

Théorie de l'état de transition

De la formule d'Arrhénius au calcul du facteur de fréquence
Martin VÉROT

Ce cours s'adresse aux étudiants de licence 3^e année à l'ENS de Lyon, ils n'ont pas encore eu de cours de physique statistique, c'est pourquoi quelques « rappels » y sont disséminés afin d'introduire les étudiants aux notions qui y sont rattachées. Le but est d'expliquer les concepts associés et en illustrer quelques applications simples. Je tiens à remercier Vincent Robert qui m'a lui-même transmis ses notes de cours et dont ce document a fortement hérité.

Ces notes sont mises à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale, version 3.0 non transposé. Si vous voyez des erreurs ou si vous avez des réflexions sur ces notes, vous pouvez m'envoyer un e-mail à martin.verot#ens-lyon.fr avec un @ à la place du #. J'y répondrai avec plaisir.

Données numériques :

- $R = \mathcal{N}_A \times k_B = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$
- $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}$
- $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
- $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$
- $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$

Table des matières

I D'Arrhénius à la faillite de la théorie des collisions	7
1 La loi d'Arrhénius	7
2 La théorie des collisions	7
2.1 Introduction du facteur stérique	8
2.2 Les limites du facteur stérique	9
II Introduction à la physique statistique	11
1 Mise en évidence de quelques distributions et leurs propriétés	11
1.1 Atmosphère isotherme et facteur de Boltzmann	11
1.1.1 Évolution de la pression avec l'altitude	11
1.1.2 Distribution des molécules	12
1.2 Distribution de vitesse pour un gaz parfait monoatomique : distribution de Maxwell Boltzmann	13
1.2.1 Théorème central limite	13
1.3 Probabilité d'avoir une particule à l'altitude z avec une vitesse v	15
2 Généralisation : ensemble canonique	16
2.1 Distribution de probabilité	16
2.2 Fonction de partition	17
2.3 Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques	18
2.4 Factorisation de la fonction de partition	19
3 Expression de quelques fonctions de partition	20
3.1 Fonction de partition de vibration	20
3.2 Fonction de partition de translation	21
3.3 Fonction de partition de rotation	21
4 Équivalence entre les ensembles	21

5	Lien entre physique statistique et équilibre chimique	22
5.1	Fonction de partition et potentiel chimique	22
5.2	Expression de la constante d'équilibre	23
III	Théorie de l'état de transition	25
1	Définitions et hypothèses	25
1.1	Définitions	25
1.2	Hypothèses	25
2	Formulation de l'expression de la vitesse de réaction	25
2.1	Réaction associée à une vibration	25
2.2	Réaction associée à une translation	27
3	Lien avec la théorie des collisions	29
IV	Quelques applications	30
1	Effet isotopique	30
2	Effet isotopique primaire	30
3	Effet isotopique secondaire	33
4	Influence de la force ionique	33
5	Influence du solvant	33
6	Réactivité comparée, principe de Kurtin-Hammett	33
V	Bibliographie	33
VI	Exercices	35
1	Théorie des collisions	35
1.1	Aspects théoriques	35
1.2	Applications	36

2	Calcul des composantes de la fonction de partition	36
3	Applications du cours	36
3.1	Thermolyse d'alcanes	36
3.2	Volume d'activation	37
4	Liens entre les grandeurs d'activations et les paramètres d'Arrhénius	37
4.1	Théorie du complexe activé	37
4.2	Échange de ligands	39
5	Applications	40
5.1	Effet isotopique statique	40
5.2	Bromation du nitrométhane	40
5.3	Synthèse de l'urée	41
5.4	Substitution nucléophile	41
5.5	Influence de la force ionique sur la vitesse de réaction	42
5.6	Influence du solvant sur la vitesse d'une réaction entre espèces ioniques	43
6	Examen 2010	45
6.1	Fixation du monoxyde de carbone	45
6.2	Principe de Curtin-Hammett	47
7	Examen 2011 : Photolyse d'un complexe	49
7.1	Généralités	49
7.2	Suivi cinétique	50
7.3	Grandeurs d'activations	51
8	Examen 2012 : Conductivité d'un solide ionique d'iodure d'argent	53
8.1	Généralités	53
8.2	Grandeurs d'activation	54

Introduction

La théorie de l'état de transition, également appelée théorie du complexe activé,¹ permet de pouvoir interpréter la constante de vitesse d'une réaction à l'aide de grandeur thermodynamique. En allant au delà d'un facteur de fréquence ou de l'énergie d'activation du modèle d'Arrhénius, l'obtention de grandeurs caractéristiques de la cinétique de la réaction permet de valider ou invalider certains types de mécanismes proposés. On peut également avoir une approche quantitative et rigoureuse pour comparer des grandeurs thermodynamiques correctement définies.

La théorie de l'état de transition permet également d'asseoir solidement le calcul d'une constante de vitesse à partir de données microscopiques, elle permet donc de naviguer entre approche micro et macroscopique de manière contrôlée.

1. L'IUPAC recommande le nom « théorie de l'état de transition ».

Première partie

D'Arrhénius à la faillite de la théorie des collisions

1 La loi d'Arrhénius

En 1889, Arrhénius propose la loi phénoménologique suivante :

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

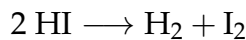
qui lie la constante de vitesse à 2 grandeurs :

- E_a : l'énergie d'activation, qui est vu comme l'énergie entre la zone de la surface d'énergie correspondant aux réactifs et le maximum de l'énergie potentielle sur le trajet correspondant à la réaction chimique ;
- \mathcal{A} appelé facteur de fréquence qui est à priori purement phénoménologique.

Cette loi étant phénoménologique, il est à priori impossible de prévoir la valeur des deux paramètres \mathcal{A} et E_a .

2 La théorie des collisions

C'est ce que cherchent à faire Max Trautz et William Cudmore McCullagh Lewis indépendamment en 1916 et 1918. Un des modèles utilisés est la réaction



Dans cette théorie basée sur la cinétique des gaz, on cherche à estimer la probabilité qu'ont deux molécules à se rencontrer. On aboutit à un nombre de collision de la forme

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

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 $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$. Si on suppose que seules les molécules ayant une énergie supérieure à l'énergie d'activation réagissent, on aboutit à l'expression suivante de la constante de vitesse :

$$k = A_{\text{théo}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = N_A N_B \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

- $\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{AB}}\right)^{\frac{1}{2}}$ est la vitesse relative moyenne des molécules A par rapport aux molécules B.
- N_i est le nombre de molécules par unité de volume.
- σ_{AB} : diamètre moyen de collision (section efficace)

2.1 Introduction du facteur stérique

Un des succès de cette théorie est d'avoir une forme analogue à celle donnée par Arrhénius tout en permettant le calcul du facteur de fréquence et son évolution avec la température en $T^{1/2}$. Cependant, assez rapidement, en cherchant à généraliser la théorie, il apparaît certains cas où le nombre de collision expérimental est plus faible que celui prévu par la théorie.

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

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

La théorie prévoyant une géométrie sphérique, on a introduit

artificiellement un facteur stérique :

$$P = \frac{A_{\text{exp}}}{A_{\text{théo}}}$$

correspondant à l'écart entre la théorie et l'expérience. Ce facteur sert à rendre compte d'une orientation préférentielle pour que la réaction ait lieu. Mais à priori, ce facteur ne peut pas être calculé, il n'y a alors plus de progrès par rapport à la loi d'Arrhénius.

De même, on a étendu la théorie des collisions aux réactions en solution moyennant certaines approximations. Cependant, pour l'addition d'un halogénoalcane sur une amine tertiaire, la vitesse expérimentale est 10^8 fois plus faible que celle calculée. On peut penser que c'est l'extension abusive de la théorie qui aboutit à des résultats aussi extrêmes², mais il a été montré qu'en phase gaz, ces réactions sont au moins aussi lentes voire plus lentes.

On peut également noter que pour la dernière réaction du tableau 1, on a un facteur stérique supérieur à 1. Cette observation est alors en complet désaccord avec l'introduction artificielle du facteur stérique qui devrait toujours être inférieur ou égal à 1.

2.2 Les limites du facteur stérique

Au delà de ce désaccord entre expérience et théorie, une faiblesse plus fondamentale de cette théorie peut être mise en évidence pour une réaction équilibrée. Pour une réaction $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2 AB$ On a :

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

De plus, à l'équilibre, la constante d'équilibre peut s'écrire

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

Or

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

2. On pensait à l'époque que le solvant désactivait les molécules.

On remarque alors qu'il manque un terme entropique qui ne peut être contenu que dans le terme $\frac{P_1 Z_1}{P_{-1} Z_{-1}}$.

L'idée de la théorie de l'état de transition est donc de réécrire (comme annoncé en 1911 !!) k comme dépendant d'un terme entropique :

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

Deuxième partie

Introduction à la physique statistique

La thermodynamique d'un système est caractérisé par des grandeurs thermodynamiques macroscopiques comme l'énergie interne (U), l'entropie (S) l'énergie libre (F), etc. Ces grandeurs, facilement mesurables, découlent des propriétés microscopiques des entités qui composent le système. La physique statistique permet de faire le lien entre grandeurs « macroscopique » et « microscopiques ». La plupart du temps, le nombre d'entités composant le système est de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$). Le nombre de variables qui serait nécessaire pour décrire uniquement position et vitesse serait alors déjà colossal. Ainsi, le principe de la physique statistique est d'utiliser une approche probabiliste pour caractériser les différentes propriétés des molécules. Les différentes grandeurs seront alors décrites par des probabilités de distribution.

1 Mise en évidence de quelques distributions et leurs propriétés

1.1 Atmosphère isotherme et facteur de Boltzmann

1.1.1 Évolution de la pression avec l'altitude

Dans le cadre du modèle, on fait les hypothèses suivantes

- l'atmosphère est isotherme avec $T = T_0$;
- elle est constituée d'un gaz parfait de masse molaire égale à celle observée expérimentalement ;
- le champ de pesanteur terrestre est uniforme.

On applique le principe fondamental de l'hydrostatique :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(P) = \rho \overrightarrow{g} \quad (1)$$

où :

- P est la pression ;
- ρ est la masse volumique de l'air ;

— \vec{g} le champ de pesanteur.

La projection de cette équation sur l'axe z donne :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g = -\frac{PM}{RT_0} g \quad (2)$$

On a ici utilisé l'équation d'état du gaz parfait : $PV = NRT$ pour exprimer la densité volumique de l'air.

