

Théorie de l'état de transition

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 6 juillet 2020

Merci à Arthur Lasbleiz et Martin Vérot pour leur précieuse aide.

Mots-clés : théorie de l'état de transition, équation d'Eyring-Polanyi, enthalpie libre d'activation, effet isotopique cinétique, substitution de ligands, volume d'activation, effet cinétique de sel.

Niveau : L3

Pré-requis :

- Cinétique formelle : loi de vitesse, relation empirique d'Arrhénius, profil réactionnel [L1]
- Thermodynamique chimique : expression de l'enthalpie libre, identités thermodynamiques [L2]
- Statistique de Boltzmann [L3]
- Loi de Hooke [L1]
- Mécanismes d'élimination (E_1 et E_2) [L1]
- Complexes de coordination : substitution de ligands [L2]
- Théorie de Debye-Hückel (loi limite de Debye-Hückel) [L3]

Bibliographie :

- Burrows, *Chimie*³ [Niveau : **]
- Atkins, *Chimie Physique* [Niveau : **]
- Scacchi, *Cinétique et catalyse* [Niveau : ***]
- Clayden, *Chimie organique* [Niveau : **]
- Housecroft, *Chimie inorganique* [Niveau : **]

Plan proposé

I - Théorie de l'état de transition	1
A/ Hypothèses	2
B/ Equation d'Eyring-Polanyi	2
C/ Diagramme d'enthalpie libre des réactions	2
II - Utilisation de la théorie de l'état de transition en mécanistique	3
A/ Effet isotopique cinétique	3
B/ Substitution de ligands	4
C/ Effet cinétique de sel	5

Introduction pédagogique

La cinétique chimique est usuellement introduite en L1 aux étudiants et étudiantes. Toutefois, elle n'est pas réabordée dans la suite de leur cursus. Pourtant, l'introduction de la théorie de l'état de transition permet d'établir des raisonnements mécanistiques ou de sélectivité assez facilement.

Difficultés :

- Comprendre que les profils réactionnels et l'énergie d'activation sont des visions microscopiques de la cinétique d'une réaction, tandis que les diagrammes d'enthalpie libre et l'enthalpie libre d'activation sont des visions macroscopiques ;
- On mélange des grandeurs thermodynamiques et cinétiques car on utilise la stabilité de l'état de transition pour déterminer la réaction la plus rapide ;
- Visualiser comment les signes de $\Delta^\ddagger S$ et de $\Delta^\ddagger V$ donnent des informations sur la structure du complexe activé, et donc sur le mécanisme d'une réaction ;
- Suivre une méthode déductive pour déterminer un mécanisme réactionnel, sans aller trop vite car on ne peut pas tout conclure dans les raisonnements présentés.

Exemples de TD : déterminer des mécanismes réactionnels à partir de données expérimentales.

Introduction

Une première approche de la cinétique chimique repose sur la **théorie des collisions** (années 1920), qui utilise la **théorie cinétique des gaz** : les molécules, considérées comme des sphères dures, subissent des collisions. Si l'énergie de la collision, liée à l'énergie cinétique des molécules, est supérieure à un **seuil**, l'énergie d'activation, il peut y avoir une réaction chimique. Ce modèle permet de donner une expression du facteur préexponentiel A de la relation empirique d'Arrhénius.

Cependant, les valeurs de A calculées grâce à ce modèle diffèrent beaucoup de celles mesurées expérimentalement. Il faut ajouter à l'expression de A un **facteur stérique** qui ne peut être calculé *a priori*. En outre, ce modèle est posé en phase gazeuse et peut difficilement être étendu en solution.

Il est donc nécessaire d'introduire un nouveau modèle pour obtenir une expression plus fiable de la constante de vitesse.

Objectifs – Connaître l'équation d'Eyring-Polanyi.

Faire la différence entre un profil réactionnel et un diagramme d'enthalpie libre, entre l'énergie d'activation et l'enthalpie libre d'activation.

Utiliser la théorie de l'état de transition pour déterminer des mécanismes réactionnels.

I - Théorie de l'état de transition

Eyring, Evans et Polanyi ont publié en 1935, de manière indépendante, une nouvelle théorie appelée **théorie de l'état de transition** ou **théorie du complexe activé**.

