

Cours 3 : La théorie de l'état de transition (TST)

La théorie de l'état de transition a été formulée par Henry Eyring et M.G. Evans/M. Polanyi en 1935 de manière indépendante. On utilise également le nom de « Théorie du complexe activé ».

Définitions

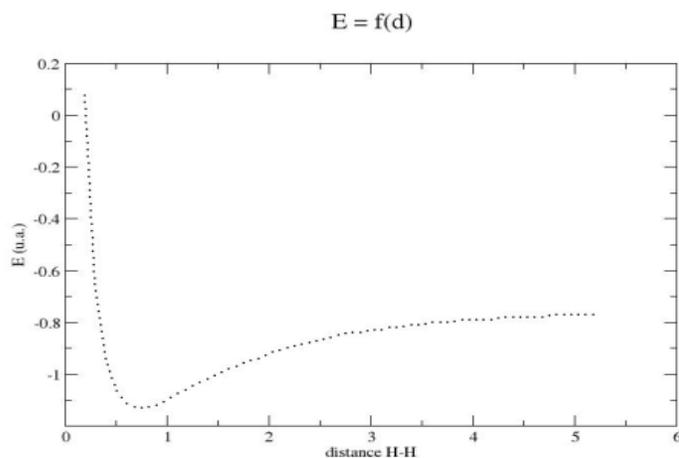
État de transition: Portion de la surface d'énergie potentielle délimitant une zone où les réactifs ont une chance équiprobable d'aller aux réactifs ou aux produits. C'est un point selle d'ordre 1.

Complexe activé: Géométrie correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état de transition

Surface d'énergie potentielle (PES,)

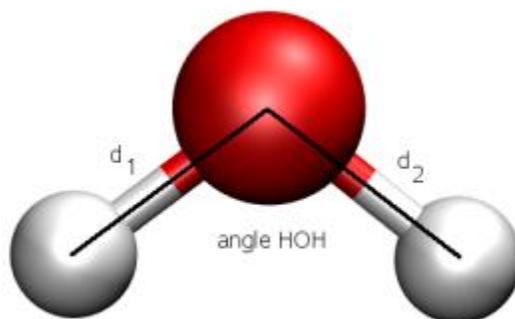
L'énergie potentielle d'une molécule est la résultante des interactions entre les atomes qui la composent. Par ailleurs, cette interaction étant une fonction de la distance entre ces atomes, il paraît alors naturel que l'énergie potentielle d'une molécule dépende de sa géométrie.

Prenons l'exemple de la molécule H₂. Ici, l'énergie ne dépend que de la distance H-H, notée d_{HH}. La surface d'énergie potentielle est ici une courbe dans un espace à 2 dimensions : $E = f(d_{HH})$.



On remarque que la courbe possède un minimum, appelé minimum d'énergie ($d = 0,7$ Å)

Pour une molécule non linéaire constituée de 3 atomes (H₂O par exemple), l'énergie va dépendre de 3 paramètres : les 2 distances interatomiques et l'angle formé par les 3 atomes. On a donc une fonction de type $E = f(d_1, d_2, \text{angle HOH})$.



De manière générale, dans les 3 dimensions de l'espace, chaque atome d'une molécule contribue à 6 degrés de liberté : 3 degrés sont associés à des translations (selon l'axe x, ou y ou z) et les 3 autres représentent des rotations autour des axes x, y et z. Il vient que dans une molécule de N atomes, l'énergie est a priori une fonction dans un espace à 3N dimensions.

On peut retirer 6 degrés de libertés à la fonction d'énergie, puisqu'elle reste constante le long de ces 6 dimensions. Donc il reste (3N-6) dimensions

Règle (Les modes normaux de vibration)

- Les molécules non linéaires

L'énergie d'une molécule tridimensionnelle constituée de N atomes est une fonction qui doit être décrite dans un espace à 3N-6 dimensions. (3N-6) modes normaux de vibration

- Les molécules linéaires : Pour une molécule linéaire, cette dimensionnalité se réduit à 3N-5.

