



C32 – Théorie du complexe activé – Modèle d'Eyring



- Déterminer une enthalpie standard ou une entropie standard d'activation à partir de données cinétiques, la relation d'Eyring étant fournie.
- Relier l'entropie standard d'activation aux contraintes dans l'état de transition.
- Interpréter l'action d'un catalyseur à l'aide de données sur les enthalpies et entropies standard d'activation.

1. De la relation d'Arrhenius à la relation d'Eyring

1.1. RELATION EMPIRIQUE D'ARRHENIUS

La constante de vitesse est une grandeur définie à l'échelle macroscopique dont la loi empirique d'Arrhenius modélise la dépendance vis-à-vis de la température : la constante de vitesse croît avec la température pour de nombreuses transformations chimiques (sauf, notamment, pour les transformations catalysées par des enzymes¹).

$$\frac{d \ln(k(T))}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \Rightarrow k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln(k(T)) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT}$$

E_a	énergie d'activation de la réaction (grandeur molaire – unité SI : $J \cdot mol^{-1}$)
R	constante d'état du gaz parfait ($R = 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
T	température absolue (unité SI : K)
k_0	facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (même unité que k)

Détermination des paramètres d'Arrhenius

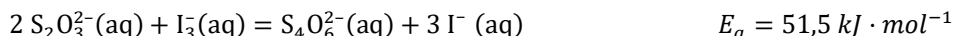
Pour s'assurer de la pertinence de la loi d'Arrhenius pour une transformation donnée, une modélisation affine du nuage de points $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est nécessaire. Si le nuage de points est assimilable à une droite, le coefficient directeur de la droite modèle est identifié à $-\frac{E_a}{R}$ et son ordonnée à l'origine à $\ln(k_0)$.

Ce traitement nécessite la mesure préalable de la constante de vitesse à différentes températures.

¹ Dans le cas des enzymes, une augmentation trop élevée de température provoque la dénaturation de ces macromolécules par suite d'une rupture des liaisons faibles (liaison hydrogène, interactions de Van der Waals), responsables de leur structure tridimensionnelle. Une fois dénaturée, l'enzyme perd sa capacité à assurer la transformation d'un substrat donné, la complémentarité « clé-serrure » étant perdue.

Ordres de grandeur (à connaître)

L'énergie d'activation macroscopique E_a d'une réaction est usuellement comprise entre 30 et 200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

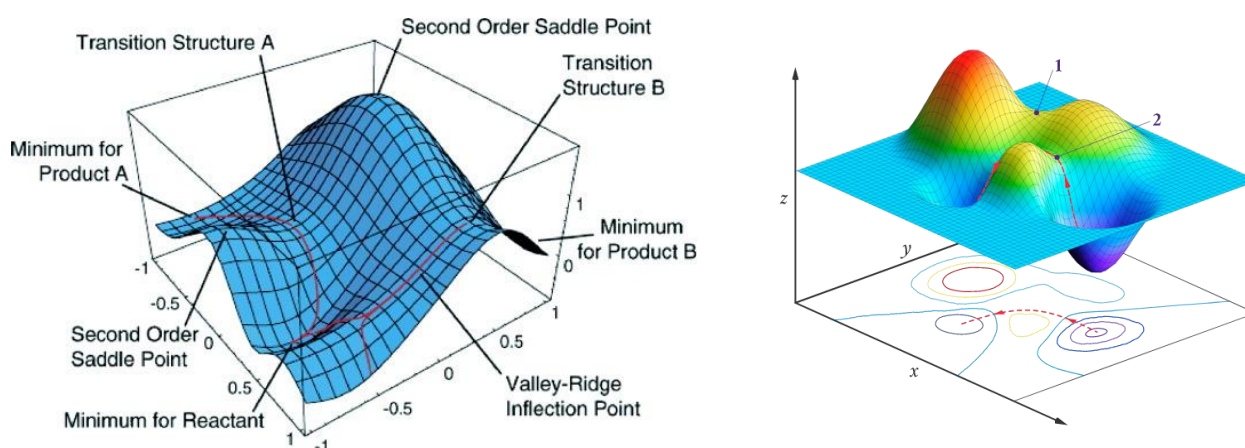


Dans le cas d'un acte élémentaire monomoléculaire, k_0 est de l'ordre de grandeur de 10^{13} s^{-1} :



1.2. PROFIL ENERGÉTIQUE A L'ECHELLE ATOMICO-MOLECULAIRE

Lors d'un acte élémentaire, des distances interatomiques et des angles de valence varient. En appliquant des modèles électrostatiques, il est possible de calculer, dans des cas très simples, l'énergie potentielle en fonction de différents paramètres géométriques (angles et distances). La complexité des systèmes limite les capacités de prévisions : le nombre de paramètres qui peuvent être pris en compte est nécessairement réduit et les courbes obtenues ne sont valables qu'à l'échelle atomico-moléculaire.



