

Fiche 1

Théorie de l'état de transition

Ressources utilisées

- Cours en ligne de M. VÉROT
- MOSTAFAVI
- Leçon « Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel » de Madleen RIVAT
- ATKINS, Chimie Physique, page 830 et plus
- SHRIVER, Chimie inorganique
- GLASSTONE, Theory of rate processes

Introduction

1.1 Théorie des collisions

1.2 Théorie de l'état de transition

Histoire Théorie mise au point en 1935 (par EYRING et POLANYI) après l'échec de la théorie des collisions et de l'utilisation du facteur stérique, qui présente trop de cas qui ne marchent pas.

1.2.1 Définitions

On peut définir l'état de transitions de deux façons : microscopique (privilegiée) et macroscopique. Microscopiquement, l'état de transition est la portion de la courbe d'énergie potentielle pour laquelle les réactifs ont une chance équiprobable d'aller vers les réactifs ou vers les produits. Macroscopiquement, on dira que l'état de transition est la portion de l'espace des phases (puisque l'on a de l'ordre de \mathcal{N}_A degrés de liberté...) pour laquelle cette condition est réalisée.

En parallèle, on définit le complexe activé comme la géométrie des réactifs associée à cet état énergétique.

1.2.2 Les hypothèses et quelques raisonnements

Les hypothèses permettant d'arriver à l'équation d'EYRING sont les suivantes :

1. on suppose que lorsque les réactifs arrivent à l'état de transition, ils ne peuvent pas revenir en arrière ; (ajouter profil réactionnel)
2. on suppose qu'un équilibre est atteint entre les réactifs A et B et le complexe activé correspondant à l'état de transition ABC^* (ce qui permet d'écrire la relation de MAXWELL-BOLTZMANN à tout instant) // on suppose que la distribution énergétique des molécules suit la distribution de MAXWELL-BOLTZMANN ;
3. on suppose que la transformation se déroule selon un mouvement particulier (variation dans les cas étudiés) ;

4. les effets quantiques ne sont pas pris en compte : les molécules ont un mouvement classique (pas d'effet tunnel).

Remarque Pour d'éventuelles questions : le non retour en arrière permet de considérer que 50% du complexe activé va vers les produits, 50% vers les réactifs ; le mouvement particulier permet de particulariser la fonction de partition du complexe activé.

1.2.3 Équation de EYRING-POLANYI

Bibliographie pour une éventuelle démonstration : ATKING, Chimie Physique.

L'équation de EYRING dans sa forme la plus simple est :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right). \quad (1.1)$$

Il est déjà possible de commenter par rapport à la forme de la relation d'ARRHÉNIUS : le facteur pré-exponentiel dépend ici de la température du système. Aussi, dans l'exponentielle, on retrouve une enthalpie libre d'activation qui prend donc en compte les effets entropiques pour la réaction considérée, ce qui n'était pas le cas pour l'énergie d'activation microscopique. Finalement, ce qu'il semble important à retenir, c'est que :

- l'équation d'EYRING est issue d'une théorie là où la relation d'ARRHÉNIUS est empirique ;
- la théorie d'EYRING se tient dans un cadre thermodynamique, donc avec un nombre de molécules de l'ordre du nombre d'AVOGADRO \mathcal{N}_A (macroscopique, comprend les effets d'entropie) là où la relation d'ARRHÉNIUS renseigne seulement sur l'aspect microscopique de la transformation ;
- on travaillera donc en diagrammes d'énergie libre (discrets), *sans coordonnées de réaction*, pour utiliser l'équation d'EYRING, et non pas avec des profils réactionnels (lisses, continus).

Remarque Comme on pourra le voir plus tard, cette forme est une forme simplifiée prenant compte d'une hypothèse sur les coefficients d'activité égaux à 1 pour chacun des réactifs. En réalité, la constante de vitesse possède un facteur supplémentaire $\frac{1}{K_\gamma}$ qui :

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{ABC^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B} \quad (1.2)$$

si A et B sont des espèces (chargées) donnant lieu à un complexe activé ABC^\ddagger , les γ_i étant leur coefficient d'activité.

1.2.4 Exemples phares/classiques d'utilisation

Exemple Pour les exemples qui suivent, voir le photocopié de Martin VÉROT, à partir de la page 30.

1. Mécanisme d'échange de ligand pour les complexes.
2. Effet isotopique, primaire et secondaire.
3. Influence de la force ionique.
4. Influence du solvant.
5. Réactivité comparée, principe de CURTIN-HAMMETT.

Mécanisme d'échange de ligands

Bibliographie : SHRIVER, Chimie inorganique, p. 469

On considère la réaction dont le bilan est :



Pour cette réaction, trois mécanismes sont possibles : les mécanismes associatifs (A), dissociatif (D) et intermédiaire dit d'échange (E). La vitesse de la réaction est alors :

$$v = ((k_A + k_E)[Y] + k_D)[MX], \quad (1.4)$$

où l'on notera $k_2 = k_A + k_E$ et $k_1 = k_D$ ainsi que $k_{\text{app}} = k_2[Y] + k_1$.

