

Chapitre 8

Cinétique et réactivité

I Description microscopique de l'acte élémentaire

I.1 Surfaces d'énergie potentielle

On étudie la réaction entre trois hydrogènes notés H^1 , H^2 et H^3 . L'hydrogène 1 vient percuter l'hydrogène 2, ce qui fait partir l'hydrogène 3.



Chaque atome est repéré par 3 variables d'espaces, on a donc 9 variables pour décrire le système. Cependant, on peut enlever 3 variables à cause des translations, et 3 variables à cause des rotations. Il ne reste alors que 3 coordonnées intéressantes.

On a pour cela plusieurs possibilités :

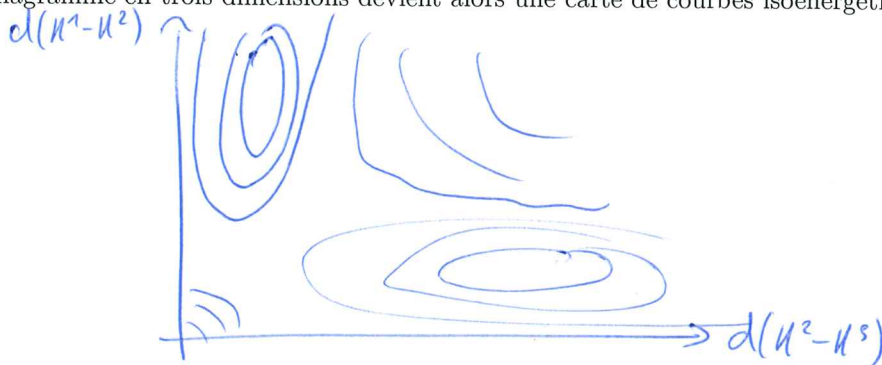
- on peut prendre les trois distances entre les hydrogènes
- ou deux distances et un angle.

On va ici utiliser la distance entre H^1 et H^2 , la distance entre H^2 et H^3 et l'angle entre H^1 , H^2 et H^3 . Nous allons ici se simplifier la vie en considérant que l'angle vaut 0° , donc que l'attaque est linéaire.

L'hypersurface obtenue, ou **surface d'énergie potentielle**, est difficilement représentable, car celle-ci est en trois dimensions.

Montrer l'image "PES" dans les sources

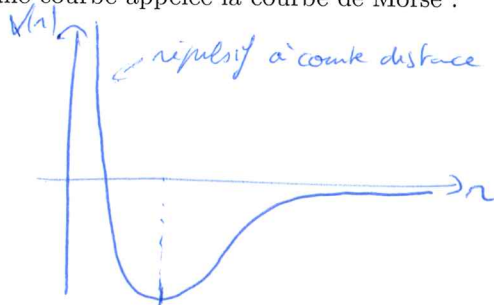
On projette alors dans le plan Oxy avec x correspondant à $d_{(H^2-H^3)}$ et y correspondant à $d_{(H^1-H^2)}$: le diagramme en trois dimensions devient alors une carte de courbes isoénergétiques.



I.1.a Explication (HP)

$\alphaPotentiel de Lennard-Jones Dans un premier temps, plaçons H^1 très loin de la molécule de dihydrogène. On regarde alors l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance $d_{(H^2-H^3)}$.$

On obtient une courbe appelée la courbe de Morse :



Remarques :

- On retrouve bien qu'à très grande distance, l'énergie potentielle est nulle.
- On retrouve bien qu'à très petite distance, l'énergie devient infinie, car les deux atomes ne peuvent pas s'interpénétrer.
- Lorsque la distance est "convenable", il se forme la molécule de dihydrogène : c'est ce puits de potentiel qui justifie que la liaison chimique existe.

Cette courbe a une expression qui est appelée le potentiel de Lennard-Jones :

$$V(r) = K \left(\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right) \quad (8.2)$$

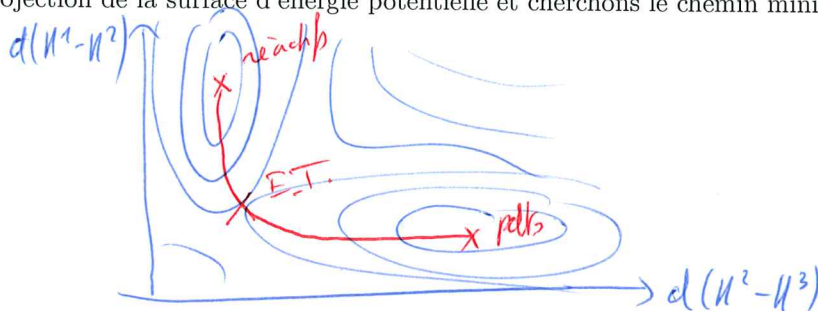
avec K et d des constantes dépendantes du système étudié.

