A + B$, au complexe activé AB^\ddagger et aux produits P [FIGURE 8].

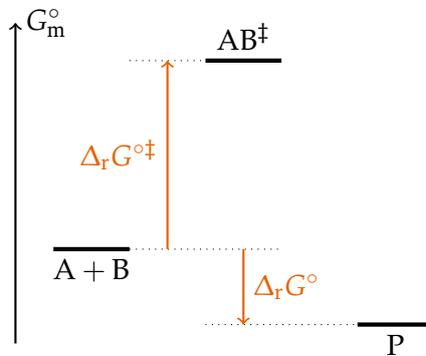


FIGURE 8 – Diagramme d'enthalpie libre pour un acte élémentaire $A + B \longrightarrow P$.

Un tel diagramme permet ainsi de faire apparaître sur une même représentation à la fois les paramètres thermodynamiques de la réaction, tels que l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ (reliée à la constante d'équilibre K°) entre les réactifs et les produits, et les paramètres cinétiques, à l'image de l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\dagger}$ (reliée à la constante de vitesse k) entre les réactifs et le complexe activé.

Remarque. Les diagrammes d'enthalpie libres peuvent être généralisés à des réactions complexes mettant en jeu plusieurs états de transition, par analogie avec les diagrammes d'énergie potentielle, où apparaissent donc des intermédiaires réactionnels.

Exercice C. Principe de CURTIN-HAMMETT

À ce stade, si on peut aisément accéder à l'enthalpie standard d'activation et à l'entropie standard d'activation d'une réaction, comme on le fera pour l'énergie molaire d'activation pour la loi d'ARRHÉNIUS, on peut néanmoins s'interroger sur l'apport et la signification de ces grandeurs.

3. Interprétation des paramètres thermodynamiques

Contrairement à la loi d'ARRHÉNIUS, la théorie de l'état de transition permet une analyse plus fine de l'état de transition à travers une séparation entre un terme enthalpique et un terme entropique, dont on se propose d'étudier la signification à travers quelques exemples.

Enthalpie standard d'activation. Des enthalpies standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\dagger}$ de quelques réactions sont rassemblées dans le TABLEAU 4.

Réaction	$\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ (kJ · mol ⁻¹)
(A) $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3$	≈ 0
(B) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$	360
(C) $\text{H}_2 + \text{D} \longrightarrow \text{HD} + \text{H}$	20

TABLE 4 – Enthalpies standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ de quelques réactions élémentaires. Données issues de B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, F. LAHITÈTE, *Chimie PC-PC* Tout-en-un*, 2017, 3ème édition, J'intègre, Dunod

L'enthalpie standard d'activation $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ prend en compte, en première approximation, la rupture et la formation des liaisons mises en jeu entre les réactifs et le complexe activé.

EXEMPLES. Interprétation d'enthalpies standard d'activation

Étude des réactions (A) et (B). Pour la réaction (A), l'enthalpie standard d'activation est très faible ce qui suggère une proximité énergétique entre l'état de transition et les réactifs radicalaires de départ : la formation de la liaison C-C n'est pas très avancée à l'état de transition.

Pour la réaction (B), qui n'est autre que la réaction (A) en sens inverse, l'enthalpie standard d'activation est très élevée et est comparable à l'enthalpie de dissociation de la liaison C – C, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{C} - \text{C}) = 368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui laisse à penser que la liaison C – C est quasiment rompue à l'état de transition.

Le diagramme d'enthalpie libre molaire standard des réactions (A) et (B), généralisable à toute réaction monomoléculaire qui met en jeu la rupture d'une liaison, est donné en FIGURE 9. En particulier, le terme enthalpique prédomine largement devant le terme entropique dans l'enthalpie libre standard d'activation pour les réactions monomoléculaires.

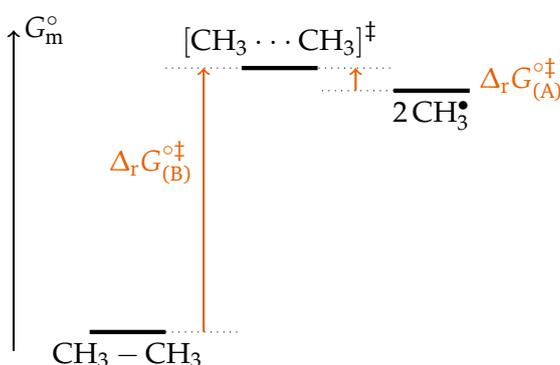


FIGURE 9 – Diagramme d'enthalpie libre molaire standard de la rupture homolytique de l'éthane.

