

Détermination d'une constante de réaction :

Loi d'Arrhenius, th. des collisions, th. de l'E.T.

Biblio: - Cours R. Verot, th. de l'E.T.

- Physical Chemistry, Atkins, p 869-
- Chemical Kinetics, Laidler, p 80
- An intro to chemical kinetics, Wright, p 263
- Cinétique et catalyse, Scacchi, p 127

Intro:

I) Loi d'Arrhenius et théorie des collisions

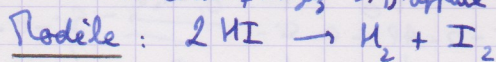
1889: Loi phénoménologique d'Arrhenius:

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

$E_a$  d'activation  $\neq$   $E$  réact et max d' $E$  pot<sup>e</sup> sur trajet réact

fact. de freq

Théorie des collisions: Max Trautz 1916 et W.C. McCullagh Lewis 1918  
↳ sur la cinétq des gaz  $\Rightarrow$  d'origine sur th. cinétq des gaz (Atkins p 746)



\* On cherche à estimer la proba qu'ont 2 Tx a' se rencontrer

$\Rightarrow$  Nombre de collisions:  $Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}}$

hyp: - gaz parfait

- molécules à sym sph.

$\rightarrow$  d'après la distrib. de Maxwell-Boltzmann, proba que Tx ait  $E > E_a$  est  $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

hyp: seules les Tx ayant  $E > E_a$  réagissent

$$\Rightarrow k = A_{th} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

nb de Tx/u. de V.

section efficace  $\sigma$  relat. moy de A/B (diam moy. de collision)

cinétique / th. de l'É.T.

A) Introduction du facteur stérique

- Succès th. des collisions: forme analogue à Arrhenius et permet de calculer  $A_{th}$  et son évol<sup>o</sup> en  $T^{1/2}$
- Pb: pour bcp de cas:  $A_{exp} < A_{th}$ . cas th. prévoit géom sp<sup>ty</sup>  
 → introduit du facteur stér<sup>ty</sup>  $P = \frac{A_{exp}}{A_{th}}$  → orientat préferent<sup>e</sup> pour que réact ait lieu  
 Or ce facteur ne peut pas être calculé → pb.
- Extension th. des collisions aux réactions en solution avec qq approx<sup>o</sup> mais encore pl  
 ← th. et exp (ex: add<sup>o</sup> halogénoalcane sur amine III<sup>ne</sup>).  
 - Ex de réact où  $A_{exp} > A_{th}$  → facteur stér<sup>ty</sup>  $> 1$  → impossible

B) Les limites du facteur stériquePour une réaction équilibrée:  $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2 AB$ 

$$\text{On a } k_{\rightarrow} = P_{\rightarrow} A_{\rightarrow} \exp\left(-\frac{E_{a,\rightarrow}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_{\leftarrow} = P_{\leftarrow} A_{\leftarrow} \exp\left(-\frac{E_{a,\leftarrow}}{RT}\right)$$

$$\text{De plus, à l'éq: } K = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} \approx \frac{P_{\rightarrow} A_{\rightarrow}}{P_{\leftarrow} A_{\leftarrow}} \exp\left(-\frac{E_{\rightarrow} - E_{\leftarrow}}{RT}\right)$$

$$\text{or } K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}\right) \quad \rightarrow \text{il mg un terme entrop<sup>ty</sup>.$$

→ th. de l'É.T. → réécrire  $k$  ac fact. entrop<sup>ty</sup>:  $k = A' \exp\left(\frac{D^{\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger}H}{RT}\right)$

II) Intr<sup>o</sup> à la thermostat. (Atkins p 564)Ensemble canonique:  $T, V$  et  $N$  fixés → "bonnes" var thermo =  $F$  (É libre).Proba de trouver un syst dans un état qt<sup>ty</sup>  $\alpha$  d'É  $E_{\alpha}$  est

$$P_{T,V,N}(E_{\alpha}) \propto \exp(-\beta E_{\alpha}) \quad \text{ac } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\text{Fonct<sup>o</sup> de partit: } Z = \sum_{\{\alpha\}} \exp(-\beta E_{\alpha}) = \sum_{E_{\alpha}} g(E_{\alpha}) \exp(-\beta E_{\alpha})$$

↳ dé<sup>ty</sup> associée à  $E_{\alpha}$

$$\text{On a } F(T, V, N) = -k_B T \ln(Z)$$

## Factorisation de la fonction de partition.

On suppose que l'E d'un syst peut s'écrire sous la forme:

$$E = E_{\text{translat}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elect}} + E_{\text{nucle}}$$

$$\rightarrow Z = Z_{\text{translat}} \times Z_{\text{rot}} \times Z_{\text{vib}} \times Z_{\text{elec}} \times Z_{\text{nuc}}$$

On compare l'E à  $k_B T$ ,  $E_{\text{elec}}$  et  $E_{\text{nuc}}$   $\gg k_B T \Rightarrow$  negl.

