

Théorie de l'état de transition (complexe activé)

Cette théorie permet d'interpréter la constante de vitesse d'une réaction à l'aide de grandeurs thermodynamiques. d'obtenir de grandeurs caractéristiques de la cinétique de la réaction permet de valider ou d'invalider certains mécanismes.
Elle permet donc de naviguer entre *approche micro* et *macro* de manière contrôlée.

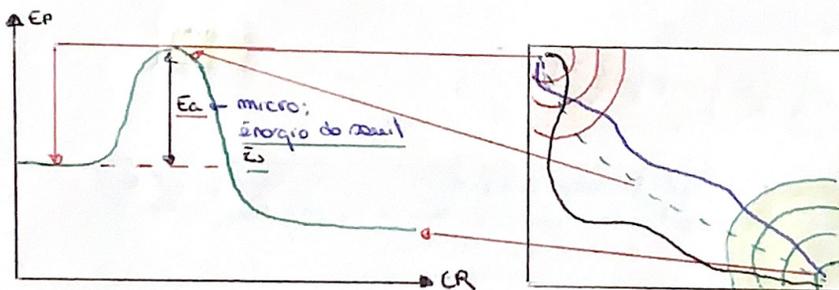
D'Arrhenius à la faille de la théorie des collisions

La loi d'Arrhenius

En 1889, Arrhenius propose la loi phénoménologique suivante

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

- E_a : l'énergie d'activation: énergie entre la zone de la surface d'énergie des réactifs et la maximum de l'énergie potentielle sur le trajet croissant à la réaction chimique.
- A : facteur de fréquence purement phénoménologique



→ plein de chemins possibles: E_a est l'énergie moyenne.
 $E_a > E_0$

Théorie des collisions

Cherche à prouver E_a et A . On s'en place par Trautz, Lewis en 1916 et 1918
réaction modèle: $2HI \rightarrow H_2 + I_2$

Cette théorie se base sur la théorie cinétique des gaz qui introduit la probabilité que deux molécules se rencontrent.

la valeur de ce nombre de collision est de la forme:

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2}$$

⚠ Cette théorie s'applique en théorie uniquement aux gaz parfaits et pour des molécules à symétrie sphérique

En s'appuyant sur la distribution de Maxwell-Boltzmann, la probabilité d'avoir une molécule dont l'énergie est supérieure à E_a est égale à $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. En considérant que seules les molécules ayant une énergie supérieure à l'énergie d'activation réagissent, la constante de vitesse est:

$$k = A_{théo} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \underbrace{\sigma_{AB}^2}_{\substack{\text{diamètre} \\ \text{moyen des} \\ \text{collisions}}} \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

vitesses relatives moyennes

succès: forme analogue à celle donnée par Arrhenius tout en permettant le calcul du facteur de fréquence et son évaluation avec la température en $T^{1/2}$.

limitation: dans certains cas, le nombre de collision expérimental est plus faible que celui du modèle

d'introduire d'un facteur stérique permet de contourner une hyp. du modèle: géométrique et stérique

$$P = \frac{A_{exp}}{A_{theo}} \rightarrow \text{correspond à l'écart entre théorie et exp.}$$

Sert à rendre compte d'une orientation préférentielle pour que la réaction se passe.

⚠ ne peut être calculé

⚠ $P > 1$: désaccord avec P.

limite fondamentale

Pour une réaction équilibrée: $A_1 + B_1 \rightleftharpoons 2AB$

$$k_1 = P_1 A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad k_{-1} = P_{-1} A_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right)$$

À l'équilibre: $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_1 A_1}{P_{-1} A_{-1}} \exp\left(-\frac{E_1 - E_{-1}}{RT}\right) = \frac{P_1 A_1}{P_{-1} A_{-1}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$

⚠ il nous manque le terme d'entropie.