Lors d'un acte élémentaire, le système est réputé évoluer selon le chemin le plus économe en termes d'énergie potentielle.

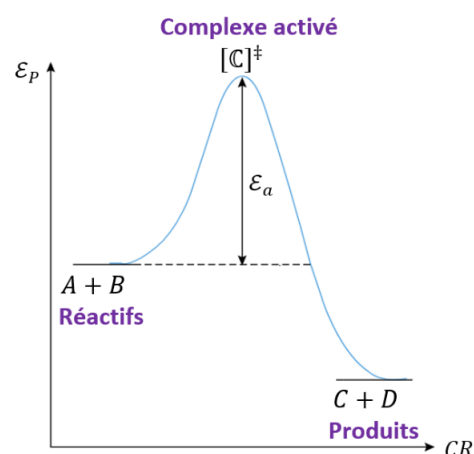
Afin de permettre le tracé de graphiques à deux dimensions, l'abscisse curviligne sur le chemin énergétiquement le plus économe est introduite. Elle est nommée « coordonnée réactionnelle », notée CR , dans ce contexte. Les graphiques $E_p = f(CR)$ ainsi tracés, nommés « profils énergétiques réactionnels », permettent de dégager quelques tendances simples dans le but de modéliser l'évolution du système.

L'allure du profil énergétique réactionnel d'un acte élémentaire bimoléculaire $A + B \rightarrow C + D$ est reproduite ci-contre.

L'entité chimique associée au maximum d'énergie potentielle est nommée complexe activé, noté $[\text{C}]^\ddagger$. Le système est dit en ce point dans un état de transition entre les réactifs et les produits.

Le franchissement d'une barrière d'énergie potentielle d'activation microscopique \mathcal{E}_{pa} y apparaît nécessaire. Cette énergie potentielle d'activation microscopique ne correspond pas à l'énergie d'activation macroscopique apparaissant dans la loi d'Arrhenius. En particulier,

$$E_a^{Arrhenius} \neq N_a \times \mathcal{E}_{pa}$$



Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour comprendre cette différence :

- l'ensemble des entités chimiques ne suit pas le chemin réactionnel énergétiquement le plus économique,
- en phase condensée tout particulièrement, les effets induits par les entités périphériques (solvant) sont souvent difficiles à prendre en compte dans les calculs d'énergie potentielle.

Ces profils réactionnels doivent par conséquent être vus comme des outils pratiques destinés à appuyer des raisonnements concernant la réactivité chimique.

1.3. MODELE D'EYRING

Pour rationaliser la relation empirique d'Arrhenius, deux théories ont été successivement introduites :

1. La **théorie des collisions** fondée sur la **théorie cinétique des gaz** qui s'appuie sur la notion de **chocs efficaces** entre entités de réactifs. Elle ne décrit néanmoins correctement que les actes élémentaires bimoléculaires en phase gaz.
2. Elle est complétée entre 1931 et 1935 par la **théorie d'Eyring** (ou théorie du complexe activé) qui s'applique à tout acte élémentaire, quelle que soit sa molécularité, qu'il se déroule en phase gaz ou en phase condensée.

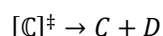
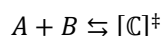
Principe du modèle d'Eyring

Pour un acte élémentaire bimoléculaire $A + B \rightarrow C + D$ en solution idéale, la vitesse de réaction r s'écrit :

$$r = k[A][B]$$

Cet acte élémentaire est modélisé par Eyring comme la succession de deux étapes :

- la formation du complexe activé, traitée comme un pré-équilibre rapidement établi (cte d'équilibre $K^{o\ddagger}$)
- la conversion du complexe activé, cinétiquement déterminante.



Le caractère cinétiquement déterminant de la conversion du complexe activé ainsi que l'hypothèse d'un pré-équilibre établi permettent d'exprimer la vitesse de réaction en fonction des concentrations des espèces, et ainsi d'opérer une identification avec la loi de vitesse écrite plus haut.

