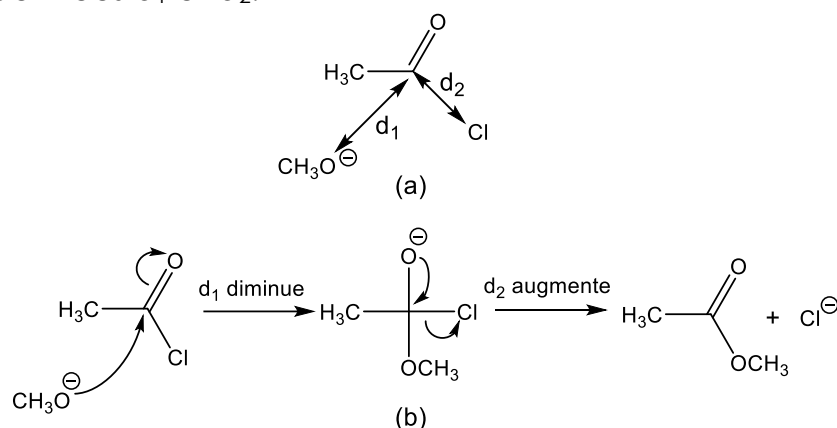


TD de réactivité chimique, 2016-2017

Damien Laage et Nicolas Chéron (nicolas.cheron@ens.fr)

I. SURFACES D'ÉNERGIES POTENTIELLES

1. Proposer une surface d'énergie potentielle (représentée en ligne de niveaux) pour la réaction ci-dessous, en ne considérant que les coordonnées d_1 et d_2 .



2. Proposer une définition rigoureuse d'un état de transition en vous appuyant sur les fréquences de vibration.

Dans la pratique, on ne construit presque jamais la surface d'énergie potentielle complète (d'une part parce qu'elle dépend de trop de coordonnées et est impossible à visualiser, d'autre part parce que cela demande trop de temps de calcul). Le chemin d'énergie minimum peut par contre être tracé et étudié. Les questions ci-dessous sont facultatives.

3. Proposer une méthode pour construire le chemin de réaction.
4. Proposer une formulation mathématique du chemin de réaction en vous appuyant sur le vecteur tangent au chemin et sur l'énergie potentielle.

II. THEORIE DE L'ÉTAT DE TRANSITION

1. Mécanisme de réaction

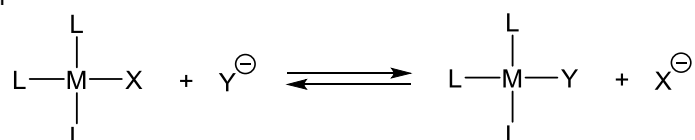
- a.) Établir un lien entre le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius et les grandeurs d'activation obtenues selon la formulation de Eyring.
- b.) On donne $kT/h = 1,04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ à 500K. On donne ci-dessous les valeurs du facteur pré-exponentiel A pour quelques réactions, et on suppose que la concentration des réactifs vaut 1 mol/L. Que peut-on en conclure sur le mécanisme de ces réactions ?



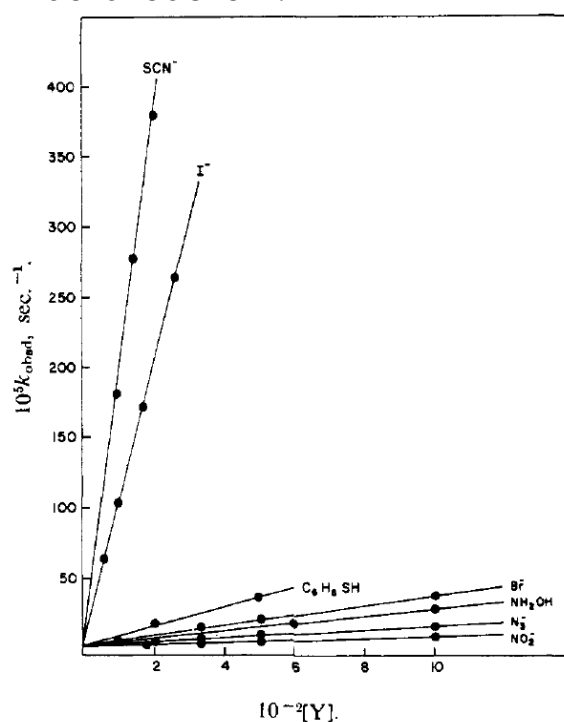
2. Mécanisme de substitution nucléophile des complexes plan carré