Les points caractéristiques d'une surface

Définition

Le minimum dit "global" est le point le plus bas de la surface d'énergie potentielle.

Il est généralement unique et correspond (d'après le second principe de la thermodynamique) à la géométrie la plus rencontrée statistiquement par le système moléculaire. Toutefois, la surface peut posséder plusieurs minimums dits « locaux » qui peuvent correspondent à des conformations stables de la molécule.

- Lors du passage d'un état d'énergie minimale à un autre, le système va passer par des états transitoires pour lesquels l'énergie potentielle n'est plus dans un minimum. Le maximum d'énergie qui connecte ces états est appelé «**état de transition**»
- Ces points correspondent à des structures à l'équilibre et sont appelées « **points stationnaires** ». Autrement dit, ces structures possèdent des forces nulles sur leurs atomes.

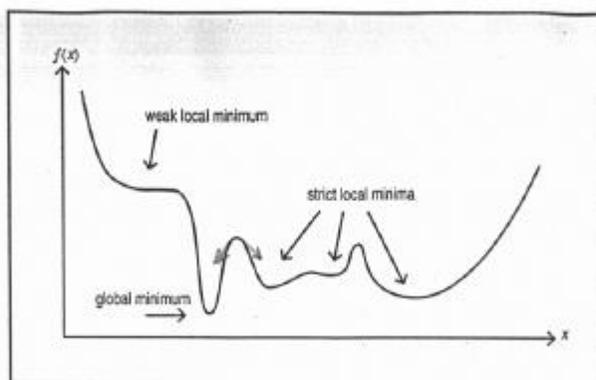


Figure 1 Types of minima.

L'examen de la nature d'une structure associée à un point sur la surface d'énergie se fait à travers le calcul de la dérivée seconde de la surface par rapport à la géométrie. Autrement dit il faut calculer les $(3N-6)$ dérivées secondes des énergies. C'est à dire (d^2E/dX^2) est utilisée pour le calcul des fréquences vibrationnelles. On calcule alors une grandeur matricielle, appelée le **Hessien**.

Définition : Le Hessien est la matrice des dérivées secondes de l'énergie par rapport à la géométrie. Elle correspond en fait à la matrice des forces exercées sur les atomes.

