

# LG n°30 : Application de la théorie du complexe activé à l'étude des mécanismes réactionnels.

## Prérequis :

- Thermodynamique
- Cinétique microscopique et macroscopique
- Théorie des collisions

## Bibliographie :

- Atkins
- Elliel
- Huheey
- Shriver
- Carey T2

**Introduction :** Après avoir développé la théorie des collisions, on a dû introduire un facteur stérique P pour pallier à l'insuffisance de cette théorie. *Atkins p873* On va aujourd'hui chercher à voir une théorie plus aboutie qui arrive à décrire plus correctement le facteur pré exponentiel de la théorie des collisions.

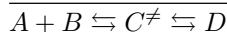
## I Théorie du complexe activé. *Scacchi p 143-155*

### 1 Hypothèses

#### Hypothèses :

- acte élémentaire
- Hypothèse de non retour
- sens direct indépendant du sens indirect
- système idéal : concentrations assimilables aux activités.
- MNV hypothétique de fréquence donnée,  $\nu$  faible qui est responsable de la réaction

### 2 Formulation de la constante de vitesse



$A + B \xrightarrow{k} C^\ddagger$  intermédiaire réactif donc égalité des vitesses d'apparition et de disparition :

$$k_1[A][B] = 2\nu[C^\ddagger] \Leftrightarrow k_1 = \nu \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} = \nu K \Rightarrow k = \nu K c_0^{\Delta n^\ddagger}$$

† aux coefficients 2 qui se simplifient, cf *Scacchi 152*.

### 3 Prolongement statistiques

$K = \aleph_A \frac{Q_{C^\ddagger}}{Q_A Q_B} \exp(-\frac{E_0}{RT})$  Dans complexe activé, une fréquence est isolable et elle est faible, on peut

écrire  $Q_{C^\ddagger} = Q_O * q_1$  avec  $q_1 = \frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu}{k_B T})} \approx \frac{k_B T}{h\nu} \Rightarrow k_1 = \frac{k_B T}{h} \exp(-\frac{\Delta_r^\ddagger G}{RT}) c_0^{\Delta n^\ddagger}$

### 4 Améliorations apportées par la théorie du CA

Le terme A est pondéré par le terme en  $\Delta_r S^\ddagger$  le terme pré exponentiel dépend de la molécularité du système. le terme en  $\Delta_r S^\ddagger$  nous renseigne sur le mécanisme. pas besoin de connaître la fréquence responsable de la réaction.

## II Application à la détermination de MR

### 1 Effet isotopique

*Atkins p816, Carey p219* Influence de la masse réduite sur k. substitution isotopique.

#### a Effet isotopique primaire

Si on substitue un atome d'hydrogène directement impliqué dans la réaction. On suppose que l'écart d'énergie d'activation est uniquement dû à la différence d'énergie des réactifs (la vibration lâche contribue peu à l'énergie).  $\Delta E(D-H) = \aleph_A (\frac{1}{2} hc(\nu_H - \nu_D))$   $\nu \propto \mu^{-\frac{1}{2}}$   $k_D/k_C \approx 0.145(298K)$  Confrontation avec le modèle, franchissement par effet tunnel.

#### b Effet isotopique secondaire

Ici, on considère une différence de différence d'énergie entre le CA et l'état initial. on trouve  $\nu^\ddagger$  en supposant l'état de transition proche d'un intermédiaire réactionnel.

### 2 Substitution de ligand

*Huheey p 542, OCP 10* Attention, les termes entropiques du solvant ne sont pas négligeables!!

### 3 Principe de Curtin-Hamett

*Elliel p 663*

**Conclusion :** Théorie du Complexe activé a permis de mieux connaître réactions et permet de confirmer ou infirmer des hypothèses faites sur un MR. Maintenant, on arrive à suivre des cinétiques à des temps très courts Zeewil PN en 1959 et déterminer le profil réactionnel.