- Rappeler la formulation thermodynamique de l'équation d'Eyring et les hypothèses qui permettent de l'établir.
- Définir le volume d'activation en fonction de $\ln(k)$ et en donner une explication chimique. Indice : utiliser l'identité thermodynamique.
- Etablir un lien entre l'énergie d'activation selon Arrhénius et le volume d'activation.

Nous allons étudier la réaction de substitution nucléophile des complexes plan carré :



- Proposer trois mécanismes possibles. En déduire une loi de vitesse générale. Indice : la réaction n'a pas lieu en phase gaz.
- On reporte ci-dessous les constantes de vitesse en fonction de la concentration du nucléophile $[\text{Y}]$ pour la réaction du *trans*- $[\text{Pt}(\text{py})_2\text{Cl}_2]$ avec divers nucléophiles dans le méthanol à 30°C (J. Am. Chem. Soc. **1965**, 87, 214-246). Dans quels cas peut-on conclure sans ambiguïté vis-à-vis du caractère associatif ou dissociatif de la réaction ?



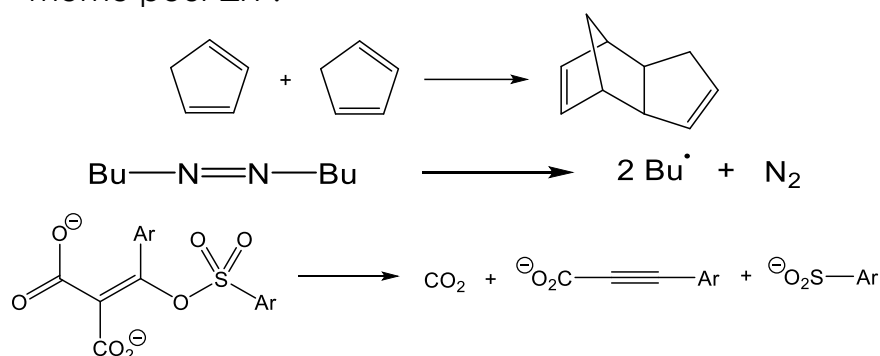
- On donne quelques grandeurs ci-dessous pour la réaction du *trans*- $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Br}]$ avec l'iodure et la thiourée dans le méthanol à 30°C (Inorg. Chem. **1979**, 18, 572-577). Il n'est expérimentalement pas possible de distinguer directement les voies dissociatives et associatives avec le solvant, et dans les grandeurs thermodynamiques données ci-dessous ces deux voies sont réunies. Pour chaque nucléophile, quelle réaction est la plus rapide ? Quand peut-on conclure sur le mécanisme ?

	I-		SC(NH ₂) ₂	
	D+AS	A	D+AS	A
$\Delta H^\ddagger$, kJ/mol	80	59	71	43
$\Delta S^\ddagger$, J/K/mol	-52	-115	-80	-130
$\Delta V^\ddagger$, cm ³ /mol	-16	-16	-17	-11

g.) Dans l'autre cas, quelle information peut-on extraire de l'analyse de l'entropie d'activation ? Et du volume d'activation ? Les deux informations sont-elles cohérentes ? Conclure sur le mécanisme.

