

LC 5 : Théorie de l'état de transition

Élément imposé : effet cinétique isotopique, relation de Bjerrum, échange de ligands

Biblio : Cours M.Vérot, Scacchi, Atkins De Paula, Clayden, Lalande, Shriver 3e édition

Niveau : L3

Prérequis : - Cinétique chimique : calcul des lois de vitesse, ordre de réaction

- Mécanisme réactionnel, profil réactionnel
- Loi d'Arrhénius et théorie des collisions
- Chimie des solutions
- Debye Huckel
- Grandeur d'activation

Introduction

Importance de connaître le mécanisme d'une réaction : comprendre la sélectivité et optimiser les conditions opératoires

Historique :

- 1889 : loi phénoménologique d'Arrhénius.
- 1916-1918 : théorie des collisions : l'activation des molécules ne peut se faire que par choc Scacchi p131

Limite du facteur stérique Scacchi p187 Cours M.Vérot → Nécessité d'un autre modèle.

I. Théorie de l'état de transition

A. Hypothèses

Scacchi p.143-147 Atkins p 881

Travail sur les actes élémentaires Scacchi p.128

On regarde les surfaces d'Ep Scacchi p143 Ex : H_2+H

État de transition : Portion de la surface d'énergie potentielle délimitant une zone où les réactifs ont une chance équiprobable d'aller aux réactifs ou aux produits.

Complexe activé : Géométrie correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition.

Hypothèses : Cours M.Vérot

- Une molécule arrivée à l'état de transition continue sans revenir en arrière.
- La distribution énergétique des molécules suit la distribution de Boltzmann, même si le système n'est pas à l'équilibre.
- Un mouvement spécifique est responsable de la réaction.
- Les particules ont un mouvement classique, il n'y a pas d'effet tunnel.

B. Expression de la vitesse de réaction

Cours M.Vérot, Scacchi p155, Atkins p883, Lalande p81

La théorie conventionnelle a été formulée par Henry Eyring et M.G. Evans/M. Polanyi en 1935 de manière indépendante

Equation d'Eyring-Polanyi + explication de chacun des termes Scacchi p155 + Atkins p883

Evolution par rapport à Arrhénius et théorie des collisions : plus de terme phénoménologique.

Permet de relier niveaux de description microscopique et macroscopique

Diagramme en enthalpie libre molaire

II. Application (à choisir en fonction de l'élément imposé)

A. Substitution sur des complexes de métaux

Cours M.Vérot, Shriver p.553, Housecroft p882

3 mécanismes sont possibles :

Dissociatif : $MLX = ML + X$ puis attaque du Y, $v_D = k_D[MLX]$

Associatif : $MLX + Y = MLXY$ puis rupture liaison MX $v_A = k_A[MLX][Y]$

Concerté/ d'échange : $MLX + Y = MLY + X$

Pour déterminer le mécanisme, on regarde le graph $\ln(k/T) = f(1/T)$. La pente dépend de $\Delta^\ddagger H$ et l'ordonnée à l'origine de $\Delta^\ddagger S$.

! Aussi réaction association avec le solvant

Exemple : Shriver p475, cours M.Vérot, Huheey p542

On peut aussi regarder $\Delta^\ddagger V$.

B. Effet isotopique

Cours M.Vérot, Atkins p816, Clayden p484

<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/leffet-isotopique-cinetique-766>

L'enrichissement isotopique a effet sur vitesse de réaction

Pour avoir effet visible, le rapport de masse doit être grand \rightarrow remplacer H par D et on étudie la cinétique dans les 2 cas

On considère la rupture de la liaison CH ou CD.

Hypothèse : même état de dissociation pour les 2 molécules.

L'énergie à fournir pour dissocier la liaison est différente pour les deux cas, différents E_0 liés à la masse mais même CA. Graph + expression Cours M.Vérot

On compare les deux constantes de vitesse de réaction.

Si les deux fonctions de partitions pour H et D sont proche : $k_H/k_D \sim 7$

Si $k_H/k_D \sim 7 \rightarrow$ la liaison CH est rompu dans l'ECD : effet isotopique primaire

Si $k_H/k_D > 1$ mais $\neq 7 \rightarrow$ la liaison CH est à proximité : effet isotopique secondaire.

Exemple : élimination sur le (2- bromoéthyl)benzène, Clayden p484

\rightarrow Permet de discriminer une E1 ou une E2

C. Effet de la force ionique

Cours M.Vérot, Atkins p885

Pour une réaction impliquant des molécules chargées en solution, la modulation des interaction électrostatique peut modifier la cinétique.

Rappel : loi de Debye-Huckel et force ionique

Acte élémentaire : conservation de la charge : $A^{z_A} + B^{z_B} = [AB^{z_A+z_B}]^\ddagger$

Expression de $k = k_0/K\gamma$, k_0 la constant de vitesse quand les coefficients d'activité sont égaux à 1

On trace $\log(k)$ en fonction de racine de I \rightarrow Relation de Bjerrum.

On peut remonter au produit $z_A z_B$ et donc à la charge des molécules impliquées dans l'ECD.

Exemple Graph Cours M.Vérot, Atkins p.836 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{HO}^- = [\text{Co}(\text{HO})(\text{NH}_3)_5]^{2+} + \text{Br}^-$.

$\rightarrow z_{\text{complexe}} = +2$ donc mécanisme de type associatif.

D. Variation de la permittivité du solvant

Cours M.Vérot, Wright p282, Glasstone p.430

On regarde $\sim G$, en rajoutant le travail électrique. L'expression de l'enthalpie libre d'activation est modifiée.

On trace $\ln(k) = f(1/\epsilon_r)$, si on connaît $z_A z_B$, on peut remonter à R_{AB}^\ddagger distance entre les ions dans le complexe activé.

Exemple : Cours M.Vérot

E. Principe de Curtin Hammett

Relation de Hammett : Clayden p1090

Etude de l'hydrolyse des esters, utilisation de composés aromatiques substitués en méta et en para (pas de gêne stérique)

Quantification du caractère attracteur ou donneur : $\sigma = \log(Ka_1/Ka_2)$ Signification du signe

Constante de réaction de Hammett : $\log k_X/k_H = f(\sigma) \rightarrow$ pente ρ Graph Clayden p1093

$\rho > 0 \rightarrow$ plus d'électrons dans l'état de transition

$\rho < 0$ → moins d'électrons dans l'état de transition
→ Mécanisme pour l'ester
→ Cas d'un graph non linéaire Clayden p1098-1099

F. Diastéréosélectivité d'une réaction de transposition

Cours M.Vérot, Transposition de Cope

Conclusion Bilan Clayden p1117

Ouverture : observation du complexe activé grâce à la femtochimie, PN 1999