Remarque On fera attention à différencier le mécanisme A, D ou E du caractère associatif ou dissociatif de l'étape cinétiquement déterminante ! Un mécanisme associatif peut être dit « activé dissociativement » si l'étape cinétiquement déterminante est l'étape de dissociation entre le métal et le groupe partant X. L'étape déterminante de la vitesse est dite associative ou dissociative selon que sa vitesse dépend ou non de la nature du groupe entrant.

Remarque Traité dans la fiche État de transition de M. LECONTE.

Effets isotopiques

Bibliographie : cours de Martin VÉROT ; site internet culturesciences.chimie.ens.fr

Lorsqu'un atome est remplacé par un de ses isotopes (par exemple l'hydrogène par le deutérium), on observe une variation de la vitesse de réaction. C'est dans le cas de la substitution par le deutérium que cet effet est le plus perceptible ; il est utilisé pour comprendre le déroulement de certains mécanismes en chimie. On distingue deux effets isotopiques : l'effet isotopique primaire (auquel on s'intéressera le plus) et l'effet isotopique secondaire.

Remarque On considère en fait que la liaison est rompue dans le complexe activé ; dans le cas où celle-ci n'est pas rompue, l'effet cinétique serait moindre mais toujours visible. (voir wikipédia anglais, illustration avec défauts....)

Pour comprendre l'effet de la substitution isotopique sur la cinétique de la réaction, on peut écrire la constante de vitesse liée à la rupture d'une liaison C-H ainsi que d'une liaison C-D :

$$k_H = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_H}{Z_{R-H}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{k_B T}\right) \text{ et } k_D = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_D}{Z_{R-D}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

En considérant les fragments R suffisamment grand, on peut supposer raisonnablement $Z_{R-H} = Z_{R-D}$. À l'aide des schémas figure 1.1, on peut alors remonter à la différence entre les énergies de point zéro pour les deux cas, avec

$$D_{0,RH} = D_e - \frac{h\nu_{C-H}}{2} \text{ et } D_{0,RD} = D_e - \frac{h\nu_{C-D}}{2} \quad (1.6)$$

pour enfin écrire :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{Z_H}{Z_D} \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{k_B T}\right) \simeq \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{k_B T}\right), \quad (1.7)$$

si les fonctions de partition pour les deux isotopes sont semblables. Avec $\nu_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C-D} = 2150 \text{ cm}^{-1}$, on trouve :

$$\frac{k_H}{k_D} \simeq 7 \quad (1.8)$$

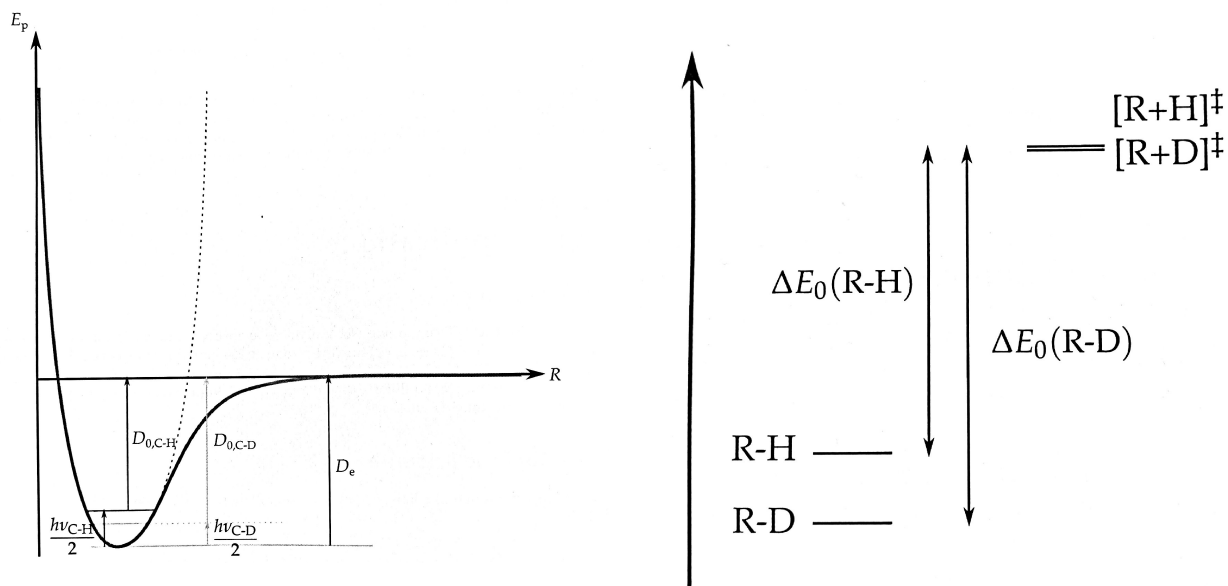


FIGURE 1.1 – Schéma donnant la différence d'énergie à fournir pour rompre la liaison C–H ou C–D ; différence d'énergie de point zéro pour les deux cas (source : cours de M. VÉROT)

