

# Cinétique - Théorie de l'état de transition

## SESSION 2013 (45min)

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

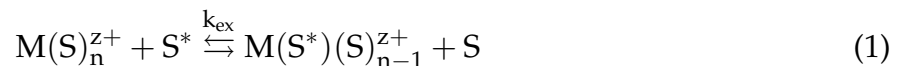
**Données numériques :**

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

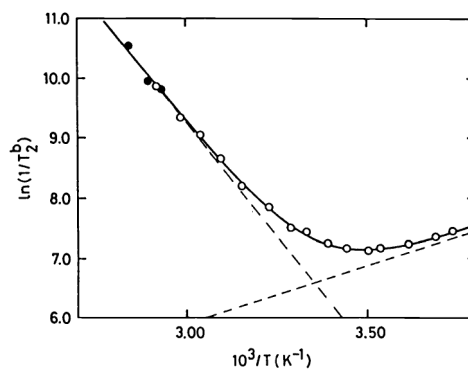
## 1 Mécanismes d'échange de molécules de solvant autour de cations métalliques

On s'intéresse ici à la détermination du volume d'activation par suivi RMN.

La mesure de la constante de vitesse de l'échange d'une molécule de solvant est difficile à mesurer car l'équation bilan ne fait intervenir aucun changement :



où  $\text{S}^*$  est une molécule de solvant arbitrairement différenciée et  $\text{M}$  est un cation métallique. Une méthode de choix pour l'analyse cinétique de l'échange est la spectroscopie RMN et la mesure d'une grandeur caractéristique de relaxation : le  $T_2$ .



**Figure 1** – Évolution de  $1/T_2$  en fonction de  $10^3/T$  pour l'échange d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination d'un ion  $\text{Be}^{2+}$ .

La valeur de  $1/T_2$  correspond à la somme de deux termes :

$$\frac{1}{T_2} = k_{ex} + \frac{1}{T_{2,Q}} \quad (2)$$

où  $k_{ex}$  est la constante de vitesse de l'échange de molécule de solvant et  $1/T_{2,Q}$  la relaxation quadrupolaire. En fonction du domaine de température, c'est l'un ou l'autre des mécanismes qui est prédominant.

1. Définir et calculer une température caractéristique  $T_0$  qui délimite le type de mécanisme de relaxation prépondérant.
2. À l'aide du signe des pentes asymptotiques et d'arguments physiques, indiquer quel est le phénomène prépondérant en dessous et au dessus de  $T_0$ .
3. Rappeler les différentes hypothèses nécessaires pour l'application de la théorie de l'état de transition.
4. Rappeler l'expression de la constante de vitesse  $k$  dans la théorie de l'état de transition en fonction de constantes usuelles, de la température et de la grandeur  $\Delta_r G^\ddagger$ .
5. 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.

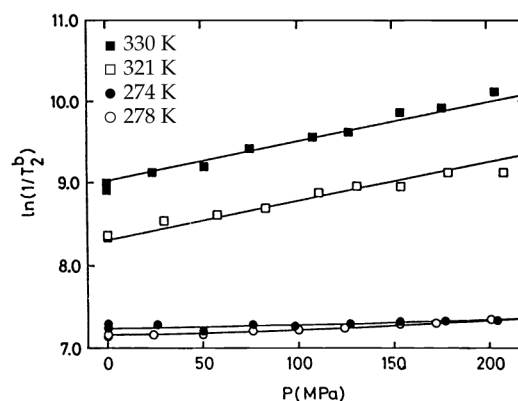
Une expression couramment utilisée pour l'expression de la constante de vitesse est la suivante :

$$\ln k = \ln k_0 - \alpha(T)\Delta^\ddagger V \times P + \frac{\Delta^\ddagger \beta P^2}{RT} \quad (5)$$

où  $\Delta^\ddagger \beta$  est le coefficient de compressibilité d'activation et  $\alpha(T)$  une grandeur qui dépend uniquement de la température.

6. Expliquer à quoi correspond l'introduction du terme quadratique ainsi que la signification physique de  $k_0$ .

Dans la suite de l'examen, on négligera la dépendance quadratique de  $k$  avec la pression.

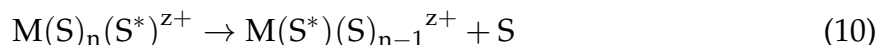


**Figure 2** – Dépendance de  $1/T_2$  en fonction de la pression à quatre températures. La réaction considérée est l'échange d'une molécule d'eau autour d'un ion  $\text{Be}^{2+}$ .