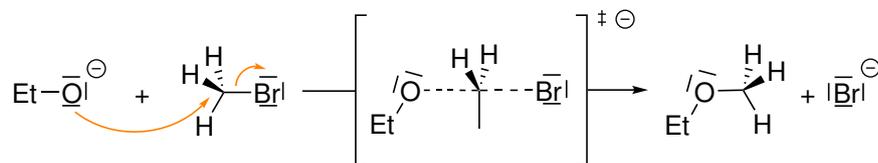
Étude de la réaction (C). Pour la réaction (C), l'enthalpie standard de réaction est positive et faible par rapport à l'enthalpie de dissociation de la liaison H – H ou H – D, $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H} - \text{H}) = 436,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_{\text{diss}} H^\circ(\text{H} - \text{D}) = 439,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Une si faible enthalpie standard d'activation suggère donc qu'à l'état de transition, la rupture de la liaison H – H est quasiment compensée par la formation de la liaison H – D au cours d'un mécanisme synchrone.

Entropie standard d'activation.

L'entropie standard d'activation $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$ renseigne sur l'évolution de l'organisation du système en réaction dans son ensemble, y compris les molécules de solvant, lors du passage des réactifs au complexe activé.

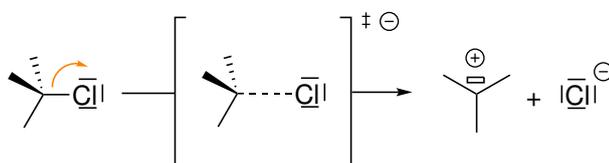
EXEMPLES. Interprétation d'entropies standard d'activation. Données issues de J. LALANDE, M. LE MEUR, *Chimie organique. Cours avec exercices résolus. Spé PC, 1997*, Série Le Hir, Masson et de B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, F. LAHITÈTE, *Chimie PC-PC* Tout-en-un, 2017*, 3ème édition, J'intègre, Dunod

Réaction entre le bromoéthane et l'éthanolate de sodium d'entropie standard d'activation $\Delta_r S^\ddagger = -26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



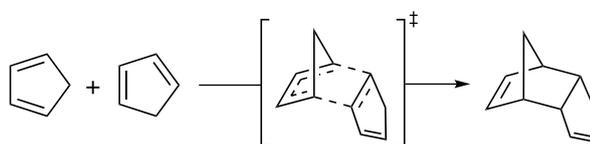
Un mécanisme S_N2 assure un état de transition contraint, avec une diminution du nombre de degrés de liberté du système, justifiant une diminution du désordre spatial.

Réaction d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane en solution dans la propanone, d'entropie standard d'activation $\Delta_r S^\ddagger = 42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



Le mécanisme d'hydrolyse est de nature S_N1 avec une étape cinétiquement déterminante, qui gouverne la cinétique de la réaction, associée au départ du groupement chlore. La rupture de la liaison C – Cl au sein du complexe activé se traduit par une augmentation du désordre spatial.

Dimérisation du cyclopentadiène par réaction de DIELS-ALDER d'entropie standard d'activation $\Delta_r S^\ddagger = -142 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à $T = 323 \text{ K}$



Dans ce cas, l'entropie standard d'activation est très proche de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ = -125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui traduit une forte proximité en termes de réorganisation structurelle du système entre le complexe activé et le produit, tous deux issus des réactifs. Ce raisonnement ainsi d'accéder à la structure du complexe activé, nécessairement proche du produit.

Remarque. Dans certains cas, notamment lorsque des espèces ioniques sont mises en jeu, la réorganisation des molécules de solvant entre le complexe activé et les réactifs peut être à l'origine d'une augmentation de l'entropie du système, malgré un caractère plus contraint des espèces moléculaires réactives.

Exercice D. Du mécanisme réactionnel à la structure du complexe activé

4. Parallèle avec le postulat de HAMMOND.

Le postulat de HAMMOND permet par ailleurs d'appréhender les valeurs des grandeurs thermodynamiques standard d'activation. Pour rappel, le postulat de HAMMOND s'énonce comme suit

Postulat de HAMMOND. Deux états successifs au cours d'un processus réactionnel qui possèdent des énergies proches ne requièrent qu'une faible réorganisation de structure pour passer de l'un à l'autre.

