

Cinétique - Théorie de l'état de transition

SESSION 2014/2015 (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 Mécanisme de l'échange de ligand autour de complexes plan carrés

Le but de cette étude est de comprendre le mécanisme d'échange des ligands pour la substitution du complexe *cis*-[PtBr(PEt₃)(2,4,6-Me₃C₆H₂)] par la thio-urée SC(NH₂)₂

Cette substitution peut avoir lieu selon trois mécanismes :

— un mécanisme associatif, noté A, où la première étape correspond à l'ajout d'un ligand sur le complexe ;

— un mécanisme concerté, noté I, où la formation et la rupture d'une liaison sont concertées ;

— un mécanisme dissociatif, noté D, où la première étape correspond au départ d'un ligand.

L'étape cinétiquement déterminante est toujours la première étape et celle-ci correspond à un acte élémentaire.

Pour simplifier, on notera le complexe PtBr(P)₂(mes) et la thio-urée th.

On suppose que le ligand substitué lors de cette réaction est le ligand bromo qui va donner un ion bromure.

1. Représenter schématiquement les trois mécanismes possibles.
2. Donner une expression de la vitesse de réaction en fonction de la concentration de chacun des constituants et de trois grandeurs k_A , k_I et k_D les constantes de vitesse correspondant à chacun de ces trois mécanismes.

Solution:

$$v = k_A [\text{PtBr(P)}_2(\text{mes})] [\text{th}] + k_I [\text{PtBr(P)}_2(\text{mes})] [\text{th}] + k_D [\text{PtBr(P)}_2(\text{mes})] \quad (1)$$

Lorsque la concentration en thio-urée est très grande devant celle du complexe, la constante de vitesse apparente peut s'écrire sous la forme :

$$k_{\text{app}} = k_1 + k_2 [\text{th}] \quad (2)$$

3. En déduire l'expression de k_1 et k_2 en fonction de k_A , k_I et k_D .

Solution:

$$k_1 = k_D \quad (3)$$

$$k_2 = k_A + k_I \quad (4)$$

Le tracé de k_{app} en fonction de la concentration en thio-urée permet de remonter aux valeurs de k_1 et k_2 .

4. Rappeler les hypothèses nécessaires à la théorie de l'état de transition.

Solution:

1. Une molécule arrivée à l'état de transition continue sans revenir en arrière.
2. La distribution 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.

5. Donner l'expression de la constante de vitesse dans le cadre de cette théorie en fonction de constantes usuelles, de la température et de la grandeur $\Delta_r G^\ddagger$ dont vous donnerez le sens. On supposera que les coefficients d'activité sont égaux à 1.

Solution:

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

6. Proposer une méthode pour calculer $\Delta^\ddagger H$ et $\Delta^\ddagger S$ à partir de la valeur de k à différentes températures.

Solution:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (6)$$

En traçant $\ln\left(\frac{kh}{k_B T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, l'ordonnée à l'origine vaut $\frac{\Delta S^\ddagger}{R}$ et la pente vaut $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$

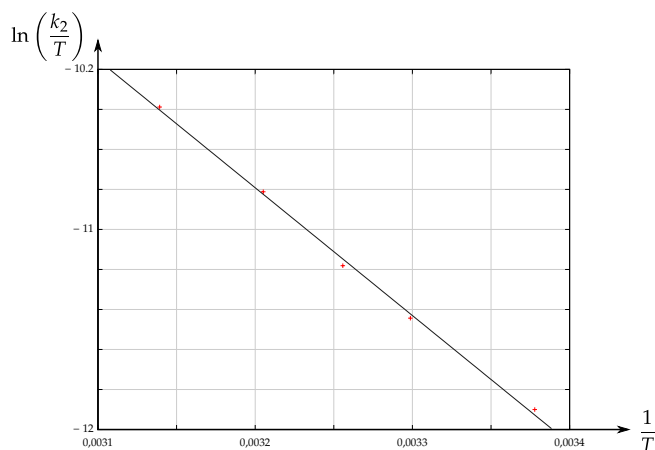


Figure 1 – Tracé de $\ln\left(\frac{k_2}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la réaction de substitution dans le méthanol à une pression de 1 bar.

7. À l'aide de la figure 1, donner la valeur de ΔH_2^\ddagger et ΔS_2^\ddagger . Commenter la valeur de ΔS_2^\ddagger . Est-ce cohérent avec les mécanismes associés à l'expression de k_2 ?