- On parle d'**effet isotopique primaire** lorsque la liaison deutérée est rompue lors de l'étape cinétiquement déterminante ; on a alors $\frac{k_H}{k_D} > 2$

Exemple Réaction d'élimination sur le 2-(bromoéthyl)-benzène : discrimination entre élimination mono ou binucléaire.
Exemples sur culturesciences.chimie.ens.fr, idem, étude de mécanismes.

- On parle d'**effet isotopique secondaire** lorsque la deutération a une influence sur la cinétique, sans que la liaison deutérée ne soit directement impliquée dans l'étape cinétiquement déterminante (de nombreux cas existent, $\frac{k_H}{k_D} < 2$ toutefois, cf site culturesciences.chimie.ens.fr).

Influence de la force ionique

Pour les espèces chargées en solution, il est possible d'étudier la dépendance de la constante de vitesse k en fonction de la force ionique I ou plutôt de \sqrt{I} . En effet, à partir de la relation simple de DEBYE-HÜCKEL, on peut démontrer la relation de BJERUM :

$$\log k = \log k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}, \quad (1.9)$$

valable dans les mêmes conditions que DEBYE-HÜCKEL, pour une force ionique pas trop importante.

Exemple Données p. 836 du ATKINS.

Remarque On ne se focaliserait en leçon que sur les p. 31 et 32 du polycopié de M. VÉROT, donc sur la discussion des énergies de liaison et l'application numérique.

Influence du solvant

L'influence du solvant peut être donnée par :

$$\log k = \log k_0 - \frac{N_A z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB^\ddagger}} \frac{1}{\epsilon_r}, \quad (1.10)$$

où l'on voit que la constante de réaction est inversement proportionnelle à la constante diélectrique. Pour plus d'informations, on pourra se référer au GLASSTONE, Theory of rate processes, p. 431

Remarque Voir scan etat_transition_constante_dielectrique.pdf.

Étude de la diastéréosélectivité de la réaction de COPE

Biblio à trouver...

1.2.5 Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel...

Exemple Dans le cas d'une telle leçon, on ne redémontrerait quasiment aucune résultat lié à la théorie de l'état de transition : il s'agirait éventuellement de rappeler ces résultats ou d'en retrouver avec les mains.

Étude du mécanisme réactionnel à l'aide de grandeurs d'activation

Substitutions nucléophiles

Exemple Solvolysse du chlorure de tert-butyle.

Échange de ligands SHRIVER, p. 469

Étude du mécanisme réactionnel par changement de la composition du système

Effet du solvant

Effets isotopiques *marquage RMN; effets isotopiques primaire et secondaire*

Avec la théorie de l'état de transition, on a vu que l'on pouvait quantifier (au moins qualitativement) la variation de vitesse due au remplacement d'un atome d'hydrogène par son isotope le deutérium. Dans le cas où l'hydrogène remplacé est directement impliqué dans la liaison C–H rompue, l'effet est tel qu'on a $\frac{k_H}{k_D} > 2$. Ainsi, il semble possible d'étudier un mécanisme faisant intervenir des ruptures de liaison C–H par marquage de l'un des hydrogènes!

Exemple Bromation d'une cétone pour la détermination de l'ECD, voir site culturesciences.ens.fr.

Dans ce cas, l'effet isotopique (primaire) observé montre que la réaction de déprotonation en alpha de la cétone est l'étape cinétiquement déterminante.

Exemple Élimination sur le 2-(bromoéthyl)-benzène pour la détermination d'un mécanisme réactionnel, voir cours de M. VÉROT.

Dans ce cas, l'effet isotopique (primaire) observé permet de conclure sur la molécularité de l'élimination. (voir [etat_transition_elimination.pdf](#) et apparamment CLAYDEN p. 486.)

Exemple Substitution électrophile aromatique, nitration du benzène pour la validation d'un mécanisme réactionnel, voir site culturesciences.ens.fr.

Remarque Si l'on veut parler de l'effet isotopique secondaire, se souvenir que celui-ci permet de confirmer ou non la déformation de la géométrie autour du carbone étudié.

Remarque Autre plan :

1. Apport de la théorie de l'état de transition
 - (a) Étude d'une réaction de substitution nucléophile
 - (b) Effet(s) isotopique(s)
2. Détermination de mécanisme réactionnel par l'étude des intermédiaires réactionnels
Étude du couplage de HECK, voir [actualite_chimique_1998_electrochimique_organique.pdf](#).

Conclusion