L'intégration donne :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{z}{H_0}\right) \quad \text{avec } H_0 = \frac{RT_0}{PM} \quad (3)$$

On peut ré-écrire cette équation sous la forme :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{E_P(z)}{k_B T}\right) \quad (4)$$

avec $E_P(z)$ l'énergie potentielle de pesanteur.

On peut noter la compétition dans le terme exponentiel entre l'énergie potentielle de pesanteur qui tend à diminuer l'altitude des particules et l'énergie thermique ($k_B T$) qui contribue à avoir des particules à une altitude plus élevée.

1.1.2 Distribution des molécules

Si on s'intéresse à la densité de particule surfacique à l'altitude z , elle est proportionnelle à la pression :

$$n(z) = \frac{P(z)}{k_B T_0} = n(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) \quad (5)$$

Le nombre total surfacique de molécule est égal à :

$$N_0 = \int_0^\infty n(z) dz = \frac{n(0)k_B T_0}{mg} \quad (6)$$

On en déduit que la probabilité de trouver une particule à l'altitude z est égale à :

$$p(z) = \frac{n(z)}{N_0} = \frac{mg}{k_B T_0} \times \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) = \frac{mg}{k_B T_0} \times \underbrace{\exp\left(-\frac{E_P(z)}{k_B T}\right)}_{\text{Facteur de Boltzmann}} \quad (7)$$

Sur ce premier exemple, on voit que la probabilité d'avoir une particule en z est gouvernée par un terme exponentiel (appelé facteur de Boltzmann) qui met en compétition énergie potentielle et agitation thermique.

1.2 Distribution de vitesse pour un gaz parfait monoatomique : distribution de Maxwell Boltzmann

On fait les hypothèses suivantes :

- on considère un gaz parfait sans interactions autres que les collisions entre molécules ;
- le système est isotrope ;
- le gaz est monoatomique ;
- l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est égale à $\frac{3}{2}k_B T$.

Pour connaître la vitesse d'une particule à un temps t , il faudrait connaître l'ensemble des vitesses initiales pour toutes les molécules puis propager les molécules pour reproduire les collisions ayant lieu au temps t_i qui entraînent une variation $\Delta \vec{v}(t_i)$ de la vitesse. On aurait alors :

$$v_j(t) = \vec{v}_j(t=0) + \sum_i \Delta \vec{v}_j(t_i) \quad (8)$$

Encore une fois, le nombre particules à considérer ainsi que le nombre de collisions est trop grand pour pouvoir considérer chaque molécule isolément. Il va falloir passer à une description probabiliste. La vitesse va alors être considérée comme une variable aléatoire ayant une fonction de distribution donnée.

Si on s'intéresse uniquement à la composante v_x de la vitesse selon x , on va alors chercher à trouver la fonction de distribution associée.

1.2.1 Théorème central limite

Sous des conditions assez générales, la somme d'un grand nombre de variables aléatoires est une variable aléatoire de distribution gaussienne.

L'application du théorème à la vitesse v_x donne la probabilité d'avoir une vitesse v_x à dv_x près :³

$$dp(v_x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\left(-\alpha(v_x - v_0)^2\right) dv_x \quad (9)$$

Le gaz étant isotrope, la probabilité doit être centrée sur 0, on en déduit que $v_0 = 0$.

Par isotropie, et suite à un changement de variable en coordonnées sphérique pour respecter la symétrie, la probabilité d'observer une vitesse de module \vec{v} est égale :

$$dp(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3 \exp\left(-\alpha v^2\right) dv \quad (10)$$

Il faut maintenant déterminer la valeur de la constante α . Pour cela, on va utiliser l'hypothèse sur l'énergie cinétique.

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle \Leftrightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (11)$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 p(v_x) dv_x = \frac{1}{2\alpha} \quad (12)$$

On déduit des deux équations précédentes :

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T} \quad (13)$$

D'où :

$$p(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \times \frac{1}{k_B T}\right) \quad (14)$$

$$= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c(v)}{k_B T}\right) \quad (15)$$

L'équation (15) a une forme très semblable à l'équation (7) avec de nouveau le facteur de Boltzmann qui apparaît. Il y a encore une fois compétition entre l'énergie cinétique et l'agitation thermique.

3. Qui résulte bien de la somme de nombreux changement de vitesse, qui correspondent à des variations « aléatoires » de la vitesse lors des collisions.

L'expression trouvée correspond à la distribution de Maxwell-Boltzmann. Pour cette distribution, la vitesse moyenne est égale à

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{m}} \quad (16)$$

La vitesse ayant la probabilité maximale est égale à :

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (17)$$

Par définition, la vitesse quadratique moyenne est égale à $\frac{3}{2}k_B T$.

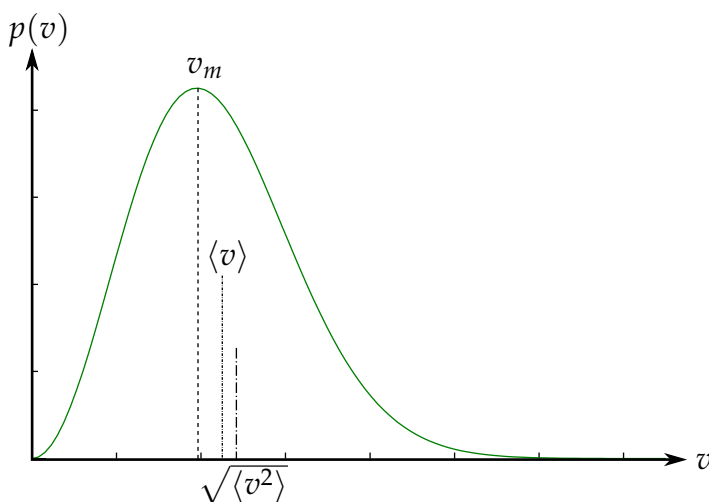


Figure 1

1.3 Probabilité d'avoir une particule à l'altitude z avec une vitesse v

Pour le modèle de l'atmosphère isotherme, la position des atomes est décorrélée de leur vitesse, la probabilité d'avoir une particule à

l'altitude z avec une vitesse v est donnée par :

$$p(z, \vec{v}) = p(z)p(v) \quad (18)$$

$$= \frac{mg}{k_B T_0} \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^3 \exp \left(- (E_p(z) + E_c(v)) \times \frac{1}{k_B T} \right) \quad (19)$$

$$\propto \exp \left(- \frac{E_{\text{tot}}(z, v)}{k_B T} \right) \quad (20)$$

Encore une fois, on retrouve le facteur de Boltzmann qui met en compétition l'énergie totale d'une molécule (qui ici se réduit à l'énergie cinétique et potentielle de pesanteur) et l'agitation thermique.

Pour une ensemble de N molécules, la probabilité d'avoir les N particules en (z_1, \dots, z_N) avec des vitesses $(\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$ est égale à :

$$p(z_1, \dots, z_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N) = \left(\frac{mg}{k_B T_0} \right)^N \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3N} \exp \left(\frac{-E_{\text{tot}}(z_1, \dots, z_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)}{k_B T} \right) \quad (21)$$

Comme les différentes variables sont indépendantes, la probabilité totale est égale au produit des probabilités grâce à l'additivité des énergies et la forme exponentielle du facteur de Boltzmann.

2 Généralisation : ensemble canonique

2.1 Distribution de probabilité

L'ensemble canonique correspond à un système pour lequel on a fixé :

- T la température ;
- V le volume ;
- N le nombre de particules.

En pratique, la « bonne » variable thermodynamique associée à l'ensemble canonique est l'énergie libre F .

Pour l'ensemble canonique, la probabilité de trouver un système dans un état quantique α d'énergie E_α est

proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E_\alpha}{k_B T}\right)$

$$p_{T,V,N}(E_\alpha) \propto \exp(-\beta E_\alpha) \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (22)$$

2.2 Fonction de partition

Par définition, la somme des probabilités doit être égale à 1 :

$$\sum_{\{\alpha\}} p_{T,V,N}(E_\alpha) = \sum_{\{E_\alpha\}} g(E_\alpha) p_{T,V,N}(E_\alpha) = 1 \quad (23)$$

avec $g(E_\alpha)$ la dégénérescence associée à E_α . Cette condition de normalisation fait apparaître une nouvelle grandeur :

$$Z = \sum_{\{\alpha\}} \exp(-\beta E_\alpha) = \sum_{\{E_\alpha\}} g(E_\alpha) \exp(-\beta E_\alpha) \quad (24)$$

Z est appelée fonction de partition. Toutes les énergies sont référencées par rapport à l'état fondamental du système considéré, on verra dans la partie IV les conséquences que peut avoir ce choix.

Cette grandeur ne dépend pas des états possibles du système car elle résulte de la sommation sur l'ensemble de ces derniers. Par contre, elle dépend de la température T . La fonction de partition résulte de la « compétition » entre le facteur de Boltzmann et la dégénérescence associée à l'énergie correspondante. Le facteur de Boltzmann fait rapidement tendre vers zéro le terme $g(E_\alpha) p_{T,V,N}(E_\alpha)$. Cependant, la dégénérescence $g(E_\alpha)$ peut être extrêmement grande et faire en sorte que même des états d'énergie très supérieure à $k_B T$ aient une contribution non négligeable dans la fonction de partition.

2.3 Lien entre fonction de partition et grandeurs thermodynamiques macroscopiques

L'énergie moyenne du système est donnée par :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{i\}} E_i \exp(-\beta E_i) = \frac{1}{Z} \sum_{\{i\}} -\frac{\partial}{\partial \beta} \exp(-\beta E_i) \quad (25)$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\underbrace{\sum_{\{i\}} \exp(-\beta E_i)}_{=Z} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (26)$$

Ici, l'énergie moyenne est la somme des énergies cinétiques et potentielle microscopiques du système. On peut donc assimiler l'énergie moyenne à l'énergie interne U : $\langle E \rangle = U$.

De même, à partir de la relation de Gibbs-Helmoltz, on peut remonter à l'expression de l'énergie libre :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,N} = -\frac{U}{T^2} = k_B \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (27)$$

Or :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-k_B T \ln Z}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} \quad (28)$$

On en déduit :

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z + T f(V, N) \quad (29)$$

On peut montrer que $f(V, N) \equiv 0$, donc :

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z \quad (30)$$

L'accès à $F(T, V, N)$ assure l'accès à toutes les grandeurs thermodynamiques puisqu'elle est exprimée dans ses variables canoniques.