Explication :

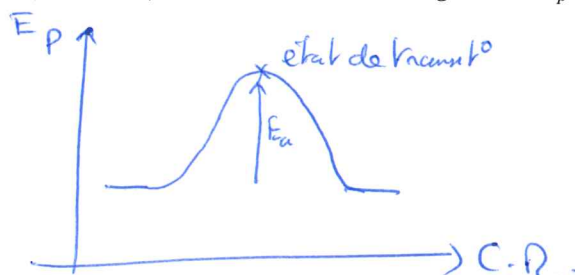
- L'énergie potentielle attractive en $1/r^6$ est exacte et vient de l'énergie potentielle de Van der Waals.
- Cependant, l'énergie potentielle répulsive en $1/r^{12}$ est certes nécessaire (pour pas que le niveau d'énergie minimale soit celle où les deux atomes soient superposés), mais n'est pas exact il a juste été posé comme le fait qu'il faille deux molécules pour être répulsif ($6 \times 2 = 12$). Ce résultat n'est pas du tout prouvé théoriquement.

I.2 Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle

Reprenons la projection de la surface d'énergie potentielle et cherchons le chemin minimal d'énergie.



Afin de pouvoir représenter ce chemin en 2D, il faut introduire une abscisse curviligne, que l'on appellera **coordonnée de réaction** (notée CR). On obtient alors le diagramme $E_p = f(CR)$ suivant :



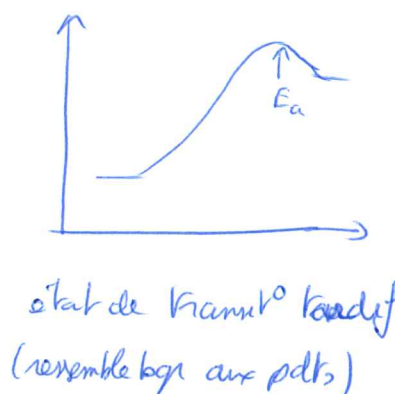
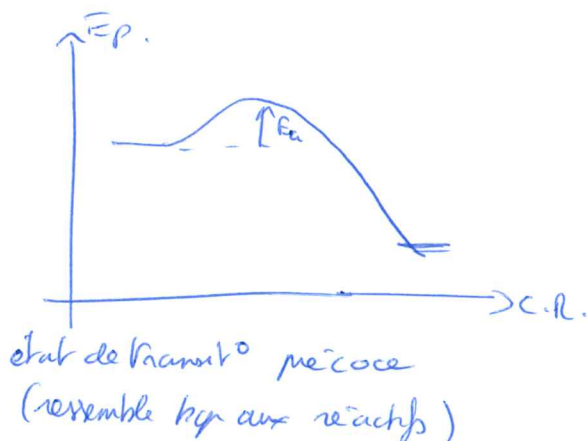
La différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial est appelée **énergie d'activation**. Le point le plus haut en énergie est appelé **état de transition**. D'un point de vue microscopique, l'arrangement spatial réel des molécules lors du franchissement du col est appelé **complexe activé**. Ces deux pourront être par la suite considérés comme équivalents.

II Postulat de Hammond

Énoncé : Si deux états, par exemple un état de transition et un intermédiaire instable, apparaissent successivement au cours d'un processus réactionnel et possèdent à peu près la même énergie, leur interconversion ne requiert qu'une faible réorganisation de la structure moléculaire.

Corollaire : L'état de transition ressemble à l'espèce la plus proche de lui en énergie.

Dénominations :

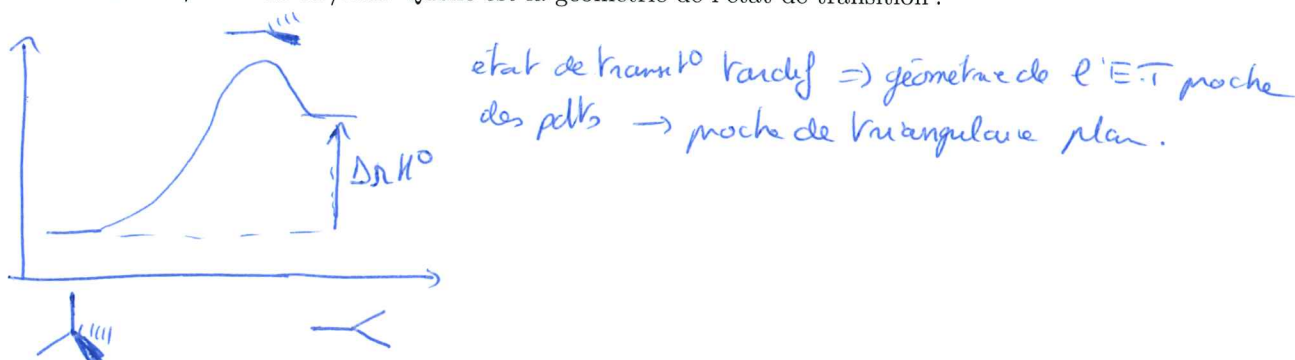


Application :