Théorie de l'état de transition

$$k = A' \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right)$$

La théorie conventionnelle a été formulée en 1935 par Henry Eyring et M.G. Evans de manière indépendante. Le nom de "Théorie du complexe activé" est également utilisé mais désuète par l'IUPAC

état de transition: portion de la surface d'énergie potentielle délimitant une zone où les réactifs ont une chance équivalente d'aller aux réactifs ou aux produits (micro). C'est un point selle d'ordre 1 de la surface d'Ep (micro)

complexe activé: géométrie correspondante à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition

Hypothèses:

1. Une molécule arrivée à l'état de transition continue sans retour en arrière. ⚠ se peut arriver.
2. La distribution énergétique des molécules suit la distribution de Boltzmann même si le système n'est pas à l'équilibre. → rapport au fondamental
3. 1 mouvement spécifique qui est responsable de la réaction → lié à CR
4. Les particules ont un mouvement classique, il n'y a pas d'effet tunnel

Soit la réaction: $A + B \rightleftharpoons ABC^\ddagger$

→ on suppose que le mouvement spécifique de la réaction est une vibration et qu'il y a équilibre thermodynamique entre réactifs et le complexe activé.

$$K_c = \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{[ABC^\ddagger]_{eq} \times C^\circ}{[A]_{eq} [B]_{eq}} \times \left(\frac{Y_{ABC^\ddagger}}{Y_A \times Y_B}\right)$$

K_f : 1 si on considère les solutions idéales.

Il est possible de décomposer le mouvement spécifique de la réaction:

$$Z_{ABC^\ddagger} = Z_{ABC^\ddagger} \times Z_{vib} \text{ "spécifique"} \leftarrow \text{fonction de partition associée au mouvement spécifique.}$$

Il est possible de faire un DL de z_v en considérant que la fréquence de vibration est très faible pour le complexe activé.

$$z_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \leftarrow \text{faible fréquence de vibration: c'est max donc plus facile à comb.}$$

On a donc: $[ABC^\ddagger]_{eq} = \frac{k_B T}{h\nu} \frac{d\Omega}{Z_A \times Z_B} \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[A]_{eq}[B]_{eq}}{c^0 K_T}$

La vitesse de la réaction est: $v = \nu [ABC^\ddagger]_{eq}$
 $\frac{1}{4}$ vitesses pour comb. seul le moitié des complexes activés vont dans le sens des produits.

$$v = \nu [ABC^\ddagger]_{eq} = \nu \frac{k_B T}{h\nu} \frac{d\Omega}{Z_A \times Z_B} \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[A]_{eq}[B]_{eq}}{c^0 K_T}$$

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) = \frac{d\Omega}{Z_A \times Z_B} \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \leftarrow \text{on définit une nouvelle valeur d'activation. Pas associée à l'équilibre.}$$

On obtient donc:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{K^\ddagger}{K_T} c^0 = \frac{k_B T}{h} \frac{d\Omega}{h^3} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right) c^0 \Omega \leftarrow \text{contribution entropique apparaît.}$$

ne dépend pas de A, B ou C

 Le résultat ne dépend pas du moment spatial considéré.

Lié avec la théorie des collisions

Soit une réaction en phase gazeuse $A + B \rightleftharpoons C$ avec A et B unimoléculaires. Pour A et B la fonction de partition ne réside aux degrés de liberté translationnels:

$$Z_{t,i} = \frac{(2\pi m_i k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

Pour le complexe activé:

$$Z_{ABC^\ddagger} = Z_t \times Z_r = \frac{(2\pi(m_A + m_B)k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} \quad \text{avec } I = \frac{\sigma_{AB}^2 m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Le calcul du facteur pré-exponentiel donne alors:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} = \frac{\sigma_{AB}^2}{h} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{m_A + m_B} \right)^{3/2} \leftarrow \text{même résultat qu'avec la théorie des collisions.}$$

distance entre les atomes A et B au moment de la collision.

 formellement on devrait utiliser F mais on utilise l'équivalence entre les ensembles.

Quelques applications

1. Substitution sur des complexes de métaux de transition Shriver "Inorganic Chemistry" p599
2. Effet isotopique primaire Claydon p486, Jordan p287-290, culture sciences. chimie. en.fr / entant / l'effet-isotopique-uni-ri-que
3. Cinétique de réaction entre espèces chargées en sol.
 - influence de la force coulomb: relation de Bjerrum Wright p277, Laidler p199, Jordan p38.
 - Détermination de la géométrie des complexes activés grâce à la variation de permittivité du solvant Wright p282-283, JACS London, Suiboly 1938, Logan p85.
4. Sélectivité en chimie: Labde "Chimie organique" p99, Logan p89, Laidler, Halpern JACS 1917.