On peut ainsi avoir l'expression de l'entropie :

$$S = \frac{E - F}{T} = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle) \quad (31)$$

On peut ainsi voir que les fonctions de partitions sont des objets mathématiques qui contiennent l'ensemble des propriétés à l'équilibre d'un système. En effet, une fois que l'on a accès à la fonction de partition d'un système, cela sous-entend non seulement que l'on a sa spectroscopie complète, mais également toutes les informations thermodynamiques associées : entropie, enthalpie, température, capacité calorifique, etc. En effet, toutes ces grandeurs découlent directement de l'expression de la fonction de partition en fonction des différents paramètres.

2.4 Factorisation de la fonction de partition

La connaissance de l'ensemble des niveaux énergétiques d'un système est en général un problème hors de portée pour le théoricien. Cependant, moyennant quelques simplifications, on peut fortement simplifier l'expression de la fonction de partition d'un système.

On suppose que l'énergie d'un état du système peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} + E_{\text{nucléaire}}$$

ce qui revient à dire que l'expression des niveaux énergétiques associés à chaque type de degré de liberté sont indépendants. La fonction de partition d'une molécule peut alors se factoriser sous la forme suivante :

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}} \times Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{électronique}} \times Z_{\text{nucléaire}}$$

Une fois cette factorisation faite, on peut encore simplifier l'expression de la fonction de partition, en effet, dans l'équation (24), on voit qu'il faut comparer l'ordre de grandeur des énergies par rapport à $k_B T$ pour voir si la sommation sur tous les états est réellement nécessaire.

La température n'est pas suffisante pour peupler les états excités électroniques ou nucléaires. Uniquement le fondamental est peuplé et la sommation dans la fonction de partition s'arrête dès le premier terme. De même, les niveaux électroniques sont généralement trop hauts en énergie pour être peuplé avec la température. Dans ces deux cas on peut alors également considérer que la fonction de

Degré de liberté	Écart énergétique	Fonction de partition
translation	1 cm^{-1}	$Z \gg 1$
rotation	10 cm^{-1}	$Z \gg 1$
vibration	1000 cm^{-1}	$Z \approx 1$
électronique	1 eV	$Z = 1$
nucléaire	1 MeV	$Z = 1$

Tableau 2 – Ordre de grandeur des écarts énergétiques en fonction du degré de liberté considéré. Le terme $k_B T$ vaut environ 210 cm^{-1} à 300 K.

partition électronique est proche de l'unité et indépendante de T .⁴

Pour chacun des termes restant, il faut connaître les énergies ainsi que la dégénérescence associée aux états correspondants. On effectue alors ensuite la sommation dans l'équation (24).

3 Expression de quelques fonctions de partition

Pour la calcul des fonctions de partition, on se place ici tout le temps dans l'ensemble canonique.

3.1 Fonction de partition de vibration

Pour un oscillateur harmonique :

$$E_{\text{vibration}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

La fonction de partition associée s'écrit donc :

$$Z_{\text{vibration}} = \sum_n \exp(-\beta E_{\text{vibration}}) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

On a auparavant corrigé l'énergie de translation de l'énergie de point zéro pour avoir une convention d'énergie appropriée.

4. Si on effectue des réactions photochimiques ou nucléaires, ces approximations sont alors fausses et il faut alors considérer explicitement les fonctions de partition associées.

3.2 Fonction de partition de translation

Pour une particule dans une boîte de dimension $a \times b \times c$.

$$E_{\text{translation}} = \frac{h^2}{8m} \left(\left(\frac{n_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{n_b}{b} \right)^2 + \left(\frac{n_c}{c} \right)^2 \right)$$

Avec n_a , n_b et n_c des nombres entiers.

$$Z_{\text{translation}} = \sum_{n_a} \sum_{n_b} \sum_{n_c} \exp(-\beta E_{\text{translation}}) \simeq \frac{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} abc$$

3.3 Fonction de partition de rotation

Pour une molécule diatomique hétéronucléaire

$$E_{\text{rotation}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Avec J un nombre entier et $I = \mu r_{\text{AB}}^2$ le moment d'inertie associé. La dégénérescence associée est $2J+1$, la fonction de partition s'écrit donc :

$$Z_{\text{rotation}} = \sum_0^{\infty} (2J+1) \exp(-\beta E_{\text{rotation}}) \simeq \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} = \frac{k_B T}{B}$$

4 Équivalence entre les ensembles

En physique statistique, il existe plusieurs ensembles auxquels correspondent des grandeurs thermodynamiques adaptées au calcul des différentes fonctions d'état.

Ensemble	Variables fixées	Fonction de partition	Fonction d'état « naturelle »
micro-canonique	N, V, E		U
canonique	N, V, T	Z	F
grand-canonique	$\mu, V, T,$	Θ	G

Tableau 3

À la limite thermodynamique, il y a équivalence entre les différents ensembles. La limite thermodynamique correspond à :

- $N \rightarrow \infty$;
- $V \rightarrow \infty$;
- $\frac{N}{V} \rightarrow \text{Constante}$.

La démonstration de la formulation de l'état de transition dans l'ensemble grand-canonique étant plus technique, nous allons travailler uniquement dans l'ensemble canonique. On utilisera ensuite l'équivalence entre les ensembles à l'équilibre thermodynamique pour généraliser la formule.

5 Lien entre physique statistique et équilibre chimique

On va ici s'intéresser à une réaction chimique symbolisée par :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (32)$$

5.1 Fonction de partition et potentiel chimique

Pour un ensemble de N particules indépendantes, les énergies moléculaires s'additionnent et les fonctions de partition par molécule se multiplient donc pour obtenir la fonction de partition globale.

$$Z^0 = \sum_{i=1}^N \sum_{\{\alpha\}} \exp(-\beta E_{i,\alpha}) = \prod_{i=1}^N z_i \quad (33)$$

où :

- $E_{i,\alpha}$ est l'énergie de la particule i dans l'état α ;
- z_i est la fonction de partition de la particule i .

Si toutes les particules sont identiques, on a alors : $Z^0 = z^N$. Seulement, avec cette expression, on effectue un double comptage : en effet, on considère alors comme différents des états pour lesquels des particules indicées i et j sont inter-changées. Pour corriger ce phénomène de double-comptage lié à l'indiscernabilité, il faut corriger la fonction de partition par un terme $N!$:

$$Z = \frac{Z^0}{N!} = \frac{z^N}{N!} \quad (34)$$

À l'aide de la formule de Stirling :

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (35)$$

l'énergie libre est alors égale à :

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left(\frac{z^N}{N!} \right) = -Nk_B T \ln z + k_B T \ln N! \quad (36)$$

$$= -Nk_B T \ln z + k_B T N \ln N - Nk_B T \quad (37)$$

Ce qui permet d'en déduire l'expression du potentiel chimique :

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = -k_B T \ln z + k_B T \ln N = -k_B T \ln \left(\frac{z}{N} \right) \quad (38)$$

Ce qui permet également de remonter à l'activité d'un constituant :

$$a_i = \exp \left(\frac{\mu_i}{RT} \right) \quad (39)$$

5.2 Expression de la constante d'équilibre

À l'équilibre chimique :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (40)$$

Ce qui équivaut à :

$$-k_B T \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{z_i}{N_i} \right) = 0 \quad (41)$$

$$\Leftrightarrow \sum_i \ln \left[\left(\frac{z_i}{N_i} \right)^{\nu_i} \right] = 0 \quad (42)$$

$$\Leftrightarrow \prod_i \left(\frac{z_i}{N_i} \right)^{\nu_i} = 1 \quad (43)$$

$$\Leftrightarrow \prod_i z_i^{\nu_i} = \prod_i N_i^{\nu_i} \quad (44)$$

La constante d'équilibre sur l'échelle des pressions peut s'écrire :

$$K_p^\circ = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{N_i k_B T}{P^\circ V} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{k_B T}{P^\circ V} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i N_i^{\nu_i} \quad (45)$$

$$= \left(\frac{k_B T}{P^\circ V} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i z_i^{\nu_i} \quad (46)$$

On a ainsi établi formellement le lien entre constante d'équilibre et fonction de partition dans le cas d'un gaz parfait. Cette relation reste valable dans le cas le plus général.

Une des difficultés réside dans le choix de la référence énergétique. Par convention, on calcule les fonctions de partition en prenant le fondamental de la molécule comme origine des énergies. Cependant, la position du fondamental dépend de l'espèce chimique considérée. Il faut donc prendre une référence commune des énergies pour l'ensemble des molécules. Ainsi, si on note z° la fonction de partition calculée avec le fondamental de chaque molécule pris comme référence, la formule (46) prend alors la forme :

$$K_p^\circ = \left(\frac{k_B T}{P^\circ V} \right)^{\sum_i \nu_i} \prod_i (z_i^\circ)^{\nu_i} \exp \left(-\frac{\Delta E_0}{k_B T} \right) \quad (47)$$

où ΔE_0 est la différence d'énergie entre les niveaux fondamentaux des différentes espèces chimiques. On a : $\Delta E_0 = \Delta_r U^\circ(0 \text{ K})$. Le terme exponentiel est introduit pour prendre en compte la correction d'énergie de point zéro.

De plus, on voit que l'expression de K_p° donnée à l'équation (46) présente un terme $\left(\frac{k_B T}{P^\circ V} \right)^{\sum_i \nu_i}$ qui pourrait laisser penser que K_p° dépend du volume. Ce paradoxe est levé grâce à l'expression des fonctions de partitions $\prod_i z_i^{\nu_i}$ qui font apparaître lui aussi un terme proportionnel à $V^{\sum_i \nu_i}$. La constante d'équilibre ne dépend donc bien que de la température.

Troisième partie

Théorie de l'état de transition

La théorie conventionnelle a été formulée par Henry Eyring et M.G. Evans/M. Polanyi en 1935 de manière indépendante. On utilise également le nom de « Théorie du complexe activé ».

1 Définitions et hypothèses

1.1 Définitions

État de transition : Portion de la surface d'énergie potentielle délimitant une zone où les réactifs ont une chance équiprobable d'aller aux réactifs ou aux produits. C'est un point selle d'ordre 1.

Complexe activé : Géométrie correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition.

