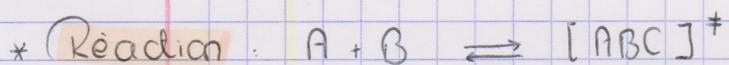


## Théorie état transition

### \* Hypothèses:

- Molecule arrivée à l'ET continue sans revenir en arrière
- Statistique de Boltzmann même hors équilibre
- Un mouvement spécifique est responsable de la réaction
- Pas d'effet tunnel: mvmt classique



• Thermostat donne:  $K^{\circ} = c^{\circ} \frac{z_{ABC^{\ddagger}}}{z_A \cdot z_B} e^{-E_0/RT} = \frac{[ABC^{\ddagger}]}{[A][B]} \frac{c^{\circ} \delta_{ABC^{\ddagger}}}{\delta_A \delta_B}$

or  $z_{ABC^{\ddagger}} = z'_{ABC^{\ddagger}} \cdot \sum_n e^{-\frac{n \cdot h \cdot \nu}{k_B T}} \approx z'_{ABC^{\ddagger}} \cdot \frac{k_B T}{h \nu}$

or  $v = \nu \cdot [ABC^{\ddagger}] = k \cdot [A][B]$

$$\Rightarrow k = \frac{k_B T}{h} \left[ \frac{c^{\circ} \delta_{ABC^{\ddagger}}}{c^{\circ} \delta_A \delta_B} \frac{z_{ABC^{\ddagger}}}{z_A z_B} e^{-E_0/RT} \right]$$
$$= e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

$$\Rightarrow k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \quad \text{: Equation d'Eyring}$$

Cette fois  $\Delta G^{\ddagger}$  contient un facteur entropique  $\Rightarrow$  en accord avec exp  
 $\hookrightarrow$  on prend en compte les mouvements possibles de la molécule

- En prenant en compte uniquement  $Z_{trans}$  on retrouve collisions