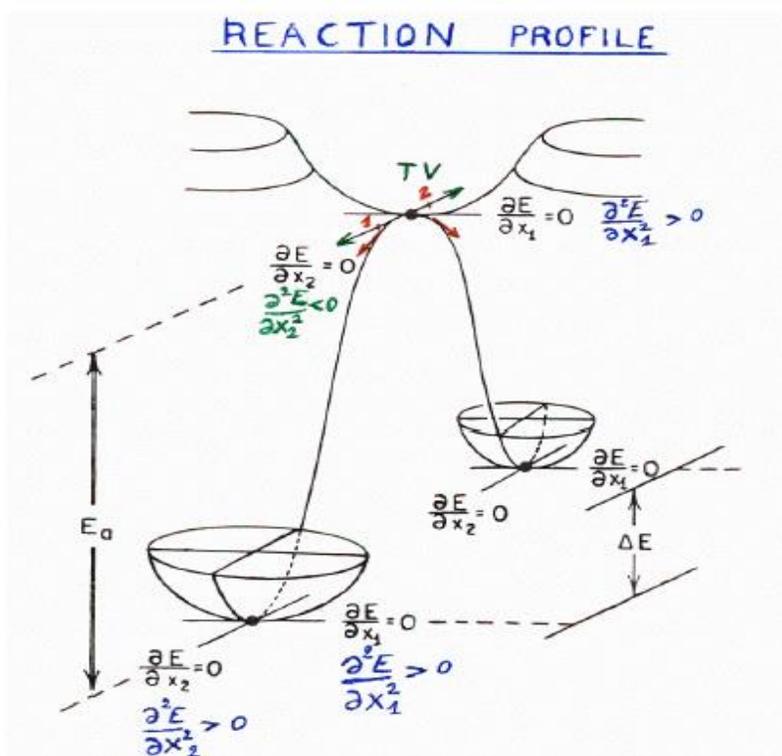
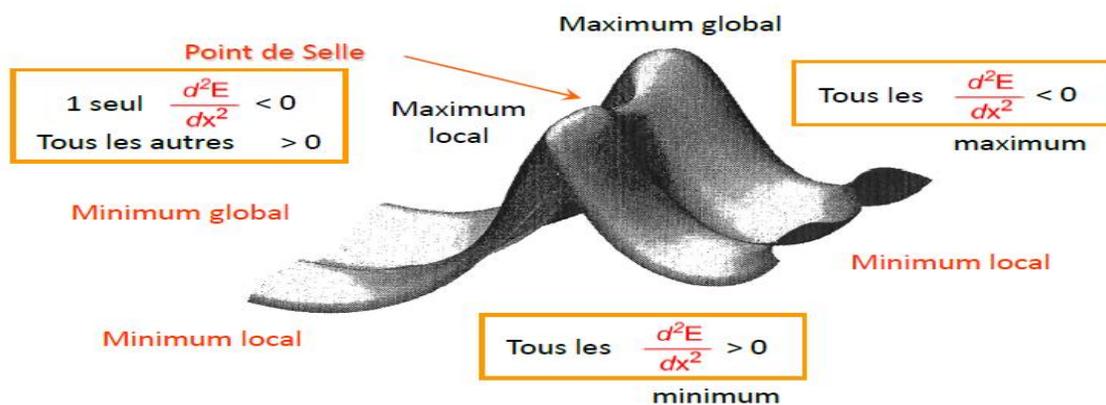
Fondamental : La dérivée seconde de l'énergie d'une molécule par rapport à sa géométrie (matrice du Hessien) permet de retrouver à la fois les modes ainsi que les fréquences de vibration de la molécule dans l'approximation harmonique. Cette approximation est tout à fait valable pour des variations de la distance (d) qui restent proches du minimum (d_0). Cette approximation est notamment utilisée pour simuler les spectres de vibration Infra-Rouge des molécules.

Définition : On définit un minimum d'énergie comme une structure n'ayant que des dérivées secondes positives. C'est à dire des fréquences toutes réelles.

Définition : On définit un état de transition comme une structure n'ayant qu'une dérivée seconde négative. Toutes les autres étant positives. On dira qu'un état de transition possède une fréquence de vibration imaginaire.

Caractérisation d'une surface d'énergie potentielle

Pour tout point indiqué $\frac{dE}{dx} = 0$



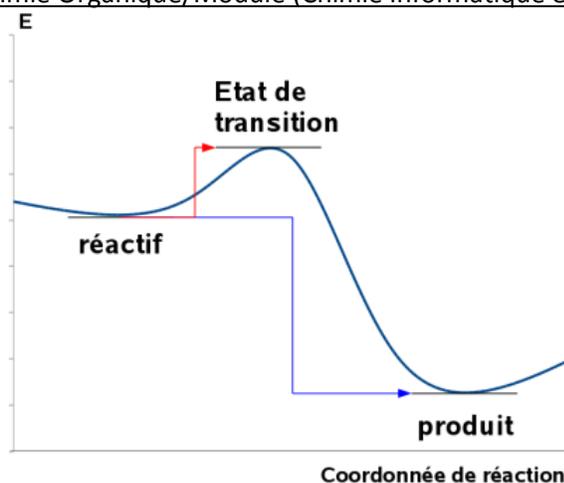
Les étapes de la description d'un mécanisme réactionnel

Nous allons aborder le protocole classique de la caractérisation d'une réaction chimique, tant d'un point de vue structural qu'énergétique.