1.2 Hypothèses

1. Une molécule arrivée à l'état de transition continue sans revenir en arrière.
2. La distribution énergétique des molécules suit la distribution de Boltzmann, même si le système n'est pas à l'équilibre.
3. 1 mouvement spécifique est responsable de la réaction.
4. Les particules ont un mouvement classique, il n'y a pas d'effet tunnel.

2 Formulation de l'expression de la vitesse de réaction

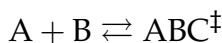
2.1 Réaction associée à une vibration

On considère la réaction $A + B \rightleftharpoons C$ en passant par le complexe activé ABC^\ddagger

Si on suppose que le seul mouvement impliqué pour passer du réactif au produit est une vibration et que la réaction est à l'équilibre

thermodynamique. Les réactifs et le produits sont donc en équilibre avec le complexe activé.

On peut alors écrire que la constante d'équilibre associée à



est :

$$K_c = \mathcal{N}_A \frac{Z_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{[ABC^\ddagger]_{\text{eq}} \times c^\circ}{[A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}} \times \frac{\gamma_{ABC^\ddagger}}{\gamma_A \times \gamma_B} \quad (48)$$

Le rapport $K_\gamma = \frac{\gamma_{ABC^\ddagger}}{\gamma_A \times \gamma_B}$ est le rapport des coefficients d'activité. Pour l'instant, on prend $K_\gamma = 1$. On verra que pour les réactions ioniques, le facteur K_γ interviendra.

On va particulariser le mouvement spécial de vibration

$$Z_{ABC^\ddagger} = Z'_{ABC^\ddagger} \times z_{\text{vibration « spéciale »}}$$

On peut donc faire un développement limité de q_v en considérant que la fréquence de vibration est très faible pour le complexe activé :

$$z_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu}$$

On peut donc exprimer la concentration $[ABC^\ddagger]_{\text{eq}}$ grâce à l'équation (48) :

$$[ABC^\ddagger]_{\text{eq}} = \frac{k_B T}{h\nu} \mathcal{N}_A \frac{Z'_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}}{c^\circ K_\gamma}$$

La vitesse de la réaction correspond à une demi fréquence de vibration fois le nombre de molécules de complexe activé qui vont vers les produits.

$$v = 2\nu \frac{[ABC^\ddagger]_{\text{eq}}}{2}$$

Le premier facteur 2 vient du fait que lors d'une vibration complète, on revient à l'origine, on s'intéresse donc à une demi vibration. Le deuxième facteur 2 correspond au fait que seul la moitié

des complexes activés vont dans le sens des produits lorsqu'ils sont dans leur état de transition.

On peut alors écrire la vitesse comme :

$$v = v[ABC^\ddagger]_{\text{eq}} = v \frac{k_B T}{h\nu} \mathcal{N}_A \frac{Z'_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[A]_{\text{eq}} [B]_{\text{eq}}}{c^\circ K_\gamma}$$

On voit donc que la fréquence particulière n'intervient plus dans l'expression finale de la constante de vitesse. De plus, on peut définir une nouvelle grandeur d'activation noté $\Delta^\ddagger G$ qui caractérise l'équilibre entre A, B et le complexe activé. Cette grandeur n'est pas associée à l'équilibre *stricto sensu* car elle est amputée de la contribution de la vibration spécifique.

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) = \mathcal{N}_A \frac{Z'_{ABC^\ddagger}}{Z_A \times Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

On peut alors écrire la constante de vitesse sous la forme :

$$k = \frac{k_B T}{hc^\circ \Delta n} \frac{K^\ddagger}{K_\gamma} = \frac{k_B T}{hc^\circ \Delta n} \frac{K^\ddagger}{K_\gamma} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H}{RT}\right)$$

On voit ici que le terme $\frac{k_B T}{h}$ a la dimension d'une fréquence et qu'il est présent indépendamment des réactifs A, B, C considérés.

De plus, on retrouve le fait que $\Delta^\ddagger G$ inclue un facteur entropique qui permet d'expliquer les gros écarts constatés entre l'expérience et la théorie pour la théorie des collisions.

En théorie, l'accès à la surface d'énergie potentielle permet de calculer $\Delta^\ddagger G$ et donc d'accéder quantitativement à la vitesse de la réaction.

2.2 Réaction associée à une translation

On pourrait croire que le fait que la vibration spéciale n'apparaît pas dans l'expression finale de la constante de réaction est lié au choix d'une réaction pour laquelle le mouvement spécial est de ce type, cependant, on peut reprendre exactement le même raisonnement pour un mouvement translationnel.

Pour ce type de mouvement spécial, la vitesse s'exprime comme la concentration en complexe activé fois la fréquence à laquelle le complexe activé traverse la barrière.

$$v = [\text{ABC}^\ddagger] \frac{\bar{v}}{\delta}$$

La longueur δ représente la longueur qu'aurait la petite portion de surface correspondant au col qui délimite l'état de transition, \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules. Comme auparavant, on isole la fonction de partition de translation responsable de la réaction de la fonction de partition totale du complexe activé :

$$Z_{\text{ABC}^\ddagger} = Z'_{\text{ABC}^\ddagger} \times z_t$$

Comme auparavant, on utilise l'expression de z_t pour obtenir l'expression de $[\text{ABC}^\ddagger]$.

$$[\text{ABC}^\ddagger] = \frac{(2\pi m_\ddagger k_B T)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta \mathcal{N}_A \frac{Z'_{\text{ABC}^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[\text{A}][\text{B}]}{c^\circ}$$

En calculant la vitesse moyenne des particules *allant des réactifs aux produits* à l'aide de la distribution de Boltzmann, on trouve :

$$\bar{v} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_\ddagger}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Comme auparavant, la grandeur arbitraire δ disparaît dans l'expression de la vitesse de réaction :

$$v = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_\ddagger}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\delta} \times \frac{(2\pi m_\ddagger k_B T)^{\frac{1}{2}}}{h} \delta \mathcal{N}_A \frac{Z'_{\text{ABC}^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[\text{A}][\text{B}]}{c^\circ}$$

$$v = \frac{k_B T}{h} \mathcal{N}_A \frac{Z'_{\text{ABC}^\ddagger}}{Z_A Z_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \frac{[\text{A}][\text{B}]}{c^\circ}$$

On retrouve une expression similaire à celle trouvée auparavant avec le même facteur de fréquence $\frac{k_B T}{h}$ et la grandeur d'activation $\Delta^\ddagger G$

3 Lien avec la théorie des collisions

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

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

Pour le complexe activé, il y a les degrés de liberté translationnels et rotationnels, on ne prend pas la fonction de partition vibrationnelle car c'est celle associée au mouvement spécial.

$$Z'_{ABC^\ddagger} = Z_t \times Z_r = \frac{(2\pi (m_A + m_B) k_B T)^{3/2}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

Avec $I = \sigma_{AB}^2 \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$

Si on cherche à calculer le facteur pré-exponentiel, on trouve :

$$\mathcal{A} = \frac{k_B T}{h} \frac{Z'_{ABC^\ddagger}}{Z_A Z_B} = \sigma_{AB}^2 \left(8\pi k_B T \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)^{1/2}$$

L'expression trouvée est alors identique au facteur pré-exponentiel trouvé avec la théorie des collisions. On peut ainsi comprendre l'origine de l'écart entre la théorie des collisions : on a oublié tous les mouvements possibles de la molécules. De plus, ici, σ_{AB} prend la signification d'une longueur comme la distance entre les atomes A et B au moment de la collision au lieu de le voir comme un diamètre moyen de collision.

Quatrième partie

Quelques applications

1 Effet isotopique

Lorsqu'un atome est remplacé par son isotope, on peut observer une variation de la vitesse de réaction. Cet écart de vitesse a surtout lieu lors de la rupture d'une liaison X-H lorsque un atome d'hydrogène est substitué par un atome de deutérium. Dans les autres cas, la différence de masse entre les différents isotopes est généralement trop faible pour être exploitable. La théorie de l'état de transition permet de comprendre en quoi la substitution isotopique affecte la constante de vitesse.

2 Effet isotopique primaire

Si on considère la rupture d'une liaison C-H, la constante de vitesse donnée par la théorie de l'état de transition est la suivante :

$$k_H = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_H}{Z_{R-H}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{k_B T}\right) \quad (49)$$

Si pour la même molécule, on remplace l'atome d'hydrogène par un atome de deutérium, la constante de vitesse s'écrit alors :

$$k_D = \frac{k_B T}{h} \frac{Z_R Z_D}{Z_{R-D}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{k_B T}\right) \quad (50)$$

Le rapport des deux vitesses peut donc s'écrire :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\frac{Z_R Z_H}{Z_{R-H}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-H)}{k_B T}\right)}{\frac{Z_R Z_D}{Z_{R-D}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0(R-D)}{k_B T}\right)} \quad (51)$$

Si les fragments R sont suffisamment gros, ce rapport peut se simplifier, en effet, on a alors $Z'_{R-D} \approx Z'_{R-H}$ et les deux valeurs de Z_R sont également proches.

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \frac{Z_H \exp\left(-\frac{\Delta E_0(\text{R-H})}{k_B T}\right)}{Z_D \exp\left(-\frac{\Delta E_0(\text{R-D})}{k_B T}\right)} \quad (52)$$

Le terme associé à E_0 varie en fonction de l'isotope considéré. En effet, on suppose que pour les deux liaisons C-H ou C-D, l'allure de la courbe d'énergie potentielle est la même. De plus, le potentiel à l'équilibre peut être modélisé par un potentiel harmonique associé à la même constante de force. Les énergies de point zéro (énergie du fondamental vibrationnel) sont égales à :

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} \quad (53)$$

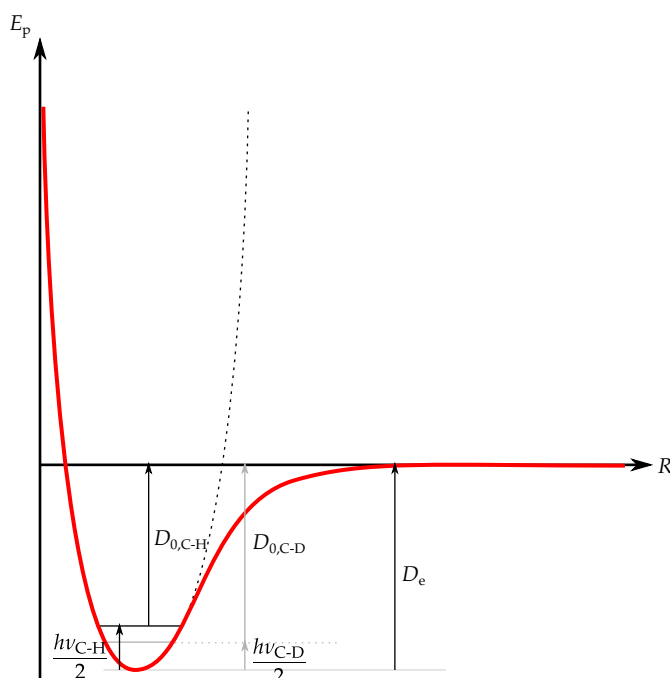


Figure 2 – Schéma donnant la différence d'énergie à fournir pour rompre la liaison C-H ou C-D.

