

Fiche théorie état transition I

• Théorie des collisions

- Probabilité de choc $z = N_A N_B \sigma_{AB} \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2}$

- Probabilité de réaction si choc : $z' = e^{-E/RT}$

$$L \rightarrow v = N_A N_B \sigma_{AB} \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} e^{-E/RT}$$

$$= k = A_{th} e^{-E/RT}$$

$L \rightarrow$ facteur stérique $p = A_{exp}/A_{th}$

\Rightarrow Théorie fonctionne mal : hypothèse gaz, sphères dures

$L \rightarrow$ il manque les orientations relative, et donc l'entropie

• Théorie de l'état de transition / d'Eyring (1935)

- Etat de transition : maximum de l'énergie potentielle

- Complexe activé : géométrie correspondant à l'état transition



- $K_c = c_A^\ddagger \frac{Z_{ABC}^\ddagger}{Z_A Z_B} e^{-E_0/RT} = \frac{[ABC]^\ddagger_{eq}}{[A][B]} \frac{\gamma_{ABC}^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$

- $v = 2v \frac{[ABC]^\ddagger}{z}$

- $Z_{ABC}^\ddagger = z'_{ABC} \cdot z_{vib} \approx z'_{ABC} \cdot k_B T / h \nu$

$$L \rightarrow k = \left[\frac{k_B T}{h} \right] \frac{1}{c^\ddagger} \left[c_A^\ddagger \frac{z'_{ABC} e^{-E_0/RT}}{Z_A Z_B} \right] = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

= A : B depend T

• Applications : mécanisme d'échange de ligand

- Associatif: $\Delta S^\ddagger < 0$; $\Delta V^\ddagger < 0$
- Dissociatif:
- concerté: $\Delta S^\ddagger \approx 0$; $\Delta V^\ddagger > 0$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

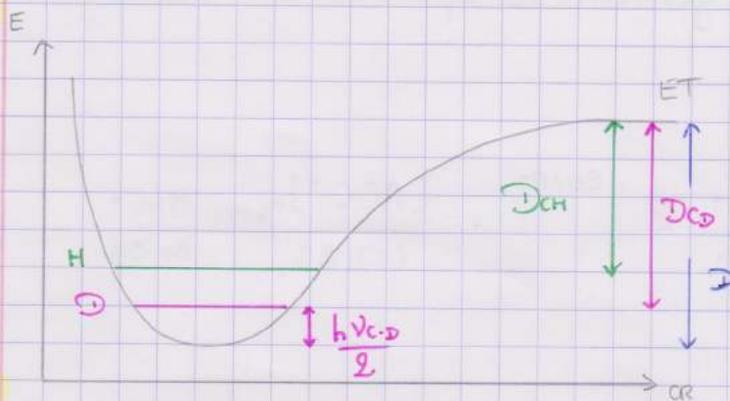
$$\hookrightarrow \frac{\partial \ln(k)}{\partial P} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

$$\ln\left(\frac{k_H}{k_D}\right) = \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}$$

• Effet cinétique isotopique

- Effet primaire:

↳ Rupture liaison CH ou CD à l'ED



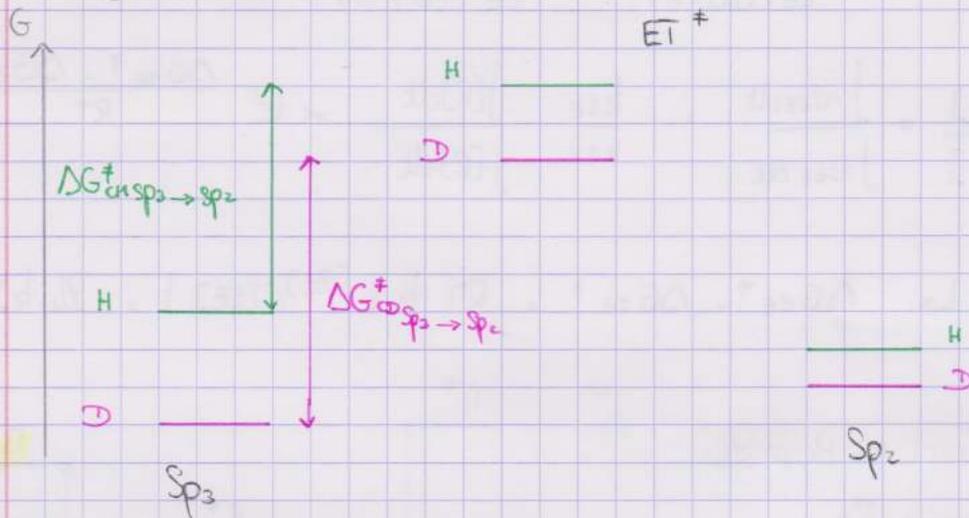
$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{e^{-\Delta G_{CH}^\ddagger / RT}}{e^{-\Delta G_{CD}^\ddagger / RT}} = e^{\frac{hc}{2k_B T} (\nu_{CH} - \nu_{CD})} = 7.$$