A/ Hypothèses

Considérons une réaction élémentaire : $A + BC \longrightarrow AB + C$. Le complexe activé est noté $[ABC]^\ddagger$.

La théorie de l'état de transition repose sur plusieurs hypothèses :

- Si le système moléculaire a surmonté le col énergétique sur l'hypersurface d'énergie potentielle, il **ne peut retourner en arrière** ;
- La pseudo-réaction $A + BC \longrightarrow [ABC]^\ddagger$ est un **quasi-équilibre**. On peut donc lui appliquer la statistique de Boltzmann ;
- Il existe un "**mouvement spécial**" à l'origine de la réaction chimique. La nature de ce mouvement spécial n'a aucune influence sur le résultat final. On peut donc choisir un mouvement de translation ou de vibration par exemple dans la démonstration pour aboutir au bon résultat ;
- Le système chimique est traité d'un point de vue **classique**. On néglige donc tout effet tunnel qu'il pourrait y avoir au voisinage de l'état de transition sur l'hypersurface d'énergie potentielle.

| **Remarque** – Pour la démonstration, regarder dans le Atkins.

B/ Equation d'Eyring-Polanyi

La théorie de l'état de transition conduit à une expression non empirique de la constante de vitesse k en fonction de la température T .

| **Définition** – **Equation d'Eyring-Polanyi** : $k = (c^\circ)^{\Delta\nu^\ddagger} \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}\right)$

avec :

- $(c^\circ)^{\Delta\nu^\ddagger}$ un facteur assurant l'homogénéité de l'expression : $c^\circ = 1 \text{ mol/L}$ est la concentration standard et $\Delta^\ddagger\nu$ est la différence des coefficients stœchiométriques du complexe activé par rapport à ceux des réactifs ;
- k_B la constante de Boltzmann ;
- h la constante de Planck ;
- $\Delta^\ddagger G$ l'enthalpie libre d'activation de la réaction ;
- R la constante des gaz parfaits.

Lien avec la relation empirique d'Arrhénius La réaction chimique est en fait permise par un changement d'énergie libre, donc par un changement d'enthalpie et d'entropie. Cependant, si l'on considère la réaction chimique sur un faible intervalle de températures, on peut concilier les deux expressions en considérant que le facteur entropique intervient dans l'expression du facteur préexponentiel de la relation d'Arrhénius.

C/ Diagramme d'enthalpie libre des réactions

Le diagramme qu'il faut considérer dans ce modèle est un **diagramme d'enthalpie libre molaire** (figure 1). Il offre une **vision macroscopique** de la réaction, contraire-

ment aux profils énergétiques précédemment étudiés qui suivaient un chemin réactionnel. C'est pourquoi il **ne possède pas d'abscisses**.

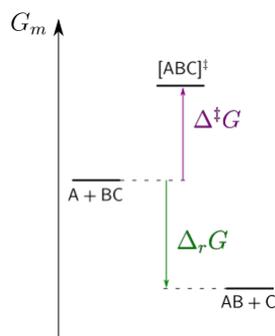


Figure 1 – Profil d'enthalpie libre molaire de la réaction étudiée.

La théorie de l'état de transition a des applications diverses en cinétique, essentiellement pour la détermination de mécanisme ou pour l'explication de sélectivité.

II - Utilisation de la théorie de l'état de transition en mécanistique

A/ Effet isotopique cinétique

Remplacer un atome par son isotope n'a pas d'influence sur la réactivité chimique, mais a une influence sur la cinétique d'une réaction.

Si on considère la rupture d'une liaison carbone-hydrogène et celle d'une liaison carbone-deutérium, on peut voir que l'énergie de rupture est plus grande dans le second cas car le deutérium est plus lourd que l'hydrogène (en utilisant la loi de Hooke). On peut faire l'approximation que l'énergie de cette rupture est égale à l'énergie d'activation s'il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme. Ainsi, en utilisant la loi d'Eyring-Polanyi, on peut déterminer la valeur du rapport $\frac{k_H}{k_D} \simeq 7$.

Exemple – Elimination d'un bromure (**Source** : Clayden (p. 1 051)).