Aussi, en considérant les cas limites de réactions fortement exothermiques ou endothermiques, c'est-à-dire respectivement à état de transition précoce ou tardif, on en déduit les diagrammes d'enthalpie libre molaire donnés en **FIGURE 10**.

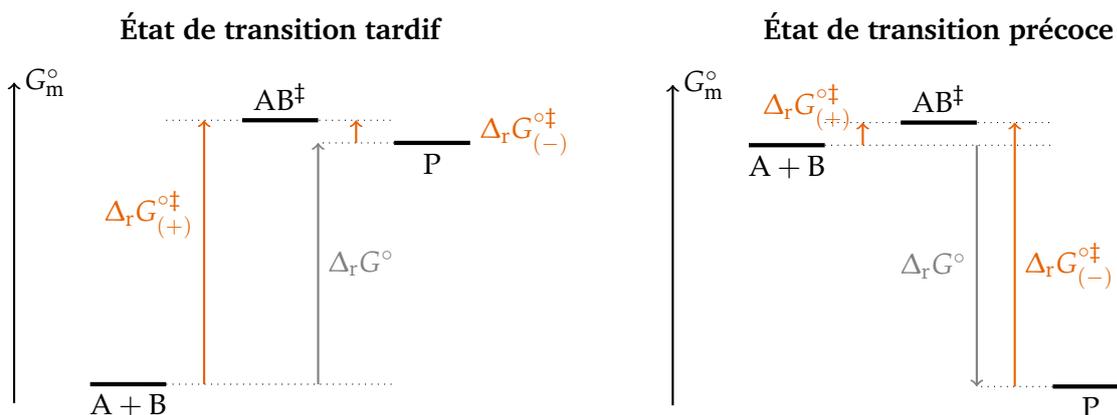


FIGURE 10 – Diagrammes d'enthalpie libre molaire standard schématiques pour une réaction élémentaire avec état de transition tardif ou précoce.

À titre illustratif, la rupture homolytique de l'éthane correspond à une réaction mettant en jeu un état de transition tardif, dans la mesure où $\Delta_r G^{\circ\dagger} \approx \Delta_r G^{\circ}$, puisque $\Delta_r H^{\circ\dagger} \approx \Delta_r H^{\circ}$ et $T\Delta_r S^{\circ\dagger} \ll \Delta_r H^{\circ\dagger}$ tout comme $T\Delta_r S^{\circ} \ll \Delta_r H^{\circ}$. Le raisonnement réciproque reste bien évidemment valable : une proximité entre les enthalpies libres standard de réaction et d'activation dans le sens direct permet de s'assurer de l'existence d'un état de transition tardif.

Points d'attention de l'agrégation.

- L'application de la théorie de l'état de transition dans la littérature laisse place à une grande diversité d'écritures pour les grandeurs standard d'activation. L'IUPAC suggère néanmoins l'écriture $\Delta_r X^{\circ\dagger}$.
- La théorie de l'état de transition est abordée en classe préparatoire PC-PC* à partir de la rentrée 2022. Ce qui suit est extrait du programme en question.

[...] En première année, la relation d'Arrhenius a permis de modéliser, au niveau macroscopique, l'évolution de la constante de vitesse d'une réaction chimique avec la température et a introduit la notion d'énergie d'activation qui suggère qu'un système doit surmonter une barrière énergétique pour réagir ; cette modélisation empirique n'a nécessité aucune connaissance microscopique sur l'évolution du système et sur le mécanisme réactionnel. La théorie du complexe activé (état de transition) repose sur un modèle microscopique (dont les hypothèses ne sont pas abordées) et permet de relier les propriétés d'un système réactif à la constante de vitesse de réaction à travers la relation d'Eyring (non démontrée) dont l'expression est analogue à celle de la relation d'Arrhenius. La constante de vitesse est ainsi reliée aux enthalpie et entropie standard d'activation, définies en considérant les différences de ces grandeurs entre état de transition et état réactif.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie libre standard d'activation, enthalpie standard d'activation, entropie standard d'activation	Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie. Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition. Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