On s'intéresse à la réaction



On nous donne $\Delta_r H^\circ = 25 \text{ kJ/mol}$. Quelle est la géométrie de l'état de transition ?



III Sélectivité des réactions chimiques

III.1 Rappels de vocabulaire

$\alphaChimiosélectivité : Aptitude d'un réactif à sélectionner entre deux groupes chimiques susceptibles de réagir.$

Exemple : NaBH_4 ne réduit que les aldéhydes et les cétones, mais pas les esters.

$\betaRégiosélectivité : Aptitude d'un réactif à sélectionner entre deux sites réactionnels.$

Exemple : L'élimination E_2 du 2-chlorobutane peut donner le but-1-ène ou le but-2-ène.

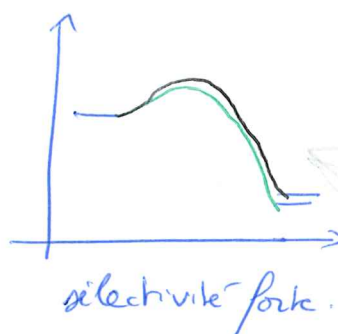
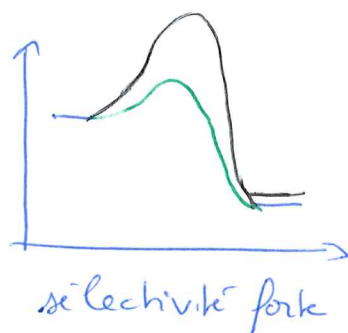
γ) **Séréosélectivité** (ou diastéréosélectivité ou énantiosélectivité) : Aptitude d'un réactif à sélectionner entre deux stéréoisomères l'un de l'autre.

Exemple : L'élimination E_2 est stéréosélective. A partir du 2-chlorobutane, on obtient majoritairement le (E)-but-2-ène par rapport au (Z)-but-2-ène.

δ) **Sélectivité ou spécificité ?**

- Sélectivité : privilège = forme un produit majoritairement, mais on a aussi un peu d'autres.
- Spécificité : forme qu'un seul produit à 100%.

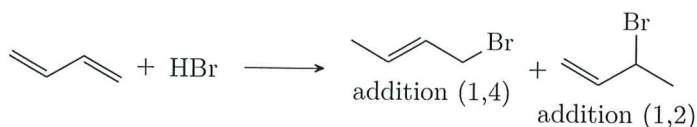
ε) **Interprétation cinétique de la sélectivité :**



III.2 Différents types de contrôle

III.2.a Cas général

α) **Exemple** : Partons de la réaction suivante :

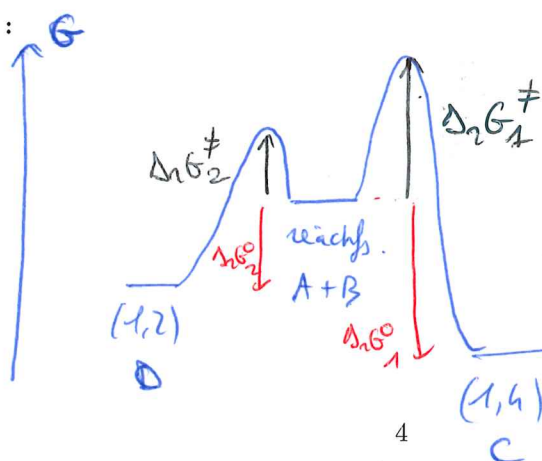


T	Addition (1,4)	Addition (1,2)
40 °C	80%	20%
-80 °C	20%	80%
-80°C puis qq heures à 40°C	80%	20%

TABLEAU 8.1 – Résultats des expériences

On observe que le produit de l'addition (1,4) est plus stable, mais que ce n'est pas celui qui se forme en premier / le plus facilement.

β) **Modélisation :**



$\Delta G^\ddagger$: enthalpie libre d'activation

ΔG° : enthalpie libre standard de réaction.

reprenne les notations!