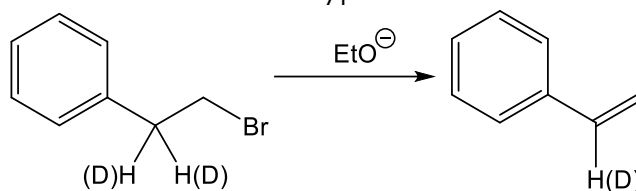
3. Grandeurs de réaction

Pour les réactions ci-dessous, indiquer le signe et proposer un ordre de grandeur pour $\Delta S^\ddagger$. Pour les deux premières, faites de même pour $\Delta H^\ddagger$.

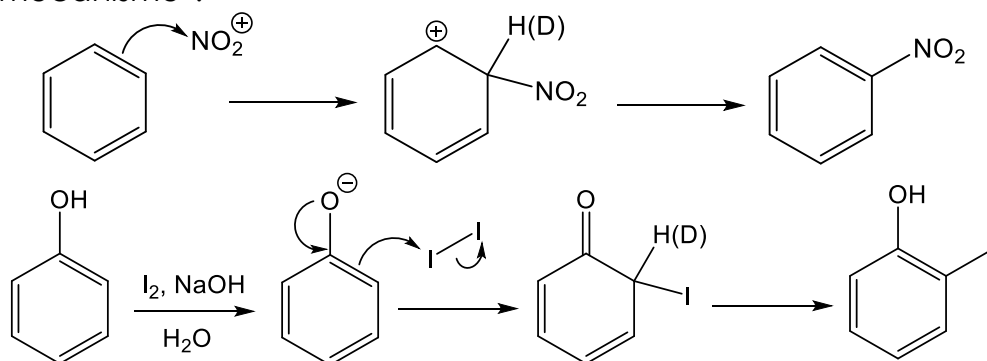


4. Effet Cinétique Isotopique

- Calculer un ordre de grandeur de la valeur maximale théorique de l'effet cinétique isotopique pour une liaison C-H.
- On donne pour la réaction ci-dessous $k_H/k_D=7,1$ à 25°C. En déduire si le mécanisme est de type E1 ou E2.



- Pour les deux réactions ci-dessous, on trouve respectivement $k_H/k_D=1,0$ et $k_H/k_D=4,1$. Que peut-t-on en conclure sur le mécanisme ?



III. REACTIONS UNIMOLECULAIRES

1. Isomérisation du 3-méthylcyclobutène

- a.) Dans le cadre de la théorie de Lindemann, rappeler la formulation de la constante de vitesse. Dans quels cas la réaction a-t-elle un ordre, et quel est-il ?
- b.) Pour l'isomérisation du 3-méthylcyclobutène à 421K, la constante de vitesse apparente k du premier ordre varie en fonction de la pression P du gaz comme indiquée ci-dessous. Évaluez dans quelle mesure ces données sont compatibles avec la théorie de Lindemann.

P (mmHg)	0,012	0,017	0,023	0,029	0,045	0,068	0,091	0,148	0,214	0,437	0,613	1,1	6,49
k (10^{-4} s^{-1})	0,429	0,487	0,559	0,594	0,693	0,79	0,858	0,969	1,04	1,17	1,21	1,3	1,46

- c.) Quels sont les échecs de la théorie de Lindemann ?
- d.) Rappeler la loi de vitesse selon la théorie de Hinshelwood.
- e.) Proposer un lien entre l'énergie de l'espèce activée (au sens de la théorie de Hinshelwood), l'énergie d'activation (au sens de la théorie de Arrhénius) et le nombre de degrés de liberté de la molécule. On précise que Z_{coll} est proportionnel à $T^{1/2}$.
- f.) La théorie de Hinshelwood permet-elle de lever les échecs de la théorie de Lindemann dans le cas de l'isomérisation du 3-méthylcyclobutène ?