L'énergie à fournir pour dissocier la liaison est donc différente

pour les deux composés

$$D_{0,RH} = D_e + (D_{0,RH} - D_e) = D_e - \frac{h\nu_{C-H}}{2} \quad (54)$$

$$D_{0,RD} = D_e + (D_{0,RD} - D_e) = D_e - \frac{h\nu_{C-D}}{2} \quad (55)$$

où D_e est l'énergie de dissociation depuis le fond du puits de potentiel et $D_{0,RD}$ l'énergie de dissociation depuis le fondamental.

Cette différence se retrouve dans la différence des E_0 :

$$\Delta E_0(R-H) - \Delta E_0(R-D) = \frac{h\nu_{C-D}}{2} - \frac{h\nu_{C-H}}{2} \quad (56)$$

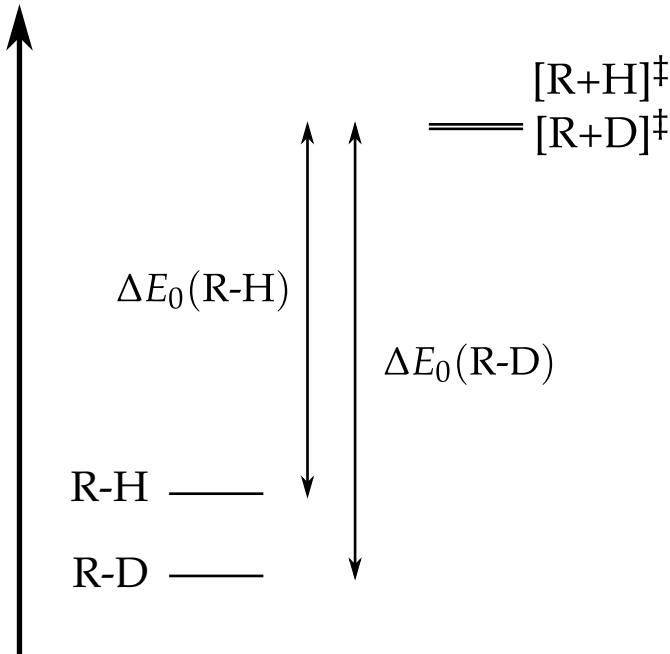


Figure 3 – Différence d'énergie de point zéro pour les deux cas.

On a donc :

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \frac{Z_H}{Z_D} \exp\left(\frac{\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}}{k_B T}\right) \quad (57)$$

Des nombres d'onde typiques pour les fréquences d'élongation sont $\nu_{C-H} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C-D} = 2150 \text{ cm}^{-1}$.

Si les deux fonctions de partitions pour l'atome de dihydrogène et le deutérium sont proche, alors, le rapport entre les deux constantes de vitesse est égal à :

$$\frac{k_H}{k_D} \approx \exp\left(\frac{h\nu_{C-H}}{2} - \frac{h\nu_{C-D}}{2}\right) = \exp\left(\frac{2900}{2} - \frac{2150}{2}\right) \approx 7 \quad (58)$$

Si le rapport des constante de vitesse est proche de cette valeur, alors c'est une indication que la liaison deutérée est responsable de l'étape cinétiquement déterminante. En pratique, tant que le rapport des vitesses est supérieur à deux, on parle d'effet isotopique primaire. Sinon, on parle d'effet isotopique secondaire : la deutération a une influence sur la cinétique, mais ce n'est pas la liaison deutéré qui est directement impliquée dans l'étape cinétiquement déterminante.

Cinquième partie

Bibliographie

- Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. *The theory of rate processes* 541.39 GLAS
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F., Zahraa O. *Cinétique et Catalyse* 541.39 SCAC
- Laidler K.J., Bunting P.S. *Kinetics of enzyme action* 541.39 LAID
- Laidler K.J. *Chemical kinetics* 541.39 LAID
- Atkins P., De Paula *Chimie Physique* 541

Sixième partie

Exercices

1 Théorie des collisions

1.1 Aspects théoriques

Soit un processus bimoléculaire entre deux espèces A et B. L'expression de la constante de vitesse obtenue dans le cadre de cette théorie est donnée par la formule :

$$k = \mathcal{N}_A \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \times P \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{en m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

On pose :

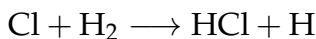
- $Z_0 = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}}$
- $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ la masse réduite du système. M_A et M_B sont les masses molaires de respectivement A et B en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ le diamètre moléculaire moyen en m.
- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro.
- T la température en Kelvin.

La vitesse moléculaire moyenne relative de A par rapport à B est donnée par la théorie cinétique des gaz : $\bar{v}_\mu = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$

1. À l'aide des données précédentes, expliquer la signification des divers paramètres introduits dans le cadre de cette théorie : Z_0 , E , et P .
2. Quelles sont les insuffisances les plus critiques de la théorie des collisions ?

1.2 Applications

1. Prévoir le terme pré-exponentiel \mathcal{A} , prévu par la loi d'Arrhénius, de la constante de vitesse à 350 K pour la réaction



à l'aide du modèle des sphères rigides. On supposera que les diamètres de Cl et H₂ sont 2 Å et 1,5 Å et que les masses molaires sont de 35 et 2 g.mol⁻¹ respectivement.

2. Sachant que la valeur expérimentale \mathcal{A}_{exp} du terme pré-exponentiel déterminée entre 300 K et 400 K est $1,2 \cdot 10^{10}$ L.mol⁻¹.s⁻¹, calculer le facteur stérique. Commenter son ordre de grandeur.

2 Calcul des composantes de la fonction de partition

On considère un gaz parfait $M = 50$ g.mol⁻¹ à la température $T = 300$ K et sous une pression de 1,0 atm.

1. Calculer les fonctions de partition z_t (espace à une dimension) et Z_t (espace à trois dimensions). Évaluer alors Z_t / \mathcal{N}_A la fonction de partition associée à une mole.
2. Donner l'expression littérale de la fonction de partition vibrationnelle Z_v associée à un mode de fréquence ν . Dans ce cas, on mesure l'énergie à partir du niveau vibrationnel fondamental $\nu = 0$. Calculer Z_v à température ambiante et à 1500 K pour $\nu = 2000$ cm⁻¹.
3. Calculer enfin la fonction de partition Z_r pour un rotor linéaire défini par la constante de rotation B . Application numérique pour $B(\text{HBr}) = 8,36$ cm⁻¹.
4. Commenter ces résultats.

3 Applications du cours

3.1 Thermolyse d'alcanes

Les vitesses de thermolyse des deux dérivés *cis* et *trans*-azoalcanes (R-N=N-R) ont été mesurées en fonction de la température

pour vérifier le mécanisme de décomposition. Dans l'éthanol, le dérivé *cis* est instable. On suit la cinétique de décomposition en mesurant la quantité d'azote produite en fonction du temps. Les constantes de vitesse mesurées sont reportées dans le tableau suivant :

$T(^{\circ}\text{C})$	-24,82	-20,73	-17,02	-13,00	-8,95
$k(10^4 \text{ s}^{-1})$	1,22	2,31	4,39	8,50	14,3

1. Calculer l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation pour cette réaction.
2. En déduire l'enthalpie libre d'activation à -20°C .
3. Quelles informations peut-on extraire de la valeur de l'entropie d'activation ?

3.2 Volume d'activation

1. Proposez une méthode pour accéder au volume d'activation (noté $\Delta^{\ddagger}V$) en supposant que l'on a accès à K^{\ddagger} .
2. Pour accélérer la réaction avec le paramètre choisi, quel doit être le signe $\Delta^{\ddagger}V$?
3. Donnez une expression de $\ln(k)$ en fonction de la pression à température fixée. On supposera que $\Delta^{\ddagger}V$ est indépendant de la pression et on utilisera une constante k_0 , $\Delta^{\ddagger}V$, T et P .

On considère une réaction de substitution : $\text{A-X} + \text{Y} \rightleftharpoons \text{A-Y} + \text{X}$.

4. Donnez au moins deux mécanismes limites possibles et expliquez en quoi l'accès au volume d'activation permet de déterminer le type de mécanisme privilégié.

4 Liens entre les grandeurs d'activations et les paramètres d'Arrhénius

4.1 Théorie du complexe activé

Soit le processus élémentaire $\text{A} + \text{BC} \xrightarrow{k} \text{AB} + \text{C}$.

Dans cette théorie, tout se passe comme si le complexe activé ABC^\ddagger était en équilibre avec les réactifs :



$$K_c = \prod_i a_i^{v_i} \text{ avec } a_i = \frac{C_i}{c^\circ} \text{ et } c^\circ \text{ une concentration unitaire choisie.}$$

Dans le cadre de ce modèle, on considère que la vitesse du processus élémentaire est égale à la vitesse de décomposition du complexe ABC^\ddagger en produits $AB + C$.

Soit $v = \nu[ABC^\ddagger]$ avec ν fréquence de vibration du complexe activé caractéristique de la rupture de la liaison correspondante.

1. Définir le complexe activé à l'aide d'un schéma énergétique.
2. Établir la relation entre k et $[ABC]^\ddagger$.

D'après la thermodynamique statistique, K_c peut s'écrire :

$$K_c = \frac{k_B T}{h\nu} K_c^\ddagger$$

en sortant explicitement du produit, la contribution de la vibration particulière.

— $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, constante de Boltzmann.

— $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$, constante de Planck.

— K_c^\ddagger « pseudo-constante » d'équilibre définie dans l'échelle des concentrations, amputée de la contribution de la vibration particulière.