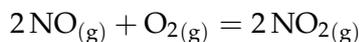
- L'approche thermodynamique de la théorie de l'état de transition consiste à faire le lien entre la pseudo-constante d'équilibre K'^{\ddagger} et une enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G^{\circ\ddagger}$. Ce raisonnement est en partie erroné dans la mesure où l'étude en thermodynamique statistique de la théorie de l'état de transition se fait dans l'ensemble canonique. Or, dans l'ensemble canonique, les systèmes étudiés évoluent à température T et volume V fixés, ce que fait de l'énergie libre F – et non l'enthalpie libre G – le potentiel thermodynamique pertinent. Aussi, il aurait été préférable de définir une énergie libre standard d'activation $\Delta_r F^{\circ\ddagger}$ vérifiant $K'^{\ddagger} = \exp\left(-\frac{\Delta_r F^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$.

3. Applications des théories de la réaction chimique

A. Une énergie d'activation négative ...

adapté du concours d'entrée des Écoles Normales Supérieures

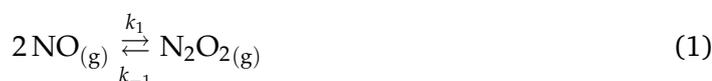
Le monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ fait partie des sous-produits de combustion des moteurs à explosion. Afin d'en réduire la libération en sortie de pot d'échappement, on étudie entre autres la réaction d'oxydation du monoxyde d'azote $\text{NO}_{(g)}$ par le dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ de l'air en dioxyde d'azote $\text{NO}_{2(g)}$ selon



Expérimentalement, quand des volumes égaux de $\text{NO}_{(g)}$ et d'air sont mélangés à la pression atmosphérique, la production de $\text{NO}_{2(g)}$ est rapide. Cependant, quand $\text{NO}_{(g)}$ sort du pot d'échappement à des concentrations massiques de l'ordre de quelques ppm, il réagit très lentement avec l'air.

1. Que suggère cette observation en termes de loi de vitesse et de mécanisme probable ?

Le mécanisme supposé de l'oxydation du monoxyde d'azote est donné ci-après :



On admet que l'équilibre (1) est rapidement établi.

2. Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation de $\text{N}_2\text{O}_{2(g)}$ à partir de $\text{NO}_{(g)}$, sachant que la structure de N_2O_2 met en jeu une liaison simple N – N.
3. Déterminer la vitesse d'apparition de $\text{NO}_{2(g)}$ en fonction des concentrations en $[\text{NO}]$ et $[\text{O}_2]$ et des constantes de vitesse k_1 , k_{-1} et k_2 . Cette loi est-elle compatible avec les prévisions de la question 1 ?
4. La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser l'ordre global, les ordres partiels par rapport aux réactifs ainsi que l'expression de la constante de vitesse globale k .

Une étude en température de la réaction a permis de déterminer l'évolution de la constante de vitesse globale k dans une gamme de température allant de 150 K à 230 K [TABLEAU 5].

T (K)	150	180	210	230
k ($\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$1,41 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^3$	$2,53 \cdot 10^2$	$1,05 \cdot 10^2$

TABLE 5 – Dépendance en température de la constante de vitesse globale k

5. Commenter l'évolution de la constante de vitesse globale k avec la température. Déterminer l'énergie molaire d'activation globale E_a de la réaction.
6. Comment peut-on justifier le signe de l'énergie molaire d'activation E_a ? Ce signe aura-t-il pu être compatible avec l'hypothèse d'un acte élémentaire ?

B. Des ajustements à la théorie des collisions

adapté de *Chimie physique*, P. ATKINS & J. DE PAULA

Fondements de la théorie des collisions. On considère un acte élémentaire bimoléculaire entre deux espèces gazeuses $\text{A}_{(g)}$ et $\text{B}_{(g)}$. Dans le cadre de la théorie des collisions, l'expression de la constante de vitesse k s'exprime selon

$$k = P \mathcal{N}_A \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8 \pi k_B T}{\mu_{AB}}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

avec \mathcal{N}_A , k_B , R et T respectivement la constante d'AVOGADRO, la constante de BOLTZMANN, la constante des gaz parfaits et la température. $\sigma_{AB} = \pi d^2$ avec $d = r_A + r_B$ et $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ désignent, quant à elles, la section efficace moléculaire et la masse réduite du système A-B.