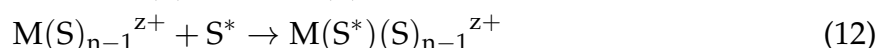
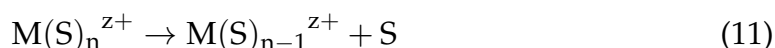
7. À l'aide de la courbe à 330 K, calculer le volume d'activation pour l'échange d'une molécule d'eau autour d'un ion  $\text{Be}^{2+}$ . Commenter le choix de la température choisie par rapport à la valeur de  $T_0$  définie question 1.
8. Proposer une méthode pour calculer  $\Delta^\ddagger H$  et  $\Delta^\ddagger S$  à partir de la valeur de  $k$  à différentes températures.
9. Calculer ces valeurs à 1 bar à l'aide d'un système d'équations à deux inconnues. Justifier les deux températures choisies.

Il existe trois grands types de mécanismes limites pour l'échange d'une molécule de solvant :

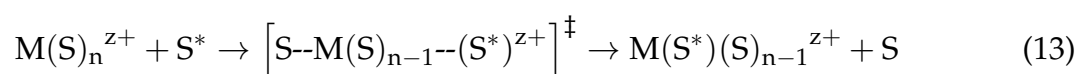
— le mécanisme associatif (A) :



— Le mécanisme dissociatif (D) :



— Le mécanisme d'inter-échange concerté (I) lorsqu'aucun intermédiaire n'est identifiable :



10. Indiquer qualitativement le signe de  $\Delta^\ddagger V$  pour chacun de ces mécanismes.

11. En déduire le type de mécanisme d'échange de solvant pour l'ion  $Be^{2+}$  dans l'eau et les différents solvants pour lesquels  $\Delta^\ddagger V$  a été mesuré.

Solvant	$k_{ex}^{298}$	$\Delta H^\ddagger$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^\ddagger$ JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	$\Delta V^\ddagger$ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O				
DMSO	213 <sup>c</sup>	35.0	-83.0	-2.5 (300 K)
TMP	4.2 <sup>c</sup>	43.5	-87.1	-4.1 (371 K)
DMF <sup>e</sup>	16 <sup>c</sup>	52.0	-47.5	-3.1 (326 K)
	0.2 <sup>b</sup>	74.9	-7.3	-
TMU	1.0 <sup>b</sup>	79.6	+22.3	+10.5 (346 K)
DMPU	0.1 <sup>b</sup>	92.6	+47.5	+10.3 (358 K)

12. Faire de même pour les différents ions métalliques et expliquer le lien entre le rayon des différents cations et le mécanisme d'échange des molécules de solvant.

M <sup>3+</sup>	Sc	Ti	V	Cr	Fe	Ga
$r_i$ (pm)	75	67	64	61	64	62
$e_d$	$t_{2g}^0$	$t_{2g}^1$	$t_{2g}^2$	$t_{2g}^3$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^4$
S=						
H <sub>2</sub> O		-12.1	-8.9	-9.6	-5.4	+5.0
DMSO				-11.3	-3.1	+13.1 <sup>b</sup>
DMF				-6.3	-0.9	+7.9 <sup>b</sup>
TMP	-21.3					+20.7 <sup>b</sup>

Figure 3 – Mesure des différents volumes d'activation pour l'échange de ligand avec différents cations. Le rayon des ions est également fourni.

On peut utiliser un diagramme de type « More O'Ferrall » pour représenter graphiquement le type de mécanisme privilégié. Dans cette représentation, le volume d'activation est reporté sur la diagonale. L'état initial correspond au coin supérieur gauche et l'état final au coin inférieur droit. Les courbes tracées représentent des pseudo-coordonnées de réaction.

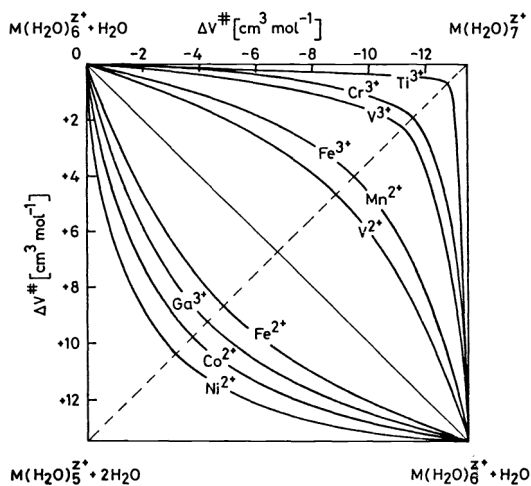


Figure 4

13. Indiquer sur un schéma quelles sont les zones de ce diagramme qui correspondent à un mécanisme de type A, D et I.
14. Quelle serait à priori la valeur absolue maximale du volume d'activation pour un mécanisme de type A ou D.