3. En déduire la relation entre k et K_c^\ddagger .

On définit, par analogie avec une vraie constante d'équilibre, l'enthalpie libre standard d'activation $\Delta^\ddagger G^\circ$ par la relation :

$$K_c^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right)$$

4. Définir de même $\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$ et $\Delta^\ddagger U^\circ$.

Soit le processus élémentaire d'ordre 1 en phase gazeuse $A \xrightarrow{k_1} C + D$. On pose K_P^\ddagger , « pseudo-constante » d'équilibre définie dans l'échelle des pressions.

$$K_P^\ddagger = \frac{h\nu}{k_B T} K_P = \frac{h\nu}{k_B T} \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{\nu_i}$$

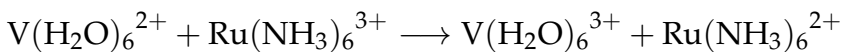
avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

5.

- (a) Donner la relation d'Arrhénius.
- (b) Établir la relation entre K_P^\ddagger et K_c^\ddagger .
- (c) Établir la relation entre $\Delta^\ddagger H^\circ$ et l'énergie d'activation E_a d'une part, et d'autre part la relation entre $\Delta^\ddagger S^\circ$ et le coefficient préexponentiel \mathcal{A} de la relation d'Arrhénius.
- (d) En déduire l'expression de $\Delta^\ddagger G^\circ$ en fonction de \mathcal{A} et E_a

4.2 Échange de ligands

La réaction d'oxydoréduction définie par l'équation chimique suivante :



a été étudiée par la technique « stopped-flow » avec une concentration en $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ dix fois supérieure à celle de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Les mesures d'absorbances à 275 nm de solutions à force ionique constante ajustée par addition d'acide perchlorique permettent de suivre l'évolution de la concentration $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}]$. À cette longueur d'onde, seule la forme oxydée du complexe de ruthénium absorbe. La cinétique de disparition de $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ est d'ordre 1, la constante de vitesse apparente k_1 , dépend de la concentration en $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et de la température. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau suivant :

1. Déterminer l'ordre partiel par rapport à l'ion $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

T (K)	285,8	285,8	285,8	317,8	317,8	317,8
10^4 $[V(H_2O)_6^{2+}]$ (mol.dm ⁻³)	2,00	17,50	48,00	2,70	12,00	37,30
k_1 (s ⁻¹)	0,232	2,030	5,590	0,394	1,750	5,460

Tableau 4 – Mesure de k_1 en fonction de la température et de la concentration en $[V(H_2O)_6^{2+}]$.

2. Calculer l'énergie d'activation et le coefficient pré-exponentiel de la relation d'Arrhénius appliquée à ce processus cinétique. En déduire les valeurs de $\Delta^\ddagger H^\circ$ et $\Delta^\ddagger U^\circ$.
3. Calculer l'entropie standard d'activation $\Delta^\ddagger S^\circ$ pour ce processus en utilisant le principe du calcul vu en 5. Interpréter le signe de $\Delta^\ddagger S^\circ$.
4. Déduire des question précédentes la valeur de $\Delta^\ddagger G^\circ$.

5 Applications

5.1 Effet isotopique statique

1. Écrivez l'expression de la constante d'équilibre K_H^\ddagger pour la réaction $R-H \rightleftharpoons R + H$.
2. Faites de même pour la dissociation K_D^\ddagger du fragment R-D.
3. En faisant le rapport des deux, en déduire un ordre de grandeur de la valeur de $\frac{K_H}{K_D}$ à température ambiante.

On donne $\nu_{CH} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{CD} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ et on supposera $m_R \gg m_D$.

5.2 Bromation du nitrométhane

La bromation du nitrométhane deutéré CD_3NO_2 à température ambiante en phase aqueuse a lieu 4,3 fois plus lentement que celle du nitrométhane hydrogéné CH_3NO_2 .

1. La théorie du complexe activé permet-elle de justifier cette différence ?

2. On exprimera les constantes de *vitesse* des deux réactions k_H et k_D en fonction des différentes fonctions de partition.

On donne $k_f(\text{C-H}) = 450 \text{ N.m}^{-1}$.

5.3 Synthèse de l'urée

La synthèse de l'urée en solution s'effectue suivant la réaction :



Les différentes valeurs de la constante de vitesse ont été mesurées à 30°C en fonction de la constante diélectrique ϵ_r de solvants constitués d'un mélange eau-glycol^(a) et d'un mélange eau-méthanol^(b).

1. D'après le tableau suivant, calculer la distance séparant les deux ions qui forment le complexe activé.
2. Évaluer la variation de l'énergie électrostatique lors de la formation du complexe activé.

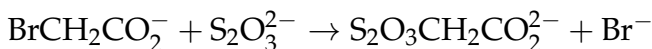
ϵ_r	76,7	63,5	60,0	55,0	50,0	45,0	40,0
$10^4 k^{(a)}$	6,25	15,9		30,4	45,5	77,7	125
$10^4 k^{(b)}$	6,25	11,3	14,1	19,1	26,5	38,4	50,9

Tableau 5 – Constante de vitesse de formation de l'urée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

On donne $\epsilon_0 = 8,85.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

5.4 Substitution nucléophile

On étudie la réaction entre le bromoacétate de sodium et le thio-sulfate de sodium en solution aqueuse à 25°C :



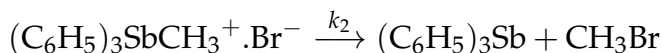
On admet que cette réaction est d'ordre 1 par rapport à tous les réactifs. En utilisant les concentrations initiales des réactifs égales à $1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on détermine une constante de vitesse égale à $0,317 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$.

1. Calculer la constante de vitesse à dilution infinie k_∞ .

On rappelle : $\log(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I}$ $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ avec m_i la molalité du composé et $A \approx 0,5 \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2}$

5.5 Influence de la force ionique sur la vitesse de réaction

La conductivité de solutions de bromure de triphénylméthylstibonium $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbCH}_3^+ \cdot \text{Br}^-$, dans l'acétonitrile (solvant non ionisé) à 298 K décroît avec le temps à cause de la réaction de décomposition suivante :



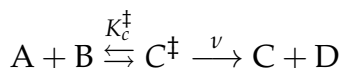
au cours de laquelle il y a formation d'espèces moléculaires neutres.

La vitesse initiale d'évolution de la conductivité, v_c , en fonction de la concentration initiale en réactif, C_0 , est reportée ci dessous avec les valeurs de la conductance initiale, G_0 , et le degré de dissociation, α , du réactif :

$10^3 C_0$ (mol.dm ⁻³)	5,987	3,085	1,462	0,7803
$10^4 G_0$ (Ω^{-1})	36,25	22,46	12,16	7,041
α	0,633	0,737	0,821	0,872
$10^9 v_c$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,596	0,7961	0,2882	0,1095

Tableau 6 – Évolution de v_c en fonction de C_0 , G_0 , α

1. Établir la relation (1) entre la vitesse de la réaction, k_2 et la force ionique I .
2. En utilisant le modèle du complexe activé :



Montrer que

$$k_2 = k_{0,2} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_\ddagger} \quad (2)$$

avec $k_{0,2} = \lim_{I \rightarrow 0} k_2 = \frac{k_B T}{h C_0} K_C^\ddagger$ et $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_\ddagger$ coefficient d'activité de A, B et C^\ddagger respectivement.

3. À l'aide des deux relations (1) et (2) et des données de l'énoncé, déterminer B et $k_{0,2}$. On rappelle la formule de Debye-Huckel : $\log \gamma_i = -B z_i^2 \sqrt{I}$

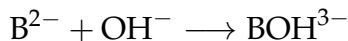
5.6 Influence du solvant sur la vitesse d'une réaction entre espèces ioniques

Supposons le complexe activé formé par l'association de deux ions A et B de charge $z'e$ et $z''e$ situés à la distance R_0^\ddagger . Dans ces conditions, on admet que l'enthalpie libre de formation du complexe activé, $\Delta^\ddagger G$, est composé d'un terme d'interaction électrostatique, $\Delta^\ddagger G_e$, et d'un terme non électrostatique $\Delta^\ddagger G_{ne}$.

1. Exprimer $\Delta^\ddagger G_e$ en fonction de z', z'', e, ϵ_r et R_0^\ddagger . En déduire l'expression de la constante de vitesse à dilution infinie k_0 de la réaction bimoléculaire entre les deux ions A et B.

Pour tester le modèle précédent, deux réactions ont été étudiées dans des solvants de permittivité relative, ϵ_r variable.

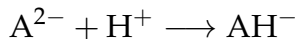
La cinétique de décoloration du bleu de bromophénol en milieu basique est contrôlée par une étape bimoléculaire de type



Les valeurs de constante de vitesse obtenues dans les divers solvants sont les suivantes :

ϵ_r	60	65	70	75	79
$\log k_0$	-0,987	0,201	0,751		

La réaction d'un ion azadicarbonat sur un proton est contrôlée par une étape de type



Les valeurs de constante de vitesse obtenues dans les divers solvants sont présentées ci-après :

ϵ_r	35	45	55	65	79
$\log k_0$	12,22	11,58	11,14	10,73	10,34

2. Ces deux réactions vérifient-elles le modèle électrostatique présenté ?
3. Calculer pour les deux réactions les distance R_0^\ddagger

On donne :

— $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

— $T = 298,15 \text{ K}$

6 Examen 2010

6.1 Fixation du monoxyde de carbone

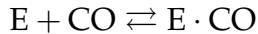
Lange R. et coll., *Biophys. J.*, 66, 89-98

Le but de cette étude est de comprendre les facteurs influençant l'oxydation de certains substrats par les cytochromes P450. Il est généralement admis que l'étape cinétiquement déterminante est la fixation de O_2 par un hème (atome de fer coordonné à une porphyrine).

On va s'intéresser à l'adsorption de CO par ces différentes enzymes afin de modéliser cette étape. On utilise CO plutôt que O_2 car il peut se lier plus fortement à l'enzyme. La cinétique est suivie grâce à l'absorbance des bandes de Soret à deux longueurs d'ondes proches de 450 nm. On appellera l'enzyme E dans la suite du sujet.

1. Rappelez les 4 hypothèses liées à la théorie de l'état de transition en expliquant succinctement leur utilité.

On considère que l'étape cinétiquement déterminante a le bilan suivant :



2. Donnez l'expression de la constante de vitesse en fonction de constantes fondamentales, de la température et de la grandeur K^\ddagger dont vous donnerez le sens physique. Quelle est la différence entre K^\ddagger et la constante d'équilibre K associée à un équilibre thermodynamique classique ?
3. Proposez une méthode permettant d'accéder à la mesure de $\Delta^\ddagger S$ et $\Delta^\ddagger H$ en ayant accès à k à différentes températures.