1. Décrire succinctement l'approche mise en jeu dans le modèle de la théorie des collisions.
2. Préciser la signification des paramètres E_a et P . Expliquer en quoi l'introduction du paramètre P réduit la force de la théorie des collisions.

Application de la théorie des collisions. On étudie la transformation en phase gazeuse entre le dibrome $\text{Br}_{2(g)}$ et le potassium $\text{K}_{(g)}$ selon



Expérimentalement, des mesures cinétiques ont permis de déterminer le facteur de fréquence associé à cette réaction, $\mathcal{A}_{\text{exp}} = 1,0 \cdot 10^{12} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. Estimer le facteur de fréquence à $T = 298 \text{ K}$ dans le cadre de la théorie des collisions, sachant que $r_{\text{Br}_2} + r_{\text{K}} = 400 \text{ pm}$.
4. Déterminer le facteur P . Commenter. En quoi ce résultat est-il surprenant ?

Des études plus poussées ont permis de mettre en évidence que la transformation considérée sur un mécanisme dit du harpon. Lorsque l'atome de potassium K s'approche suffisamment de la molécule de dibrome Br_2 , sans pour autant entrer en collision, un électron – ie le *harpon* – est transféré au dibrome Br_2 . Aussi, au lieu de deux entités neutres, on a maintenant deux ions, si bien qu'une interaction électrostatique se met en place entre les deux entités. Les ions se déplacent désormais de concert du fait du *harponnement* et la réaction peut alors avoir lieu. Le *harpon* permet ainsi formellement d'élargir la section efficace réactive.

5. Expliquer en quoi le mécanisme du harpon permet-il d'appréhender la comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle des collisions.

Vers un modèle pour le paramètre P . Dans le cadre du mécanisme du harpon, les auteurs ont développé un modèle permettant d'accéder au paramètre P en décrivant finement le processus



à partir de l'énergie d'ionisation I de K , de l'affinité électronique AE de Br_2 et de l'interaction électrostatique entre les deux ions distant de r , $E_{\text{el}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

6. Montrer que, pour une distance critique r^* à partir de laquelle le transfert électronique a lieu,

$$I - AE = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^*} \quad (4)$$

7. En introduisant la section efficace de réaction $\sigma^* = \pi r^{*2}$, montrer que la paramètre P peut s'écrire

$$P = \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon (r_{\text{Br}_2} + r_{\text{K}}) (I - AE)} \right]^2 \quad (5)$$

8. Conclure quant à la validité du modèle développé pour estimer le paramètre P .

Données.

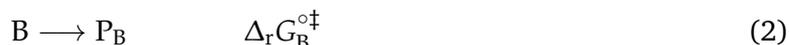
- Constantes physico-chimiques fondamentales. $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2$;
- Masses molaires. $M(\text{K}) = 39,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Énergie d'ionisation de K associée à $\text{K}_{(g)} = \text{K}^+(g) + e^-$, $I = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Affinité électronique de Br_2 associée à $\text{Br}_{2(g)} = \text{Br}_2^-(g) + e^-$, $AE = 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C. Principe de CURTIN-HAMMETT

inspiré d'un sujet d'examen de licence 3 des Sciences de la Matière de l'ENS de Lyon

Fondamentaux. On cherche à expliquer la formation préférentielle de certains produits en synthèse organique. A et B sont deux conformères en équilibre qui réagissent pour former deux produits différents P_A et P_B respectivement via les complexes activés A^\ddagger et B^\ddagger .

Le système évolue à température T et volume V fixés. On note respectivement $\Delta_r G_A^{\circ\dagger}$ et $\Delta_r G_B^{\circ\dagger}$ les enthalpies libres standard d'activation des réactions



Chaque processus élémentaire est unimoléculaire. L'équilibre conformationnel $A \rightleftharpoons B$, mettant en jeu un complexe activé E^\ddagger , est caractérisé par une constante d'équilibre K_E° , une enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_E^\circ$ et une enthalpie libre standard d'activation $\Delta_r G_E^{\circ\dagger}$, supposée faible devant $\Delta_r G_A^{\circ\dagger}$ et $\Delta_r G_B^{\circ\dagger}$.

1. Représenter le diagramme d'enthalpie libre du système, en faisant apparaître les états A, B, P_A , P_B , A^\ddagger , B^\ddagger et E^\ddagger ainsi que les grandeurs thermodynamiques et cinétiques pertinentes.

