

LC5 : CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES

EI : Théorie de l'état de transition

Bibliographie

1. Atkins
2. Clayden
3. Scacchi
4. COurs de Martin Vérot

Introduction pédagogique

Niveau : L3

Prérequis :

1. Cinétique chimique : loi d'Arrhénius, loi de Van't Hoff
2. Thermodynamique chimique : enthalpie, entropie et enthalpie libre de réaction. Loi de Gulbert et Waage
3. Thermodynamique physique : facteur de Boltzmann
4. Profil réactionnel : coordonnée réactionnelle, état de transition, complexe activé
5. Théorie cinétique des gaz
6. Chimie organique : réaction de substitution nucléophile

Objectifs :

1. Savoir utiliser l'équation d'Eyring pour discriminer des mécanisme limite.
2. Comprendre l'origine des différents termes de l'équation d'Eyring

Difficultés :

1. Changement d'échelle dans les profils réactionnels
2. Utilisation de notion thermodynamique pou résoudre un problème de cinétique.

TD :

1. Analyse de mécanisme réactionnel

TP :

1. Solvolysse du chlorure de tertiobutyl.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Théorie des collisions	2
2.1	Hypothèses	2
2.2	Détermination de la constante de vitesse	3
2.3	Limites	3

3	Théorie de l'état de transition	4
3.1	Hypothèses	4
3.2	Détermination de la constante de vitesse	4
3.3	Diagramme d'énergie libre	5
4	Application	6
4.1	Mesure d'une enthalpie et d'une entropie d'activation	6
4.2	Influence de la polarité du solvant	7
5	Conclusion	7

1 Introduction

La cinétique est un domaine important de la chimie, notamment car elle permet de déterminer des mécanismes réactionnels. Par exemple, vous avez tous réalisé des études cinétiques pour discriminer entre les 2 mécanismes limites de réactions de substitutions nucléophiles.

Vous avez également tous déjà rencontré l'équation d'Arrhénius, établie en 1889 et qui donne l'évolution de la constante de vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température :

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

Avec :

- A un facteur préexponentiel
- E_a l'énergie d'activation de la réaction que l'on peut faire correspondre sur un profil réactionnel.

En revanche la loi d'Arrhénius est une loi **empirique** : on ne peut prédire les valeurs des deux paramètres, et on peut avoir des difficultés à les rattacher à un cadre théorique formel.

On a donc besoin de déterminer un modèle qui permettrait de retrouver les observations expérimentales.

Durant ce cours, on se limitera aux réactions élémentaires : des réactions sans intermédiaires réactionnels, en une étape passant par un unique état de transition.

2 Théorie des collisions

2.1 Hypothèses

La théorie des collisions est un modèle proposé par Trautz et McCollagh en 1916. Il ne concerne que les actes élémentaires de molécularité de 2. Le modèle suppose plusieurs hypothèses :

- Pour qu'une réaction se produise, il faut que les particules se heurtent lors d'évènements appelés collisions.
- On étudie des molécules en phases gazeuses qui se comportent comme des gaz parfait
- Les molécules ont une symétrie sphérique

— Seules les molécules d'énergies supérieures à l'énergie d'activation peuvent réagir

2.2 Détermination de la constante de vitesse

Le système considéré est deux molécules qui réagissent lors d'une collision.

La constante de vitesse est donc composée de 2 facteurs :

$$k = (\text{fréquence des collisions}) \times (\text{probabilité d'avoir une énergie supérieure à } E_a)$$

Dans ce modèle, on peut déterminer une expression du facteur pré-exponentiel :

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

$$A = \sigma N_a \left(\frac{8\pi k_b T}{\mu}\right)^{1/2}$$

Avec :

— σ la section efficace du contact entre les molécules en m^2

— $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ la masse réduite du système.

Le modèle des collisions garde la même énergie d'activation que celle de la loi d'Arrhénius mais donne une expression de A.

Le terme en $\sqrt{\frac{k_b T}{\mu}}$ correspond au rapport des vitesses quadratiques moyennes des 2 molécules. Plus les molécules ont des vitesses quadratiques moyennes proches, plus il y aura de collision.