Le rapport des constantes de vitesse $\frac{k_H}{k_D}$ vaut 7,1. Ainsi, il y a rupture de la liaison C-H dans l'étape cinétiquement déterminante. Dans un mécanisme de type E_1 , l'étape cinétiquement déterminante est le départ du bromure. Il ne s'agit donc pas d'un mécanisme de type E_1 . En revanche, dans le mécanisme de type E_2 , il y a la fois rupture de la liaison C-H et départ du bromure.

Remarque – Il existe aussi un effet cinétique secondaire (voir CultureSciencesChimie).

B/ Substitution de ligands

| **Source** – Housecroft, *Chimie inorganique* (p. 882)

1) Les différents mécanismes de substitution

Considérons la substitution suivante : $ML_xX + Y = ML_xY + X$.

On peut envisager *a priori* trois types de mécanismes pour cette réaction :

- **mécanisme associatif (A)** : $ML_xX + Y \longrightarrow ML_xXY \longrightarrow ML_xY + X$;
- **mécanisme dissociatif (D)** : $ML_xX + Y \longrightarrow ML_x + X + Y \longrightarrow ML_xY + X$;
- **mécanisme d'échange (I)** : $ML_xX + Y \longrightarrow ML_xY + X$.

Remarque – On notera l'utilisation du signe = pour la réaction d'échange et de la simple flèche dans l'écriture du mécanisme, constitué d'actes élémentaires.

Le mécanisme d'échange ne présente pas d'intermédiaire réactionnel, mais son complexe activé peut être orienté vers l'un ou l'autre des mécanismes associatif ou dissociatif. On parle alors d'échange associatif (I_a) ou dissociatif (I_d). Toutefois, il est difficile de faire la distinction entre A et I_a , D et I_d , ou I_a et I_d . C'est pourquoi on se limitera aux trois mécanismes énoncés ci-dessus.

2) Apport de la théorie de l'état de transition pour conclure sur le mécanisme de substitution

Par des études cinétiques, il est possible d'accéder au graphe de $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Or, d'après l'équation d'Eyring-Polanyi,

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{(c^\circ)^{\Delta\nu^\ddagger} k_B}{h}\right) + \frac{\Delta^\ddagger S}{R} - \frac{\Delta^\ddagger H}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

Il s'agit d'une fonction affine, qui permet de remonter aux valeurs de $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$. Cette dernière peut permettre de conclure sur le mécanisme de la substitution.

Pour un mécanisme associatif, le complexe activé a cette structure : $[X-ML_x \cdots Y]^\ddagger$. Il correspond donc à une **diminution d'entropie** par rapport aux réactifs : $\Delta^\ddagger S < 0$. A l'inverse, le complexe activé du mécanisme dissociatif a cette allure : $[ML_x \cdots X]^\ddagger$. Il correspond donc à une **augmentation de l'entropie** par rapport aux réactifs : $\Delta^\ddagger S > 0$. Enfin, le mécanisme d'échange présente un complexe activé $[Y \cdots ML_x \cdots X]^\ddagger$ ne présentant **pas de variation significative d'entropie** : $\Delta^\ddagger S \simeq 0$.

| **Remarque** – Dans la plupart des cas, le mécanisme de substitution de ligands est **associatif**.

Toutefois, la réorganisation du solvant autour du complexe lors de la substitution peut également diminuer l'entropie du complexe activé, même pour un mécanisme dissociatif. Il est donc nécessaire de considérer une autre grandeur pour conclure sur le mécanisme de la substitution.

3) Volume d'activation

L'identité thermodynamique sur la pression permet de définir le volume d'un système chimique :

$$V = -\left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_{T,\xi} \quad (2)$$

On peut alors définir le **volume d'activation** comme :

$$\Delta^\ddagger V = \left.\frac{\partial \Delta^\ddagger G}{\partial P}\right|_{T,\xi} \quad (3)$$

L'équation d'Eyring permet d'établir une relation entre le volume d'activation et la constante de vitesse :

$$\left.\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right|_{T,\xi} = -\frac{\Delta^\ddagger V}{RT} \quad (4)$$

La mesure de la constante de vitesse pour différentes pressions permet d'accéder à une valeur du volume d'activation. Un volume d'activation négatif correspond à une diminution du volume entre le complexe activé et les réactifs. On peut alors dresser les résultats suivants :

- Un mécanisme associatif correspond à $\Delta^\ddagger V < 0$;
- Un mécanisme dissociatif correspond à $\Delta^\ddagger V > 0$;
- Un mécanisme d'échange correspond à $\Delta^\ddagger V \simeq 0$.