- Généralement, les structures des réactifs et des produits -qui sont des minimums d'énergie sur la surface- sont caractérisés par un protocole d'optimisation de la géométrie. On vérifie alors que les fréquences sont toutes positives
- On prendra soin d'utiliser le même niveau de théorie pour calculer le Hessien que pour réaliser l'optimisation de géométrie. En effet, la nature de la surface d'énergie est légèrement dépendante de l'hamiltonien utilisé. En conséquence, un minimum d'énergie à un niveau de théorie donné ne le sera pas forcément à un autre niveau.
- L'identification de la structure de l'état de transition est le point le plus délicat. Il s'agit de la deviner, généralement sur la base de « l'intuition du chimiste ». Généralement, il s'agit d'une structure qui se trouve à mi-chemin entre celle du réactif et celle du produit.
- A chaque essai, on réalise une optimisation de la structure, avec la contrainte qu'un des vecteurs propres de la matrice du hessien soit associé à une valeur propre la plus négative possible (pour un de ces modes normaux, on maximise son énergie). On vérifie alors que la structure obtenue possède un mode de vibration imaginaire qui implique bien la coordonnée de réaction envisagée.
- Une fois les points stationnaires caractérisés, on identifie leur énergie, ce qui permet de décrire les aspects thermodynamiques et cinétiques de la réaction.

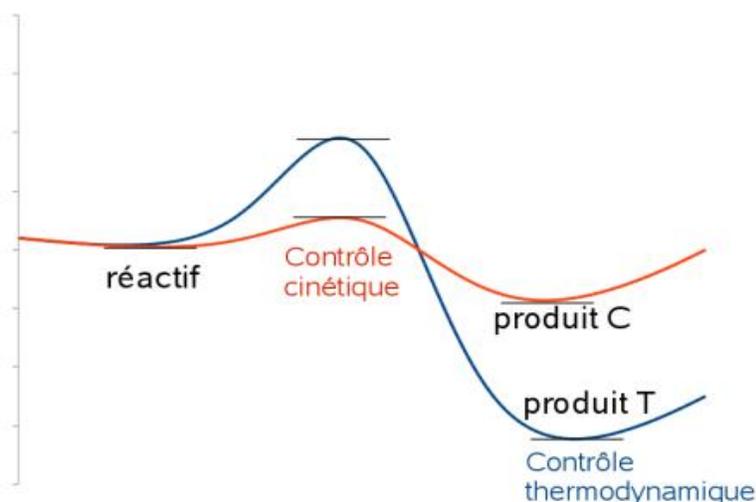
Contrôle d'une réaction chimique

L'aspect thermodynamique est dicté par la différence d'énergie entre le réactif et le produit. Si le produit est très stable par rapport au réactif, la réaction est favorisée d'un point de vue thermodynamique (**elle est exothermique**). On obtient cette information par calcul de la différence d'énergie entre le réactif et le produit, comme indiqué que la flèche bleue de l'image suivante :



Certaines réactions chimiques peuvent se comporter différemment. Par exemple, il existe des réactions pour lesquelles il n'existe pas d'état de transition. La réaction a alors lieu spontanément, comme dans le cas de réaction faisant intervenir des radicaux ou des ions.

Aussi, dans certains cas, des réactions compétitives sont à considérer. L'image suivante illustre une compétition entre un chemin réactionnel contrôlé par la cinétique et un autre chemin contrôlé par la thermodynamique.



Dans le contrôle cinétique, la cinétique est très rapide (car l'énergie pour atteindre l'état de transition est faible) mais le produit n'est pas très stabilisé par rapport au réactif (courbe orange). Ce réactif peut alors se transformer de nouveau en réactif par le chemin inverse.

Dans le contrôle thermodynamique, le produit est très stabilisé mais la barrière à franchir pour atteindre l'état de transition ralentit fortement le processus (courbe bleue). L'arrêt de la réaction au bout d'un temps court permettra d'isoler le produit contrôlé par la cinétique (produit C). En revanche, au bout d'un temps bien plus long, on obtiendra de façon très majoritaire le produit contrôlé par l'aspect thermodynamique (produit T).