On retrouve ainsi une constante de vitesse en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, cohérent pour une réaction bimoléculaire.

2.3 Limites

On peut comparer les facteurs pré-exponentiels prédits par le modèle et celui que l'on peut mesurer expérimentalement :

Réaction	A_{exp}	$A_{\text{théo}}$	$P = A_{\text{exp}}/A_{\text{théo}}$
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$3,52 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	1,01
$2\text{ClNO} \rightarrow 2\text{Cl} + 2\text{NO}$	$9,4 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^{10}$	0,16
$2\text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$6,3 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,24 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
$\text{Br}_2 + \text{K} \rightarrow \text{KBr} + \text{Br}$	10^{12}	$2,1 \cdot 10^{11}$	4,3

Source : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-cinetique.pdf>

Source : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-cinetique.pdf>

FIGURE 1 – Comparaison entre la valeur prévue par la théorie des collisions et la valeur théorique attendue.

Source : <http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-cinetique.pdf>

On remarque que pour certaines réactions la prévision du modèle correspond à la réalité, notamment lors de la collision entre 2 molécules de HI car l'approximation des molécules sphériques n'est pas trop forte.

En revanche, pour d'autres réactions, le modèle s'écarte beaucoup de la réalité : le facteur prédit peut s'écarter d'un facteur 10^6 de l'expérience. On peut introduire un facteur

stérique P qui permettrait de quantifier une approche préférentielle lors de la collision mais on ne fait que repousser le problème que l'on s'était posé au début. On ne peut pas donner de modèle pour calculer P , on a pas beaucoup avancé par rapport à la loi d'Arrhénius

On a donc besoin d'un nouveau modèle, la théorie de l'état de transition.

3 Théorie de l'état de transition

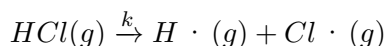
3.1 Hypothèses

- Une molécule arrive à l'état de transition continue sans revenir en arrière
- La distribution énergétique des molécules suit une loi de distribution de Boltzmann en tout point du profil réactionnel
- Un mouvement spécifique est responsable de la réaction
- Les molécules ont un mouvement classique : pas d'effet tunnel

Faire le lien avec un diagramme expérimentale. La seconde hypothèse permet de considérer le complexe activé qu'une espèce chimique a part entière, sur laquelle on va pouvoir appliquer des résultats de thermodynamique

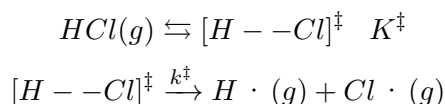
3.2 Détermination de la constante de vitesse

Considérons la réaction



$$\Delta_r G^\circ = 430 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après la première hypothèse, on peut diviser la réaction en 2 étapes fictives :



Notons C^\ddagger le complexe activé. La première étape est un pré équilibre rapide caractérisé par la constante K^\ddagger :

$$K^\ddagger = \frac{p_C}{p_{HCl}}$$

Or dans le modèle des gaz parfaits :

$$\begin{aligned} [HCl(g)] &= \frac{p_{HCl}}{RT} \\ [C^\ddagger] &= \frac{p_C}{RT} \\ [C^\ddagger] &= [HCl(g)] \times K^\ddagger \end{aligned}$$

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$\begin{aligned} v &= k^\ddagger [C^\ddagger] \\ &= k^\ddagger [HCl(g)] \times K^\ddagger \\ &= k [HCl(g)] \end{aligned}$$

Ainsi, on obtient une première expression de la constante de vitesse avec 2 termes :

$$k = k^\ddagger K^\ddagger$$

Des considérations de thermodynamiques statistiques permettent d'obtenir une expression de k^\ddagger :

$$k^\ddagger = \frac{k_b T}{h} p^\circ(\Delta\nu^\ddagger)$$

Avec :

- h la constante de Planck
- $\Delta\nu^\ddagger$ la variation de nombre stoechiométrique entre les réactifs et le complexe activé.