2. Dissociation du cétène

- a.) Faire le lien entre le nombre total d'états accessibles pour une molécule à l'énergie E (noté $W(E)$), la densité d'états $\rho(E)$ et le nombre d'états qui se trouve autour de l'énergie E (noté $N(E)$).
- b.) On donne Figure 1 les niveaux de vibration harmonique pour l'eau. Représenter $W(E)$ en fonction de E .
- c.) Comment est modifiée k_u dans le cadre de la théorie RRK ?

Dans le cas de s oscillateurs harmoniques différents, on admettra l'expression suivante qui tient compte de l'énergie de point zéro E_{pz} :

$$\rho(E) = \frac{(E + E_{pz})^{s-1}}{(s-1)! * \prod_{i=1}^s (hc\sigma_i)}$$

A l'aide d'une impulsion laser, on produit des molécules de cétène H_2CCO dans des états vibrationnellement très excités d'énergie E ajustable sur la surface fondamentale S_0 . Ces états sont couplés très rapidement avec les états de la surface triplet T_1 qui présente une coordonnée de réaction dissociative avec une barrière d'énergie le long de la dissociation (voir Figure 2). La dissociation avec une constante de vitesse $k(E)$ en méthylène triplet $^3\text{CH}_2$ et en monoxyde de carbone CO est suivie par l'étude du spectre de fluorescence induite par laser du CO formé. On peut ainsi remonter à la valeur de $k(E)$ dont les variations sont représentées sur la Figure 3 avec également l'évolution de $k(E)$ calculée dans le modèle RRKM (en trait plein).

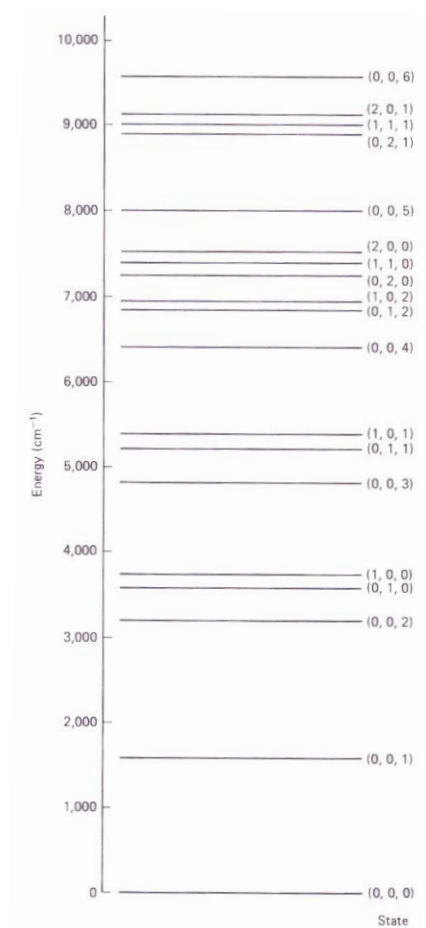


Figure 1. Niveaux vibrationnels harmoniques pour l'eau.