Premier cas : Les équilibres ne sont pas atteints :

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\ddagger - \Delta_r G_2^\ddagger}{RT}\right)$$

Or $\Delta_r G_1^\ddagger > \Delta_r G_2^\ddagger$, donc $[D] > [C]$.

D est le produit majoritaire aux temps courts, c'est le **produit cinétique**.

Deuxième cas : Les équilibres sont atteints :

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r G_2^\circ}{RT}\right)$$

Or $\Delta_r G_1^\circ < \Delta_r G_2^\circ < 0$, donc $[C] > [D]$.

C est le produit majoritaire aux temps longs, c'est le **produit thermodynamique**.

La réaction est alors soit sous **contrôle cinétique** ou sous **contrôle thermodynamique**.

γ) Contrôle cinétique ou thermodynamique ?

Contrôle cinétique :

- Temps de réactions faibles
- Températures basses
- (Réaction inverses lentes)

Contrôle thermodynamique :

- Temps de réactions importants
- Températures élevées
- (Réaction directes et inverses rapides)

Attention : La concurrence entre ces deux types de contrôle n'existe que si les réactions inverses sont possibles. Dans la plupart des cas, ce n'est pas le cas : en chimie des solutions, les constantes d'équilibres sont grandes et les réactions rapides ; en chimie organique, il n'y a globalement que dans le chapitre des énolates que cela a une réelle importance.

Attention : De plus, la concurrence entre ces deux types de contrôle n'a lieu que si le produit cinétique et thermodynamique ne sont pas les mêmes, or c'est souvent les mêmes. C'est ce qui est explicité juste après.

III.2.b Contrôles de la sélectivité

α) Klopman et Salem (HP) L'équation de Klopman-Salem (1968) permet de montrer l'origine de la réactivité chimique :

$$\Delta E = \underbrace{\sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{\text{interactions stériques}} + \underbrace{\sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}}}_{\text{interactions électrostatiques}} + \underbrace{\sum_r \sum_s^{occ. vac.} - \sum_s \sum_r^{occ. vac.} \frac{2 (\sum_{ab} C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{(E_r - E_s)}}_{\text{interactions orbitales}} \quad (8.4)$$

avec :

- q_a, q_b : populations électroniques dans les orbitales a et b ;
- β, S : respectivement intégrales de résonance et de recouvrement ;
- Q_k, Q_l : charges totales sur les atomes k et l ;

Comment
pour expliquer les
tendances

- ε : permittivité locale ;
- R_{kl} : distance entre les atomes k et l ;
- C_{ra}, C_{sb} : coefficient de l'orbitale a (resp. b) dans l'orbitale moléculaire r (resp. s) d'une espèce chimique.
- E_r, E_s : énergie de l'orbitale moléculaire r (resp. s) d'une espèce chimique ou de l'autre.
- occ., vac. : respectivement (orbitale) occupée et vacante.

β) **Types de contrôles** On distingue trois catégories :

1. **Contrôle de charge / électrostatique :**

Quantifiées par la loi de Coulomb. Intervient essentiellement pour des réactions mettant en jeu des réactifs chargés dont les orbitales sont contractées (= très petites) et se recouvrent peu.

Ce ne sera que très peu vu.

2. **Contrôle frontalier / orbitalaire :**

Quantifiées essentiellement par le recouvrement des orbitales. Intervient essentiellement pour des réactifs neutres dont les orbitales diffuses (= grandes) se recouvrent fortement.

On sera la plupart du temps dans ce cas.

3. **Contrôle stérique :**

Quantifiées par les rayons de Van der Waals. Intervient essentiellement quand les sites réactifs ont des encombrement très différents.

IV Théorie de l'état de transition

IV.1 Hypothèses et énoncé

IV.1.a Hypothèses (HP)

Hypothèse de non-recroisement :

Les molécules qui ont passé le col ne vont pas revenir vers les réactifs avant d'avoir formé les produits.

Quasi-équilibre des réactifs :

Les réactifs suivent une statistique de Maxwell-Boltzmann : la probabilité $P(E)$ d'un réactif d'avoir une énergie E est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$P(E) = K \times \exp\left(-\frac{E - E_0}{k_B T}\right) \rightarrow \text{énergie thermique}$$

à expliquer !

(8.5)

Passage au col classique :

Le mouvement du système au col selon la CR est classique. On néglige les effets quantiques et l'effet tunnel.

Approximation de Born-Oppenheimer :

- Les électrons se rééquilibrent plus rapidement que les noyaux
- Le passage de la barrière s'effectue sur une unique coordonnée qui possède une fréquence de vibration imaginaire ν .