On suppose que la formation des produits est sous contrôle cinétique.

2. Exprimer le rapport des concentrations des produits P_A et P_B , c'est-à-dire $\frac{[P_A]}{[P_B]}$, en fonction des enthalpies libres standard d'activation $\Delta_r G_A^{\circ\dagger}$ et $\Delta_r G_B^{\circ\dagger}$ et du rapport des concentrations en A et B, c'est-à-dire $\frac{[A]}{[B]}$.
3. Justifier que le rapport des concentrations en A et B est constamment égale à $\frac{1}{K_E^\circ}$.
4. Montrer que le rapport $\frac{[P_A]}{[P_B]}$ est lié à l'écart d'enthalpie libre molaire $G_{m,A}^{\circ\dagger} - G_{m,B}^{\circ\dagger}$ entre A^\ddagger et B^\ddagger . Vérifier que ce rapport ne dépend pas de l'équilibre conformationnel.
5. Proposer un exemple de réaction en chimie organique à laquelle le principe de CURTIN-HAMMETT pourrait s'appliquer.

Application. On s'intéresse à la réaction d'hydrogénation catalytique d'un dérivé éthylénique, le méthyl-(Z)- α -acétamidocinnamate, par un complexe chiral de ruthénium [FIGURE 11].

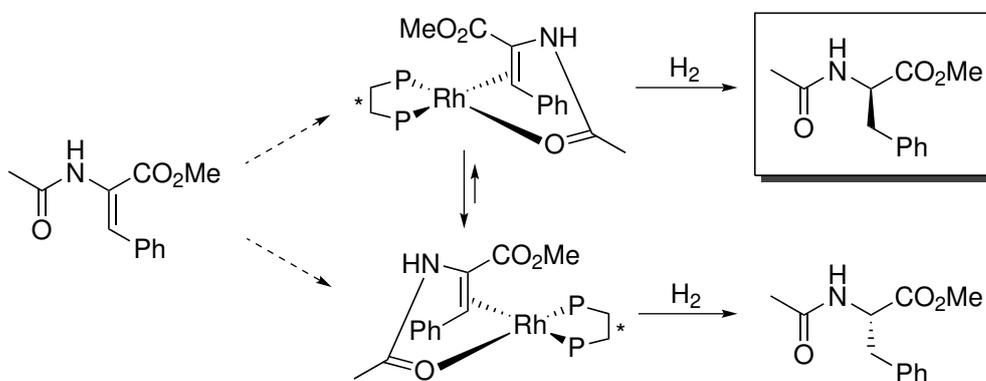


FIGURE 11 – Réaction d'hydrogénation catalytique du méthyl-(Z)- α -acétamidocinnamate par un complexe chiral de ruthénium. Le produit majoritaire est encadré. Résultats issus de C. LANDIS, J. HALPERN, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 1746-1754

On donne $K_E^\circ = 10,63$, la constante d'équilibre entre les deux conformères pour le complexe à $T = 298 \text{ K}$. La différence d'enthalpie libre standard d'activation entre les deux voies vaut $\Delta\Delta_r G^{\circ\dagger} = 10,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déterminer l'excès énantiométrique ee_{max} maximal atteignable dans le cadre du principe de CURTIN-HAMMET. Commenter.
- En pratique, l'excès énantiométrique mesuré est plus faible. Comment peut-on expliquer ce constat? Proposer en conséquence une nouvelle évaluation de l'excès énantiométrique maximal ee'_{max} .

D. Du mécanisme réactionnel à la structure du complexe activé

adapté des 54th Lithuanian National Chemistry Olympiads 2016

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de MICHAEL entre le β -nitrostyrène N et la pipéridine P, en s'appuyant sur le mécanisme supposé donné en **FIGURE 12**. Une étude cinétique approfondie de la transformation a permis de mettre en évidence une loi de vitesse

$$v = k [\text{N}] [\text{P}]^2 \quad (1)$$

où k désigne la constante globale de vitesse et où $[\text{N}]$ et $[\text{P}]$ désignent respectivement les concentrations en β -nitrobenzène et en pipéridine.