Solution: La pente donne :

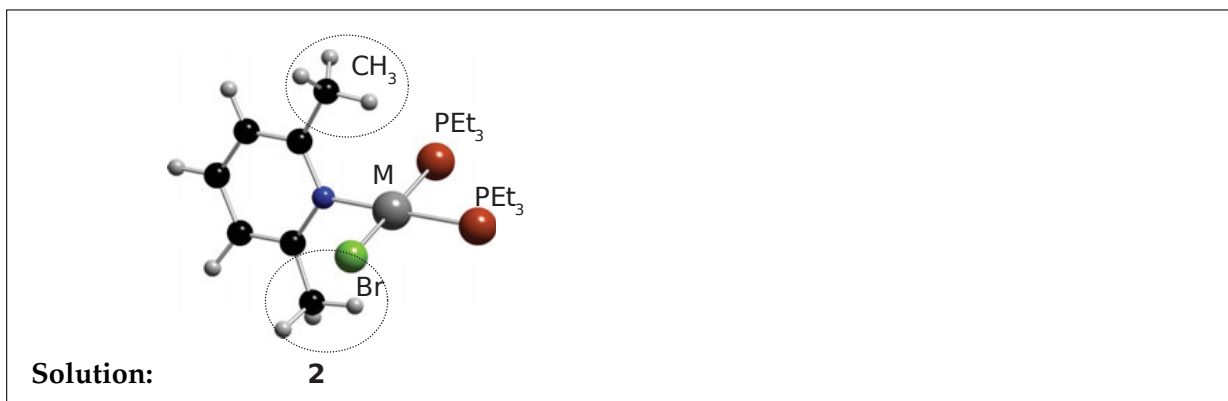
$$\Delta H_2^\ddagger = 53,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

L'ordonnée à l'origine permet de remonter à la valeur de ΔS_2^\ddagger :

$$\Delta S_2^\ddagger = -117 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (8)$$

On trouve une valeur négative pour l'entropie d'activation, ce qui est attendu pour les mécanismes associatifs et concerté (l'état de transition est plus organisé que les réactifs).

8. Donner une représentation tridimensionnelle *simple* de la structure la plus probable pour le complexe *cis*-[PtBr(PEt₃)(2,4,6-Me₃C₆H₂)].



Pour déterminer plus précisément le type de mécanisme associé à la substitution, on s'intéresse au volume d'activation.

9. Exprimez la dérivée de $\ln(k)$ par rapport à la pression P en fonction du volume d'activation ΔV^\ddagger et de la température.

Solution:

$$-\frac{\partial \ln(k)}{\partial P} = \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (9)$$

La mesure de k_2 à différentes pressions a donné les valeurs rassemblées dans le tableau 1.

P (bar)	$10^3 \times k_2$ (L · mol ⁻¹ · s ⁻¹)
250	4,27
500	4,82
750	5,54

Tableau 1 – Mesure de k_2 pour la réaction de substitution à 30 °C dans le méthanol.

10. À l'aide de deux points, déterminer la valeur du volume d'activation ΔV_2^\ddagger en cm³ · mol⁻¹. Commenter la valeur et donner le mécanisme prépondérant le plus probable.

Solution: La pente est de $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, cela nous donne une valeur du volume d'activation égale à :

$$\Delta V_2^\ddagger = -\alpha \times RT = 5,2 \cdot 10^{-9} \times 8,314 \times (273 + 30) \quad (10)$$

$$= -13 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (11)$$

Le mécanisme prépondérant le plus probable est le mécanisme associatif pour lequel le volume d'activation est fortement négatif.

11. Donner une structure tridimensionnelle *simple* du complexe activé.

Solution: On peut proposer l'ajout de la molécule de thio-urée en cis du ligand bromo dans une configuration bipyramide à base trigonale.

Les mêmes mesures pour k_1 ont permis de déterminer les grandeurs d'activation données dans le tableau 2.

k_1	ΔS_1^\ddagger (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	ΔH_1^\ddagger (kJ · mol ⁻¹)	ΔV_1^\ddagger (cm ³ · mol ⁻¹)
-68,7	74,4	-17,0	

Tableau 2 – Grandeurs d'activation associées à k_1 pour la réaction de substitution dans le méthanol.