Expression de qq fact de partition:

\* Pour un O.H.:  $E_{\text{vib}} = h\nu(n + \frac{1}{2})$

$$\rightarrow Z_{\text{vib}} = \sum_n \exp(-\beta E_{\text{vib}}) = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})}$$

\* Pour part. de boîte de dim.  $a \times b \times c$ :  $E_{\text{trans}} = \frac{h^2}{8m} \left( \left(\frac{n_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_y}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{c}\right)^2 \right)$  vale entières

$$\rightarrow Z_{\text{trans}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp(-\beta E_{\text{trans}}) \approx \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} abc$$

\* Pour  $\Gamma$  diatom hétéronucl<sup>é</sup>:  $E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \Rightarrow g(E_{\text{rot}}) = 2J+1$

$$\rightarrow Z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta E_{\text{rot}}) \approx \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad \text{le moment d'inertie} = \mu R^2$$

## III) Th. de l'état de transition (Scacchi p 143)

Formalisée par H. Eyring et R.G. Evans/M. Polanyi indep en 1935.

### A) Def et hyp

- Etat de transit = portion de la surf. d'E pot<sup>é</sup> delim. zone où les réact. ont une chance équiprob. d'aller aux réactifs ou aux produits (= pt selle d'ordre 1)
- Complexe activé: Géom correspondant à l'E.T.

Hyp: 1) Une  $\Gamma$  à l'E.T. ne revient pas en arrière

2) Distribut<sup>é</sup>  $E_T$  des  $\Gamma$  suit distrib<sup>é</sup> de  $\Gamma$ -B m<sup>ême</sup> si syst pas à l'éq.

3) 1 mot spécifique est respo de la réact

4) Particules ont mot classique ( $\neq$  effet Tunnel)

B) Formulation de l'expression de la vitesse de réaction (Wright p 269)

Réaction associée à un vibrat :

Soit la réaction  $A+B \rightleftharpoons C$  passant par E.T.:  $ABC^\ddagger$

On suppose la réaction à l'éq thermo  $\rightarrow A+B \rightleftharpoons ABC^\ddagger$

$$\text{et } K_c = \frac{N_A}{Z_A Z_B} \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{[ABC^\ddagger]_{eq} c^\circ}{[A]_{eq} [B]_{eq}} \times \frac{\delta_{ABC^\ddagger}}{\delta_A \delta_B}$$

⋮

$$k = \frac{k_B T}{h c^\circ D_m K_T} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right)$$

$\hookrightarrow K_T$  pour l'équilibre = 1  
 $\neq 1$  pour exp. homog.

Réaction associée à une translation

C) Lien avec la théorie des collisions

Pour réaction en t. gaz :  $A+B \rightleftharpoons C$  ou A et B unit<sup>re</sup> :

$$Z_{t,i} = \frac{(2\pi m_i k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad \text{pour A et B (deg de lib transl } \sigma^l)$$

$$\text{Pour } ABC^\ddagger \text{ (translat + rot } \sigma; \text{ point cen = mot opé)} \rightarrow Z_{ABC^\ddagger} = \frac{(2\pi(m_A+m_B)k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

$$\rightarrow \sigma = \frac{k_B T}{h} \frac{Z'_{ABC^\ddagger}}{Z_A Z_B} = \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8\pi k_B T}{m_A m_B} \right)^{1/2} \equiv \text{th. des collisions}$$

$\rightarrow$  Pl th. des collisions : - ne prend pas en compte les motifs des D

- utilise diam moy de collision (il faut plutôt prendre dist. entre A

et B au moment de la collision).

D) Applications

Effet isotopique (cours Rankin) (Zaidler p 427)

Qd un at. est remplacé par son isotope  $\rightarrow D^\ddagger$  vs de réaction. (peut venir qd H est remplacé par D car  $\neq$  de masse assez grande).

$$\rightarrow \frac{k_H}{k_D} = \frac{\frac{Z_R Z_H}{Z_{R-H}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{h_0 T}\right)}{\frac{Z_R Z_D}{Z_{R-D}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{h_0 T}\right)}$$

si R assez gros  $\rightarrow Z_{R-D} \approx Z_{R-H} \rightarrow \frac{k_H}{k_D} \approx \frac{Z_H \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{h_0 T}\right)}{Z_D \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{h_0 T}\right)}$

! Les  $E_0$  de pt 0 dépendent de l'isotope :  $E_0 = \frac{h\nu_{C-H} \text{ ou } C-D}{2}$

$$\Rightarrow \Delta E_0(R-D) - \Delta E_0(R-H) = \frac{h\nu_{C-D}}{2} - \frac{h\nu_{C-H}}{2}$$

$$\rightarrow \frac{k_H}{k_D} \approx \frac{Z_H}{Z_D} \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{h_0 T}\right) \approx 7$$

Ccl: Si rapport des vite de  $v \approx 7 \rightarrow$  l. deutérée = resto de l'étape cinétique<sup>+</sup> dét.

Rq: - si  $\frac{k_H}{k_D} > 2 \rightarrow$  effet isotopie I<sup>re</sup>

- si  $< 2 \rightarrow$  effet isotopie II<sup>re</sup>  $\rightarrow$  D a influence sur cinétique mais ce n'est pas la l. deutérée qui est directement impliquée ds l'ét. cinétique<sup>+</sup> dét.

Influence de la force ionique: (Wright p 279)

Influence du solvant (Scacchi p 172)

Réactivité comparée, principe de Reuter-Hammett (Scacchi p 183  
Laidler p 209)