Toutefois, les études cinétiques en pression sont difficiles à mettre en œuvre, c'est pourquoi on n'utilise pas toujours la notion de volume d'activation pour conclure sur le mécanisme de substitution de ligands.

C/ Effet cinétique de sel

I Source – Atkins

1) Expression de la constante de vitesse pour une réaction ionique

L'expression générale de l'équation d'Eyring-Polanyi est, pour un processus bimoléculaire $A + B \longrightarrow C^\ddagger$:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) K_\gamma^{-1} = k^\circ K_\gamma^{-1} \quad (5)$$

où k° est la constante de vitesse de la réaction en solution idéale et $K_\gamma = \frac{\gamma_{C^\ddagger}}{\gamma_A \gamma_B}$.

Si la réaction fait intervenir des ions, on utilise la relation de Debye-Hückel simplifiée pour déterminer l'expression de K_γ :

$$\log K_\gamma = -z_{C^\ddagger}^2 A \sqrt{I} + z_A^2 A \sqrt{I} + z_B^2 A \sqrt{I} = (z_A^2 + z_B^2 - z_{C^\ddagger}^2) A \sqrt{I} \quad (6)$$

Par conservation de la charge, $z_{C^\ddagger} = z_A + z_B$, donc $z_A^2 + z_B^2 - z_{C^\ddagger}^2 = -2z_A z_B$.

Alors, la constante de vitesse de la réaction s'exprime :

$$\log k = \log k^\circ + 2z_A z_B A \sqrt{I} \quad (7)$$

Il s'agit d'une fonction affine de la racine carrée de la force ionique, si on travaille à température constante. On parle alors d'**effet cinétique de sel** :

- si $z_A z_B > 0$, la constante de vitesse augmente avec la force ionique ;
- si $z_A z_B < 0$, la constante de vitesse diminue avec la force ionique ;
- si $z_A z_B = 0$ (un des réactifs n'est pas ionique), la force ionique n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction.

Pour un processus monomoléculaire, on obtient une expression indépendante de la force ionique : $k = k^\circ$.

2) Hydrolyse basique d'un complexe

Exemple – Détermination du mécanisme de l'hydrolyse de $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ en milieu basique (**Source** : Atkins (p. 850)).

On voit que la constante de vitesse dépend de la force ionique. On en déduit que le mécanisme de la réaction fait intervenir des ions et qu'il n'est pas monomoléculaire. Il ne s'agit donc pas d'un mécanisme dissociatif. On peut alors se demander s'il suit la relation 7. Pour cela, on trace le graphe $\log(k/k^\circ) = f(\sqrt{I})$ (voir le Atkins (p. 850)).

Le tracé de $\log(k/k^\circ)$ est bien une fonction affine de la racine carrée de la force ionique. On en déduit que la réaction cinétiquement déterminante est un acte bimoléculaire, et que le produit $z_A z_B$ vaut -2 (obtenu grâce à la pente de la courbe). Le complexe de charge +2 est forcément impliqué. On en déduit que l'ion hydroxyle participe aussi au mécanisme. Il peut donc s'agir d'un mécanisme associatif ou d'un mécanisme d'échange. Pour le déterminer, il faudrait faire une étude en pression pour déterminer le volume d'activation de la réaction.

Conclusion

La théorie de l'état de transition apporte un modèle théorique de la cinétique chimique qui correspond davantage aux résultats expérimentaux que la théorie des collisions. Elle offre de plus une vision macroscopique de la cinétique et sa mise en œuvre fait un pont avec la thermodynamique.

Cette théorie permet de résoudre des mécanismes, mais également d'expliquer la sélectivité d'une réaction. On peut par exemple redémontrer le principe de Curtin-Hammett grâce à l'équation d'Eyring.