12. Ces grandeurs sont-elles compatibles avec le mécanisme associé à k_1 (question 3)? Justifier.

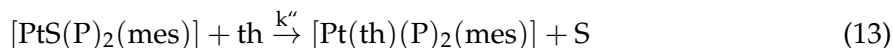
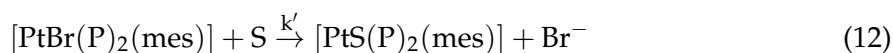
Solution: Ces grandeurs ne sont pas compatibles avec un mécanisme dissociatif pour lequel on s'attendrait à avoir un volume d'activation positif et une entropie d'activation positive. Ici, on a des données similaires à celles de k_2 qui correspondent à un mécanisme dissociatif.

13. Proposer une explication qui permette de rendre compte des observations expérimentales en prenant en compte l'influence du milieu.

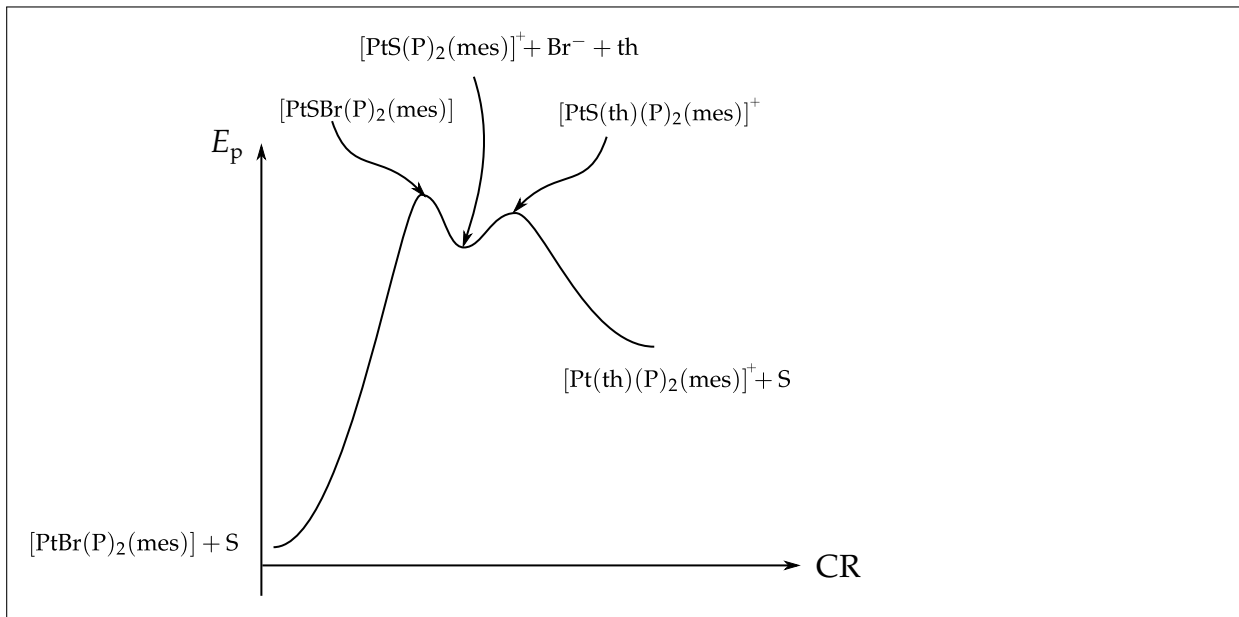
Solution: En fait, on a un mécanisme associatif avec le solvant qui est en compétition avec le mécanisme associatif direct avec la thio-urée.

14. Proposer un mécanisme réactionnel faisant intervenir deux constantes de vitesse ainsi qu'un profil réactionnel microscopique compatible avec la réponse donnée à la question précédente. On donnera la structure des deux complexes activés, des intermédiaires réactionnels.

Solution: On note la molécule de solvant S :



avec $k'' \gg k'$ avec $k' \approx k_1$



15. Conclure sur le lien entre gêne stérique et mécanisme observé pour l'échange de ligand autour de complexes plan carré.

Solution: Bien que les ligands soient très encombrés, le mécanisme est tout de même associatif. La gêne stérique ne suffit pas pour empêcher le mécanisme associatif, il faut jouer sur des effets électroniques.