Remarque : Les deux énoncés sont équivalents.

Pour un ressort, $w = \sqrt{k/m}$, avec $k = K \frac{d^2 E_p}{dr^2} < 0$ (courbe tournée vers le bas), donc la fréquence est imaginaire.

Remarque : A cause de ces hypothèses, la théorie de l'état de transition surestime k , mais la valeur importe assez peu. Le plus important pour nous seront les signes de l'enthalpie d'activation et de l'entropie d'activation.

IV.1.b Énoncé

L'équation d'Eyring est :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (8.6)$$

avec $\Delta_r G^\ddagger$ l'enthalpie libre d'activation, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et T la température.

Attention ! Les grandeurs d'activation $\Delta_r G^\ddagger$, $\Delta_r H^\ddagger$ et $\Delta_r S^\ddagger$ sont à différentier des grandeurs de réaction $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ vues en thermochimie. Les grandeurs d'activation expriment la différence de cette grandeur entre l'état de transition et les réactifs, alors que les grandeurs de réactions expriment la différence entre les produits et les réactifs.

IV.2 Parallèles avec la loi d'Arrhenius

Énoncé de la loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8.7)$$

avec E_a l'énergie d'activation de la réaction, R la constante des gaz parfaits (Rappel : $R = \mathcal{N}_A \times k_B$), et T la température.

Ce qui est le plus important à comprendre est que la loi d'Arrhenius propose une interprétation macroscopique d'une réaction et surtout c'est une loi empirique. La loi d'Eyring est démontrée et propose une vision microscopique d'une réaction (comment se fait la réaction d'un point de vue moléculaire).

IV.2.a Énergie d'activation

Pour cela, il faut calculer $\frac{\partial \ln(k)}{\partial T}$ dans les deux cas :

Arrhenius :

$$\frac{\partial \ln(k)}{\partial T} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (8.8)$$

Eyring : Grâce à $\Delta_r G^\ddagger = \Delta_r H^\ddagger - T \times \Delta_r S^\ddagger$, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \ln(k) &= \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} \\ \frac{\partial \ln(k)}{\partial T} &= \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{RT^2} = \frac{\Delta_r H^\ddagger + RT}{RT^2} \end{aligned}$$

Finalement, en comparant les deux termes, on a :

$$E_a = \Delta_r H^\ddagger + RT \quad (8.9)$$

IV.2.b Facteur pré-exponentiel

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

$$= \underbrace{\frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right)}_A e^1 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^1 \exp\left(\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}\right) \quad (8.10)$$

IV.3 Enthalpie et entropie d'activation

IV.3.a Trouver la valeur

Comme précédemment, on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta_r H^\ddagger}{R} \frac{1}{T} \quad \text{ou } \ln\left(\frac{h k}{k_B T}\right) \quad (8.11)$$

Ainsi, en traçant $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient l'enthalpie d'activation (pente) et l'entropie d'activation (ordonnée à l'origine).

IV.3.b Interprétation

L'enthalpie interprète la rupture (ou la création) de liaisons, car c'est une mesure d'énergie. L'entropie interprète plutôt le changement du nombre de molécules, vu que c'est une mesure du désordre.

IV.3.c Application

La vitesse de décomposition thermique de différents azoalcanes ($R-N=N-R$) a été étudiée pour différentes températures afin de lever la controverse concernant le mécanisme de cette réaction. La vitesse de la réaction est déterminée par le suivi du diazote gazeux formé. On note k la constante de vitesse associée à la réaction suivante :



θ (°C)	-24.8	-20.7	-17.0	-13.0	-9.0
$10^4 \times k$ (s ⁻¹)	1.22	2.31	4.39	8.50	14.3

TABLEAU 8.2 – Données

1. Calculer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence dans le cadre du modèle d'Arrhenius.
2. Calculer l'enthalpie standard d'activation et l'entropie standard d'activation dans le cadre de la théorie d'Eyring.
3. Commenter les valeurs obtenues.

1. On trace $\ln(k)$ en fct de $\frac{1}{T}$ ($\ln(k) = \ln(a) - \frac{E_a}{RT}$) $\rightarrow A = 9,6 \times 10^{14} s^{-1}$ $E_a = 104 kJ/mol$.

2. On trace $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$ en fct de $\frac{1}{T}$ $\Delta_r S^\ddagger = 53 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
 $\Delta_r H^\ddagger = 102 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

3. E_a et $\Delta_r H^\ddagger$ sont quasi égaux $\Delta_r S^\ddagger > 0$: $\rightarrow$ du désordre : logique avec l'allongement des