On peut également réécrire la constante K^\ddagger , d'après la loi de Gulbert et Waague pour obtenir l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_b T}{h} p^\circ(\Delta\nu^\ddagger) \exp\left\{\frac{-\Delta_r G^\ddagger}{RT}\right\}$$

Avec $\Delta_r G^\ddagger$ l'enthalpie libre d'activation. On peut décomposer l'équation d'Eyring en faisant intervenir la contribution entropique et enthalpique de l'énergie libre d'activation :

$$k = \frac{k_b T}{h} p^\circ(\Delta\nu^\ddagger) \exp\left\{\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right\} \exp\left\{\frac{-\Delta_r H^\ddagger}{RT}\right\} \quad (1)$$

La réaction chimique alors réalisée par un changement d'énergie libre. L'équation d'Eyring prend donc en compte un facteur entropique que l'équation d'Arrhénius n'introduisait pas. Cependant sur de faibles gammes de température, on peut inclure le facteur entropique dans le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius.

3.3 Diagramme d'énergie libre

Une des différences de la théorie de l'état de transition avec la loi d'Arrhénius est le changement d'échelle. On ne considère plus une énergie d'activation microscopique traduisant les variations énergétiques d'une molécule en fonction d'une coordonnée réactionnelle mais une enthalpie libre d'activation traduisant les variations d'enthalpie et d'entropie macroscopique nécessaire à la réaction.

On considérera alors des diagramme enthalpie libre molaire :

Comme, on reste a une échelle macroscopique, on ne considère pas de coordonnées réactionnelles microscopiques : les diagrammes n'ont pas d'abscisse.

Ainsi, la théorie de l'état de transition est un modèle qui permet de répondre à notre problème :

- Le modèle donne une expression du facteur pré-exponentiel

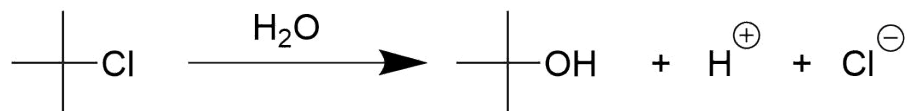


- Le modèle lève une partie du voile cachée derrière l'énergie d'activation pour faire intervenir une enthalpie libre d'activation macroscopique qui permet de mesurer la contribution enthalpique et entropique à la cinétique de la réaction.

4 Application

4.1 Mesure d'une enthalpie et d'une entropie d'activation

La théorie de l'état de transition permet de quantifier la partie enthalpie et entropique de la barrière d'enthalpie libre à franchir pour réaliser une réaction. Considérons la réaction :



Un suivi cinétique par conductimétrie montre que la réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat et de mesurer la constante de vitesse de la réaction. Le mécanisme de la réaction semble donc être un mécanisme de type S_{N1} .

La théorie de l'état de transition permet de comparer les effets enthalpiques et entropiques sur la cinétique de la réaction.

En mesurant la constante de vitesse à différentes températures et en traçant $\ln \frac{k}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on obtient le graphe :

On peut réaliser une régression linéaire avec un coefficient de corrélation correct. EN effet, d'après la loi d'Eyring :

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT}$$

En identifiant le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine, on peut remonter à une valeur de l'enthalpie et de l'entropie d'activation :