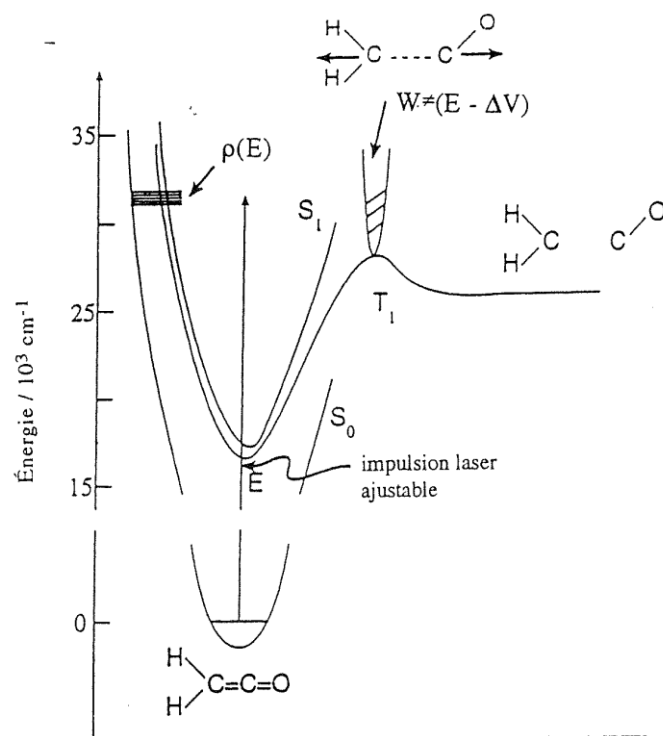


Figure 2. Dispositif expérimental et profil énergétique simplifié pour la décomposition photochimique du cétène.

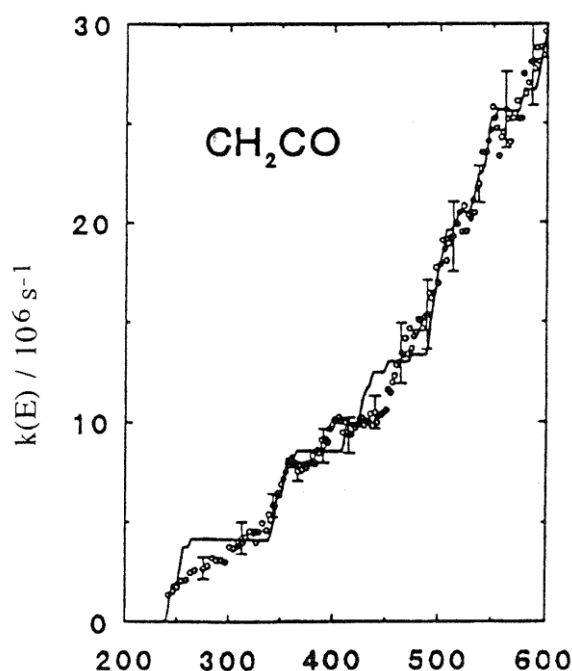


Figure 3. Variations de la constante de vitesse expérimentale $k(E)$ en fonction de l'énergie E (exprimée en cm^{-1}) d'excitation du cétène. La grandeur portée en abscisse est $E - 28000 \text{ cm}^{-1}$.

- d.) Quelle valeur peut-on déduire pour l'énergie $\Delta V^\ddagger$ correspondant au seuil de dissociation ?
- e.) Le modèle RRKM est-il en accord avec les résultats expérimentaux ? Quelle conclusion peut-on tirer sur la rapidité des transferts d'énergie entre modes de vibration pour le cétène ?
- f.) Des calculs de chimie quantique ont permis de caractériser les modes perpendiculaires dans l'état de transition. Il y a notamment quatre modes de basse énergie : une torsion H-C-C-O à 154 cm^{-1} , un pliage C-C-O à 252 cm^{-1} , une agitation CH_2 à 366 cm^{-1} et un mode de balancement CH_2 à 472 cm^{-1} . Vérifier grâce aux résultats expérimentaux la validité de ces calculs.
- g.) On donne les nombres d'onde des modes normaux de vibration pour l'état S_0 :

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sigma_i (\text{cm}^{-1})$	3166	3070	2152	1388	1118	977	591	525	438

Justifier le nombre de modes normaux et calculer la densité $\rho(E)$ pour $E = \Delta V^\ddagger$. On tiendra compte de l'énergie résiduelle de point zéro.

- h.) On peut montrer que la constante de vitesse $k(E)$ s'écrit :

$$k(E) = \frac{W^\ddagger(E - \Delta V^\ddagger)}{h\rho(E)}$$

où $W^\ddagger$ est le nombre total d'états accessibles dans l'état de transition pour les modes perpendiculaires. Lorsque E tend vers $\Delta V^\ddagger$, on peut faire l'approximation $W^\ddagger(E - \Delta V^\ddagger) = 1$. En déduire une estimation de $k(E)$ pour $E \rightarrow \Delta V^\ddagger$. Conclure.