↳ Effet cinétique isotopique primaire: $\frac{k_H}{k_D} = 7.$

Fiche théorie état transition II

- Effet secondaire

↳ changement géométrie autour CH / CD. à l'ET[‡]



↳ $\Delta G^{\ddagger}_{CH} < \Delta G^{\ddagger}_{CD}$ par $sp_3 \rightarrow sp_2 \Rightarrow \frac{k_H}{k_D} = 1,41$

↳ $\Delta G^{\ddagger}_{CH} > \Delta G^{\ddagger}_{CD}$ par $sp_2 \rightarrow sp_3 \Rightarrow \frac{k_H}{k_D} = 0,73$

↳ pendant racémisation : énergie pt zero par $D < H$

↳ ⊖ vibration ⇒ CD ⊕ petit CH ⇒ isomérisation plus rapide

* Relation Bjerrum:

- espèces chargées : $\log(k) = \log(k^0) + 2A z_A z_B \sqrt{I}$

↳ $\log(k/k^0) = f(\sqrt{I})$ donne produit des charges $z_A z_B$

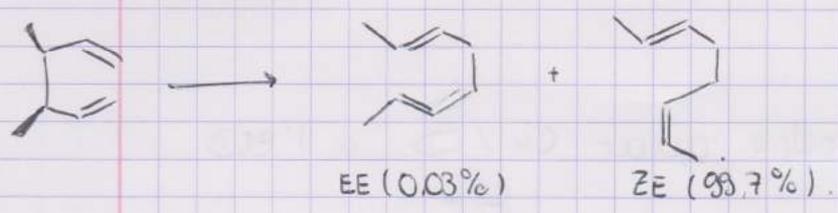
- $G_{sol}^{\ddagger} \approx G_{gaz}^{\ddagger} + W_{elec} = \Delta \left(\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r R_{AB}^{\ddagger}} \right)$

↳ $\ln(k) = \ln(k^0) - \left(\frac{\Delta \left(\frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}^{\ddagger}} \right)}{RT} \right) \cdot \frac{1}{\epsilon_r}$

↳ $\ln(k/k^0) = f(1/\epsilon_r)$ donne R_{AB}^{\ddagger}

⚠ Changer ϵ_r peut changer la géométrie

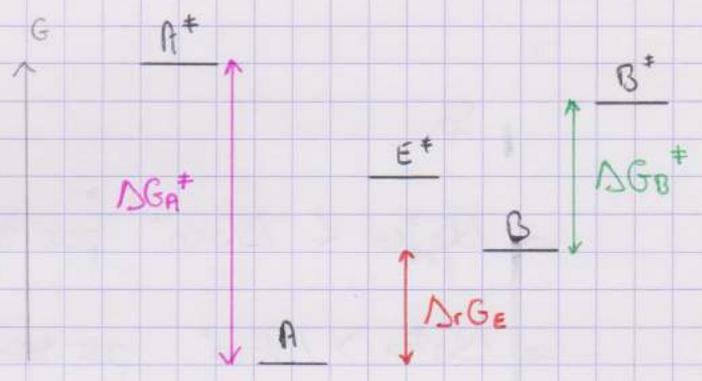
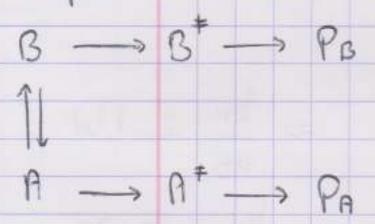
* Diastéroselectivité



$$\frac{[ZE]}{[EE]} = \frac{\int v_{ZE} dt}{\int v_{EE} dt} = \frac{k_{ZE}}{k_{EE}} \frac{\int [R] dt}{\int [R] dt} = e^{\frac{\Delta G_{EE}^\ddagger - \Delta G_{ZE}^\ddagger}{RT}}$$

$\Delta G_{EE}^\ddagger - \Delta G_{ZE}^\ddagger = RT \ln \left(\frac{[ZE]}{[EE]} \right) = 24. \text{ kJ.mol}^{-1}$

* Principe de Curtin-Hammett.



$$\frac{[P_A]}{[P_B]} = \frac{e^{-\Delta G_A^\ddagger / RT} \int [A] dt}{e^{-\Delta G_B^\ddagger / RT} \int [B] dt} = e^{-\frac{\Delta G_A^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\Delta_r G_E / RT} = e^{-\frac{G_B^\ddagger - G_A^\ddagger}{RT}}$$

\Rightarrow le produit majoritaire vient du conformère avec la plus petite barrière d'activation

Δ Si la barrière interconversion est trop grande c'est faux