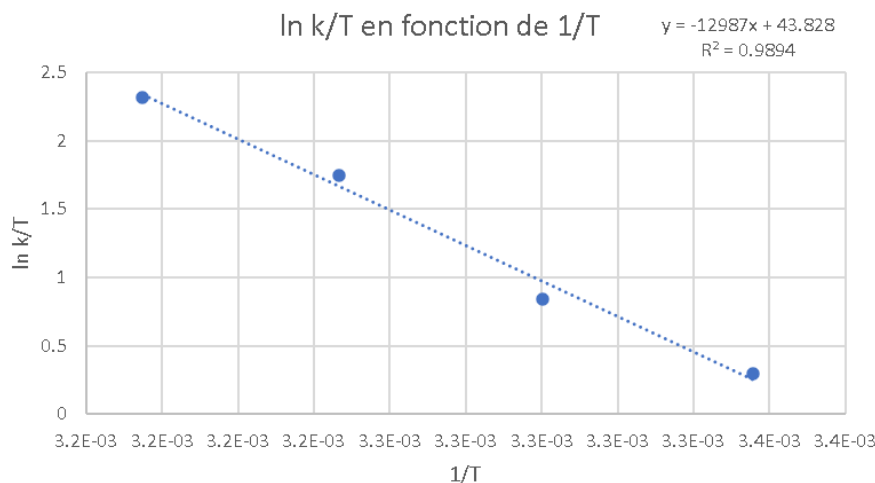


FIGURE 2 – Pour un solvant eau/acétone 50/50 en masse. Source : Daumarie

$$\Delta_r H^\ddagger = 108 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ddagger = 675 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Soit à température ambiante :

$$T \Delta_r S^\ddagger = 201 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ainsi, on voit que pour cette réactions, les effets entropiques sont 2 fois plus important que les effet enthalpiques sur la cinétique de la réaction chimique.

4.2 Influence de la polarité du solvant

cf Daumarie p 75 et Blanchart p169

5 Conclusion

Limites :

- La théorie a du mal à prédire les comportements à haute et basse température.
- On a assimilé activité et concentration ce qui n'est plus possible quand on étudie des solutions ioniques.

Questions

- Parmi tes deux objectifs lequel est selon toi le plus important
- A quel moment on est passé du mIcro au mAcro ?
- Comment vraiment transmettre le message du passage de l'un à l'autre ?
- Ici on traite le complexe activé comme une espèce isolable comment tu le présenterais aux élèves ?
- Possibilité de faire des parallèles ? Avec la détermination d'une température de flamme

- En TD : échange de ligand, comment tu ferais ? D'autres idées sinon ?
- Demo loi d'Eyring : est-ce que tu t'attends à ce que les élèves comprennent la démonstration ?
- Vous avez préféré le choix de ne pas faire la démonstration pourquoi ?
- Autre contradiction dans les hypothèses que GP avec des interactions ? Taille des molécules
- Critères d'une réaction élémentaire ? Un seul acte élémentaire, pas d'IR, faible arrangement structural, molécularité : 3 molécules maximum
- Analyse dimensionnelle dans le cas général on a toujours la même unité ? Le modèle considère seulement les interactions entre deux molécules
- Formule de la théorie cinétique des gazs ? $v = \frac{3}{2}k_B T$
- Tu passes des pressions pour les cstes thermo aux concentrations dans la vitesse : que faut-il prendre en compte ?
- Possibilité de remonter aux ordres de réactions dans l'exemple sans la théorie de l'ET ?
- 3ème mécanisme limite possible ? E_{1CB}
- Qu'est-ce qui justifierais qu'on peut le considérer ? Pourquoi on pourrait envisager l'existence de ce carbanion ?
- Quel est l'apport de la théorie d'Eyring ici ? Possibilité de faire la même avec Arrhénius ?
- Effet isotopique secondaire ? Rapport des cstes de vitesse faible, la liaison CH est moins importante dans le mécanisme que dans le précédent
- Deuxième limite de la théorie de l'état de transition : faible par rapport à quoi ? $k_B T$
- $\Delta_r G^\circ$ pour la dissociation de HCl : tu dis qu'il faut chauffer, peux-tu réexpliquer pourquoi ?
- Détermination expérimentale d'une entropie d'activation ?

Remarques

- Grosse difficultés : la leçon
- Quelques difficultés de calculs sur la démo : essayer de prévoir au maximum
- Les exemples : HI \rightarrow pas élémentaire
- Essayer de mieux mettre en valeur les limites
- Pour l'élimination : E_{1CB} possible au vu du cycle aromatique à côté
- Peut être un exemple avant l'effet isotopique : solvolysse du tertio-butyle
- Exemple de la substitution nucléophile aromatique pour l'effet isotopique
- Bonne introduction pédagogique