Une série de mesures pour le cytochrome P450_{scc} à pression atmosphérique a donné les valeurs suivantes :

$T(^{\circ}C)$	5	10	15	20	25	30	35
$k(10^4 s^{-1})$	10,33	12,75	15,62	19,00	22,98	27,62	33,00

- Donnez les valeurs de l'enthalpie d'activation et de l'entropie d'activation pour cette enzyme. Commentez leurs valeurs respectives.
- Exprimez la dérivée de $\ln(k)$ par rapport à la pression P en fonction du volume d'activation $\Delta^\ddagger V$ et de la température.

Une série de mesures pour l'hémoglobine qui n'est pas un cytochrome P450 mais est également une hémoprotéine à 25°C a donné les valeurs suivantes :

$P(\text{MPa})$	0.1	1	10	20	
$k(\text{s}^{-1})$	60 000	60 452	65 260	71 017	
$P(\text{MPa})$	30	40	50	60	100
$k(\text{s}^{-1})$	77 314	84 142	91 580	99 673	139 945

- Déterminez le volume d'activation, commentez son signe et sa valeur.

On a également fait varier les conditions expérimentales pour l'enzyme P450_{scc} :

Solvent dependence on the P-450_{scc} CO binding rate constant k_1 and on its activation volume ΔV^\ddagger

Experimental condition	k_1	ΔV^\ddagger	η/η_0
	$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	ml mol^{-1}	
Aqueous MOPS buffer, pH 7			
at 25°C	2.1×10^5	2 ± 2	1
at 5°C		2 ± 2	1
Tris buffer, pH 8.2	2.0×10^5	1 ± 1	1
300 mM NaCl	2.3×10^5	0 ± 1	1.03
40% ethylene glycol	2.4×10^5	5 ± 4	2.8
50% glycerol	2.8×10^4	0 ± 2	6.0

On a changé le pH, la force ionique et la viscosité.

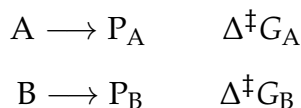
- À partir des données, que pouvez vous dire sur le rôle du solvant pour cette enzyme et l'étape cinétique considérée ?
- Une étude sur plusieurs hémoprotéine a montré que lorsque l'hème est lié à la protéine par une liaison de coordination faisant intervenir un azote, le volume d'activation était négatif alors que lorsque la liaison de coordination fait intervenir un soufre, le volume d'activation est très légèrement positif. Interprétez.

6.2 Principe de Curtin-Hammett

Landis C., Halpern J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1746-1754

On va chercher à expliquer la formation préférentielle de certains isomères en catalyse. **A** et **B** sont deux conformères qui réagissent pour former deux produits différents **P_A** et **P_B** respectivement via les complexes activés **A[‡]** et **B[‡]**.

Le système évolue à température et volume fixé. Soient $\Delta^\ddagger G_A$ et $\Delta^\ddagger G_B$ les grandeurs d'activations associées à chacune des deux réactions.



Les conformères **A** et **B** sont en équilibre et la grandeur de réaction associée est notée $\Delta_r G_E$



On suppose que l'équilibre entre **A** et **B** est toujours réalisé donc que le complexe activé **E[‡]** associé à cet équilibre est relativement bas en énergie $\Delta^\ddagger G_E \ll \Delta^\ddagger G_A, \Delta^\ddagger G_B$.

On choisit un cas tel que **A** soit le conformère majoritaire et pour lequel on a $\Delta^\ddagger G_A > \Delta^\ddagger G_B$

1. Sur un diagramme d'enthalpie libre, représenter schématiquement la position énergétique relative de chacune des espèces **A**, **B**, **P_A**, **P_B**, **A[‡]**, **B[‡]** et **E[‡]**.

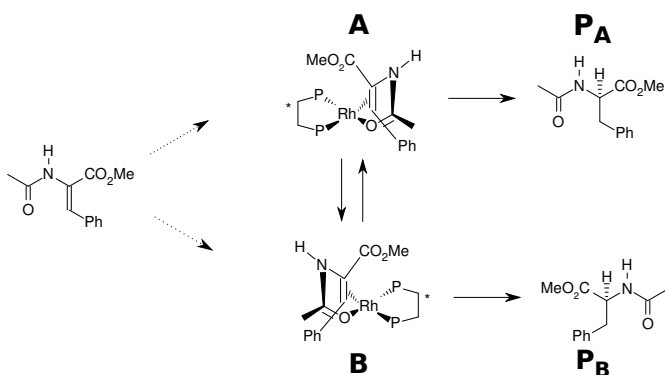
On est sous contrôle cinétique et la réaction est d'ordre 1 pour former les produits. Le rapport des quantité de produits **P_A** et **P_B** dépend donc directement du rapport des deux vitesses de réaction.

2. Donnez le rapport $\frac{[P_A]}{[P_B]}$ en fonction des deux grandeurs d'activations $\Delta^\ddagger G_A, \Delta^\ddagger G_B$ et du rapport $\frac{[A]}{[B]}$. Vous vous aiderez de l'expression de la constante de vitesse grâce à la théorie de l'état de transition.
3. Justifier le fait que le rapport $\frac{[A]}{[B]}$ est toujours égal à $\frac{1}{K_E}$.

4. Montrez que le rapport $\frac{[P_A]}{[P_B]}$ est en fait uniquement lié à l'écart d'enthalpie libre $G_{A^\ddagger} - G_{B^\ddagger}$ entre A^\ddagger et B^\ddagger . C'est le principe de Curtin-Hammett. Expliquez alors pourquoi le composé majoritaire obtenu provient du conformère minoritaire.

Ce principe est mis à profit lors de l'hydrogénation d'une oléfine prochirale, le méthyl-(Z)- α -acetamidocinnamate par un complexe chiral de rhuthénium.

La constante d'équilibre K_E entre les deux conformères possibles pour le complexe à 298 K vaut 10,63 et la différence $\Delta^\ddagger G_A - \Delta^\ddagger G_B$ vaut 10,04 kJ.mol⁻¹.



5. Calculer l'excès énantiomérique maximal que l'on peut obtenir. Commentez et expliquez pourquoi en pratique l'excès énantiomérique est plus faible. On rappelle la formule de l'excès énantiomérique : $ee = \frac{[P_B] - [P_A]}{[P_B] + [P_A]}$

7 Examen 2011 : Photolyse d'un complexe

Wanat. A et coll., *Inorg. chem.*, **2002**, 41, 4-10

Les différentes parties sont largement indépendantes. On s'attachera à justifier précisément chaque réponse tout en restant concis.

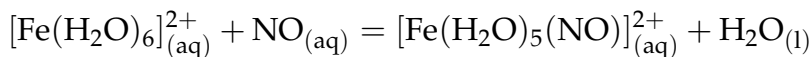
7.1 Généralités

On s'intéresse à la complexation de NO sur un complexe de fer. La compréhension du mode de coordination de NO est très importante pour comprendre son rôle biologique. En effet, NO peut se lier au fer sous la forme $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}^\bullet$, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-NO}^+$ ou $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}^-$.

On étudie ici une étape de la réaction qui permet de caractériser les ions nitrates en présence de fer(II).

1. Donner la structure de Lewis du monoxyde d'azote et de l'ion nitrate.
2. Donnez l'équation bilan de la réaction permettant de caractériser les ions nitrates en présence de fer(II) en sachant que l'on forme des ions fer(III) et que le monoxyde d'azote réagit avec l'excès d'ions fer(II) pour former un complexe que l'on notera $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$.

C'est la formation du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ que l'on cherche à étudier par la suite. Une étude par spectroscopie UV-visible a permis de montrer que l'équilibre de complexation est réversible et que l'équation bilan associée est :

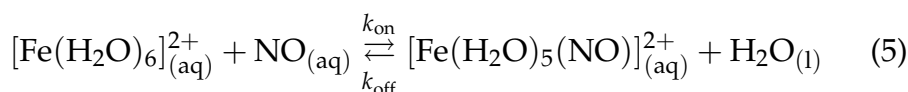


3. On observe une coloration rouge-marron lors de la réaction caractéristique des ions nitrates. Est-ce cohérent avec le fait que le complexe fer-monoxyde d'azote absorbe à 336, 451 et 585 nm ? Justifier.

7.2 Suivi cinétique

On fait un suivi cinétique par photolyse flash. Le suivi cinétique est effectué en UV-visible à 451 nm. Le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_{(\text{aq})}^{2+}$ est le seul à absorber à cette longueur d'onde. Le principe de la photolyse est de dissocier le complexe de monoxyde d'azote en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{NO}_{(\text{aq})}$ à l'aide d'un pulse de lumière très bref et très intense à 532 nm.

On modélise l'équilibre de la manière suivante :



Le complexe se reforme ensuite très rapidement (450 μs). On trouve que l'absorbance varie de manière exponentielle après le pulse avec une constante de temps k_{obs} :

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{on}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]_{(\text{aq})}^{2+} + k_{\text{off}} \quad (6)$$

On travaille en large excès de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

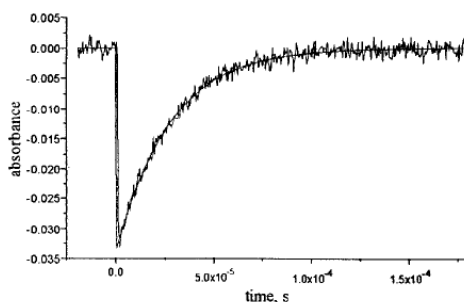


Figure 4 – Évolution de l'absorbance à 451 nm en fonction du temps. Le pulse LASER a lieu à $t = 0$.

4. En supposant que les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs sont égaux à 1, donner l'expression de la vitesse de formation de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_{(\text{aq})}^{2+}$ en fonction de k_{on} , k_{off} et de la concentration en chacun des réactifs à l'instant t .

On note $[\text{NO}]_0 = [\text{NO}](t = 0)$ la concentration en NO à la fin du pulse de lumière. De même pour $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_0^{2+}$. On supposera que le monoxyde d'azote ne passe pas en phase gaz.

5. Donner une relation entre $[\text{NO}]_0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]_0^{2+}$, $[\text{NO}](t)$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}(t)$.
6. Retrouver alors l'expression de k_{obs} donnée dans la relation (6). On ne cherchera à résoudre que l'équation différentielle homogène.
7. Donner une méthode **simple** pour extraire les valeurs de k_{on} et k_{off} en faisant varier un paramètre.