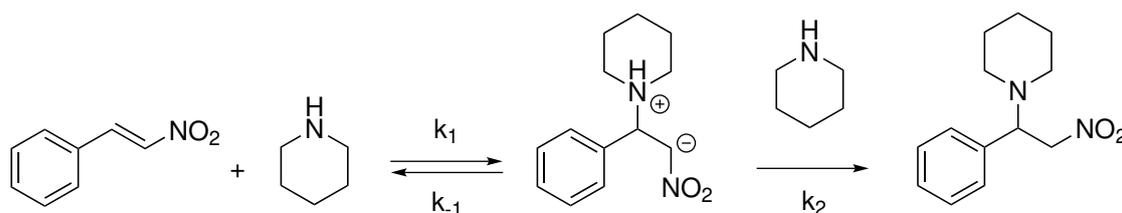


FIGURE 12 – Mécanisme supposé de la réaction entre le β -nitrostyrène et la pipéridine. Chaque étape correspond à un acte élémentaire, auquel est associé respectivement les constantes cinétiques k_1 , k_{-1} d'une part et k_2 d'autre part. La première étape est un équilibre. La seconde est cinétiquement déterminante au sein de laquelle la pipéridine joue un rôle de catalyseur.

- Proposer une méthode expérimentale permettant de déterminer la constante de vitesse k , en s'appuyant sur une cinétique de pseudo-ordre 1 de constante de vitesse apparente k_{app} .
- Sachant que chaque étape est un acte élémentaire, dont la première correspond à un équilibre établi et la seconde est cinétiquement déterminante, déterminer l'expression de la constante de vitesse k en fonction de k_1 , k_{-1} et k_2 .

Les auteurs ont procédé à une étude en température des paramètres cinétiques de la réaction, notamment de constante de vitesse k . Les mesures ont été effectuées en milieu acétonitrile en présence d'un large excès de pipéridine, c'est-à-dire $[\text{P}] > 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. **[TABLEAU 6]**

$T \text{ (K)}$	288	293	298	303	308
$k \text{ (mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	550	490	428	389	334

TABLE 6 – Dépendance en température de la constante de vitesse k

- À partir des données expérimentales, déterminer les paramètres d'ARRHÉNIUS, c'est-à-dire le facteur préexponentiel A et l'énergie d'activation de la transformation E_a . Commenter en particulier le signe de E_a . Comment peut-on expliquer un tel résultat?

Expérimentalement, la cinétique de la réaction diminue lorsque la température augmente. Pour autant, dans la majorité des transformations chimiques, la rupture d'un ou de quelques liaisons

chimiques est à l'origine du caractère limitant d'une étape. Aussi, dans ces cas, l'apport d'énergie permis par une élévation en température permet une probabilité de rupture accrue de la liaison et donc de la cinétique de la transformation. En l'occurrence, compte tenu du constat expérimental, il convient d'admettre que la limitation cinétique aux hautes températures relève d'un autre facteur.

4. Préciser le facteur pouvant être à l'origine de ce comportement. Expliquer succinctement.

Pour investiguer plus finement le mécanisme mis en jeu et notamment comprendre le comportement en température de la transformation, les auteurs ont fait appel à la théorie de l'état de transition, développée par Henry EYRING en 1935. Henry EYRING suppose qu'un équilibre est établi entre les réactions et l'état de transition et qu'il peut être décrit par une constante d'équilibre notée K^\ddagger . En particulier, il met en évidence le lien entre la constante de vitesse k et la constante d'équilibre K^\ddagger via

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (2)$$

5. Décrire succinctement les hypothèses associées à la théorie de l'état de transition.
6. En introduisant les grandeurs $\Delta^\ddagger G^\circ$, $\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger S^\circ$ dont on précisera le nom, expliquer la démarche mise en œuvre dans le cadre de la théorie de l'état de transition. Montrer en conséquence que

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{R T}\right) \quad (3)$$

7. À partir des données expérimentales, déterminer les paramètres cinétiques $\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger S^\circ$. Commenter leur valeur et leur signe.
8. Les auteurs ont également déterminé le paramètre $\Delta^\ddagger S^\circ$, pour de faibles concentrations en pipéridine, qui vaut $-76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Que peut-on en conclure sur le mécanisme mis en jeu dans ce cas ?
9. Proposer en conséquence la structure du complexe activé du second acte élémentaire, dans le cas d'une forte et d'une faible concentration en pipéridine dans le milieu.