7.3 Grandeurs d'activations

8. Donner l'expression de la constante de vitesse k en fonction de la température, de constantes usuelles et de $\Delta^\ddagger G$.
9. Expliquer comment on peut obtenir les valeurs $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$ à partir de différentes mesures de k .

Un ensemble de mesures pour la réaction a donné :

T (°C)	P (MPa)	k_{on} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k_{off} (s^{-1})
5	0,1	$4,4 \cdot 10^5$	760
10		$6,2 \cdot 10^5$	1170
15		$8,1 \cdot 10^5$	1690
20		$1,06 \cdot 10^6$	2380
25		$1,42 \cdot 10^6$	3240
30		$1,86 \cdot 10^6$	4420
35		$2,31 \cdot 10^6$	7050
20	0,1	$1,06 \cdot 10^6$	2380
	10	$1,04 \cdot 10^6$	2190
	50	$9,27 \cdot 10^5$	2120
	90	$8,15 \cdot 10^5$	2060
	130	$7,55 \cdot 10^5$	2050
	170	$6,97 \cdot 10^5$	2000

10. En déduire les valeurs de $\Delta^\ddagger H_{\text{on}}$, $\Delta^\ddagger H_{\text{off}}$, $\Delta^\ddagger S_{\text{on}}$ et $\Delta^\ddagger S_{\text{off}}$. Commenter succinctement les résultats obtenus.

Étant donné que la mesure de k_{off} se base sur une extrapolation, et que les valeurs de $\Delta^\ddagger S$ sont faibles, les grandeurs associées sont difficilement exploitables pour interpréter le mécanisme. Les auteurs ont donc cherché à analyser les différents volumes d'activations.

11. Donner la relation entre k et $\Delta^\ddagger V$. Donner une méthode pour accéder à $\Delta^\ddagger V$ à partir de différentes mesure de k .
12. En déduire la valeur de $\Delta^\ddagger V_{\text{on}}$ et $\Delta^\ddagger V_{\text{off}}$. Commenter les valeurs trouvées.
13. Proposer une structure schématique simple pour le complexe activé.
14. Représenter sur un schéma les variations de volume molaire au cours de la réaction. En déduire la valeur de $\Delta_r V$.
15. En exprimant la valeur de la constante d'équilibre K pour l'équilibre (5) en fonction des différents paramètres extraits, donner une autre méthode pour extraire $\Delta_r V$ et l'appliquer.
16. Les deux méthodes sont-elles cohérentes ? Justifier.

8 Examen 2012 : Conductivité d'un solide ionique d'iodure d'argent

Les différentes parties sont largement indépendantes. On s'attachera à justifier précisément chaque réponse tout en restant concis.

Données numériques :

— $R = \mathcal{N}_A \times k_B = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

— $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$

— $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23}$

— $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$

On s'intéresse à la conductivité d'un solide ionique d'iodure d'argent (AgI). On cherche à faire le lien entre la conductivité et quelques grandeurs thermodynamiques associées au processus de conduction.

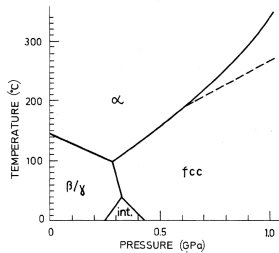


Figure 5 – Diagramme de phase de AgI.

8.1 Généralités

Dans la phase α de l'iodure d'argent, les ions iodures forment un réseau cubique centré. Les ions argents occupent les sites tétraédriques du réseau formé par les ions iodures. Cette phase est stable entre 147 et 555 °C.

1. Représenter le réseau des ions iodures.
2. Indiquer la position de l'un des sites tétraédriques de la maille. On pourra s'aider en représentant une maille adjacente à celle précédemment tracée.
3. Combien de sites tétraédriques totaux y-a-t-il dans la maille ? Combien doivent être occupés pour assurer l'électroneutralité du cristal ?

4. Quel est le mécanisme assurant la conduction au sein de ce cristal ? (Quelle est l'entité se déplaçant au sein du cristal et quelle est sa charge.)
5. Si tous les sites tétraédriques étaient occupés, pourrait-il y avoir le phénomène de conduction électronique ?

Conductivité

Pour un solide ionique, la relation liant la conductivité à la température est la suivante :

$$\sigma T = (\sigma T)_0 \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T} \right) \quad (7)$$

où

- σ est la conductivité de l'échantillon ;
- T est la température en kelvin ;
- ΔH_f est l'enthalpie de formation d'un défaut ;
- ΔH_m l'enthalpie de migration d'un défaut ;
-

$$(\sigma T)_0 = \frac{q^2 a^2 \alpha \nu N^{1/2} M^{1/2}}{k_B} \exp \left(\frac{\Delta S_f}{2k_B} + \frac{\Delta S_m}{k_B} \right) \quad (8)$$

- q est la charge de l'ion effectuant un saut ;
- a est la distance entre deux sites tétraédriques ;
- N est le nombre de sites par unité de volume ;
- M est le nombre de sites interstitiels par unité de volume ;
- ΔS_f est l'entropie de formation d'un défaut ;
- ΔS_m est l'entropie de migration d'un défaut ;

8.2 Grandeurs d'activation

6. Rappeler l'expression de la constante de vitesse k dans la théorie du complexe activé en fonction de constantes usuelles, de la température et de la grandeur $\Delta_r G^\ddagger$.
7. Pour AgI, quel est le mouvement spécial associé au processus de conduction ? (translation, vibration, rotation, autre)

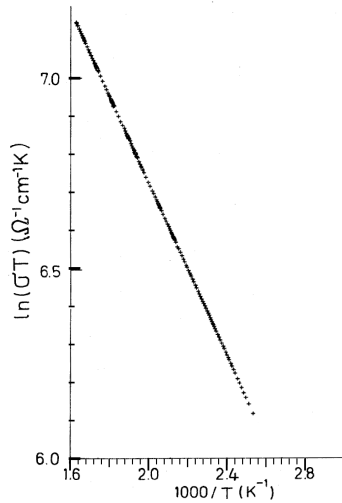


Figure 6 – Évolution de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ pour α -AgI à 0,27 GPa.

Par analogie entre σ et k , faire le lien entre l'expression de la constante de vitesse dans le cadre de la théorie du complexe activé et celle de la conductivité fourni dans les équations (7) et (8) :

8. Définir une grandeur d'activation $\Delta^\ddagger G_\sigma = \Delta^\ddagger H_\sigma - T\Delta^\ddagger S_\sigma$ en fonction de ΔS_f , ΔS_m , ΔH_f , ΔH_m , et T d'une part.
9. De même, exprimer le facteur préexponentiel à l'aide de q , a , α , ν et T d'autre part.
10. Quelle est la différence principale entre le facteur préexponentiel déduit des formules (7) et (8) et celui donné dans le cadre de la théorie du complexe activé ?
11. Calculer la valeur de $\Delta^\ddagger H_\sigma$ en kJ.mol^{-1} et $(\sigma T)_0$ en $\text{K}.\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$.
12. Donner l'expression du volume d'activation $\Delta^\ddagger V_\sigma$ en fonction de $\Delta^\ddagger G_\sigma$ et P .

On peut écrire le volume d'activation sous la forme :

$$\Delta^\ddagger V = RT \left. \frac{\partial \ln R}{\partial P} \right|_T + RT\kappa\gamma \quad (9)$$

où

- R est la résistance de l'échantillon ;
- κ est la compressibilité isotherme ;
- γ est le paramètre de Grüneisen.

T (°C)	$RT\kappa\gamma$ (cm ³ .mol ⁻¹)
187	0,26
250	0,30
320	0,34

Tableau 7 – Valeur du terme $RT\kappa\gamma$ à différentes températures.

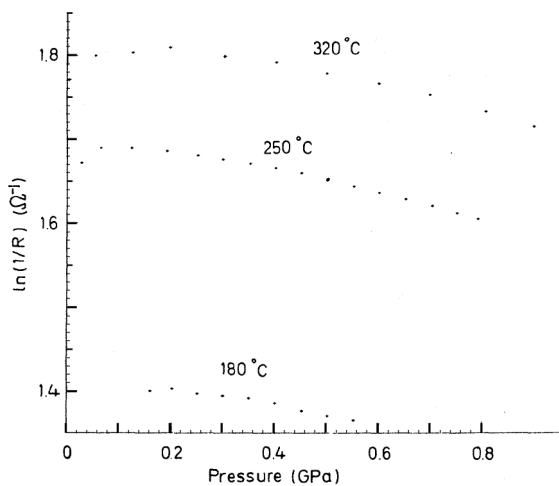


Figure 7 – Évolution de $\ln(1/R)$ en fonction de la pression à trois températures différentes.

13. Calculer le volume d'activation à une température. Commenter son signe.

Les auteurs ont également étudié la phase cubique centrée de AgI, le tracé de type Arrhénius est donné figure 8 :

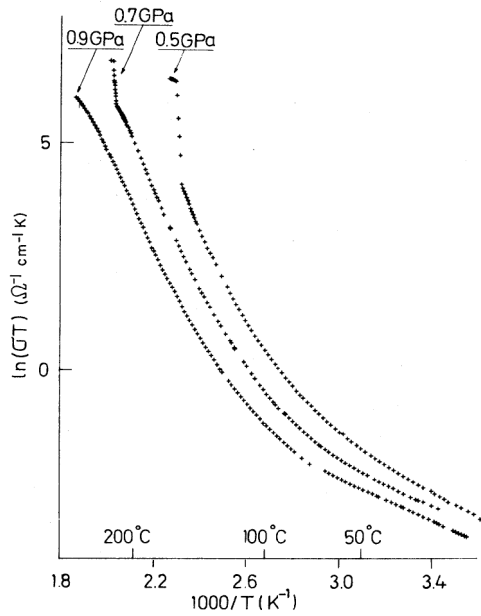


Figure 8 – Évolution de $\ln(\sigma T)$ en fonction de $1/T$ pour cfc-AgI à différentes pressions.

14. Peut-on exploiter directement la courbe à 0,9 GPa pour en déduire des grandeurs d'activation ? Si oui, expliquer comment, si non, expliquer comment simplifier son exploitation.
15. À 0,7 GPa et 0,5 GPa, on observe une discontinuité à haute température, quel est le phénomène à l'origine de cette discontinuité.