Une expression de la constante de vitesse est alors obtenue, dans le cadre de cette modélisation simple :

$$\begin{cases} r = r^\ddagger = k^\ddagger [[C]^\ddagger] \\ K^{o\ddagger} = \frac{[[C]^\ddagger] \cdot c^o}{[A][B]} \end{cases} \Rightarrow r = \frac{k^\ddagger}{c^o} K^{o\ddagger} [A][B] \Rightarrow k = \frac{k^\ddagger}{c^o} K^{o\ddagger}$$

Un développement complémentaire de thermodynamique statistique permet d'exprimer la constante de vitesse k^\ddagger :

$$k = \frac{k_B T}{hc^o} K^{o\ddagger}$$

k_B	constante de Boltzmann ($k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	température absolue (unité SI : K)
h	constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
$K^{o\ddagger}$	pseudo-constante d'équilibre

La transposition des résultats de thermodynamique chimique à la pseudo-constante d'équilibre $K^{o\ddagger}$ fait apparaître des contributions enthalpique et entropique, $\Delta_r H^{o\ddagger}$ et $\Delta_r S^{o\ddagger}$, nommées enthalpie standard d'activation et entropie standard d'activation.

$$K^{o\ddagger} = e^{-\frac{\Delta_r G^{o\ddagger}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^{o\ddagger} - T\Delta_r S^{o\ddagger}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_r H^{o\ddagger}}{R}} e^{-\frac{\Delta_r S^{o\ddagger}}{RT}}$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^o} \cdot e^{-\frac{\Delta_r S^{o\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{o\ddagger}}{RT}}$$

Interprétation de la relation d'Eyring

La relation d'Eyring², comme la relation d'Arrhenius, fait référence à une description macroscopique du système chimique.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h c^\circ} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}} \Rightarrow k(T) = \frac{k_B T}{h c^\circ} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT}}$$

Le **terme enthalpique** $e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT}}$ fournit une interprétation enthalpie au concept d'énergie d'activation macroscopique (voir plus loin). Sa valeur dépend des énergies des liaisons rompues et formées lors de l'acte élémentaire (liaisons covalentes, interactions ioniques, etc.), mais également, des énergies d'interaction entre entités (interaction intermoléculaires des entités réactives entre elles et avec le solvant).

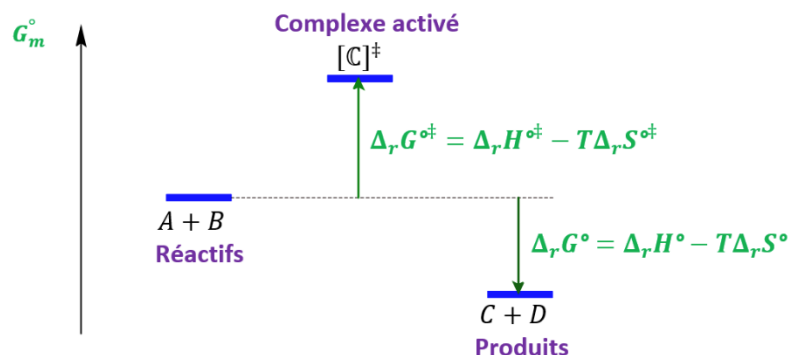
Le **terme entropique** $e^{\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}}$ fournit une interprétation au facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (voir plus loin). Dans ce modèle, la constante de vitesse croît avec l'entropie standard d'activation. Ce terme est interprété en analysant l'évolution du nombre de degrés de liberté lors du passage des entités de réactifs au complexe activé.

1.4. PROFIL ÉNERGETIQUE MICROSCOPIQUE VS MACROSCOPIQUE

Le profil énergétique $E_p = f(CR)$ est le résultat d'une approche microscopique. Sa transposition macroscopique est un diagramme d'enthalpie libre molaire. Ce diagramme ne présente pas d'abscisse car il ne fait pas référence à un chemin réactionnel dans l'espace des énergies potentielles.

La grandeur présentée en ordonnée G_m° est bien plus riche en informations que l'énergie potentielle électrostatique car elle prend en compte à la fois des contributions enthalpiques (aspects énergétiques) et entropiques (aspects organisationnels). En particulier, les effets liés au solvant y interviennent dans les deux termes.

Ce diagramme fait apparaître à la fois des données thermodynamiques relatives à la réaction étudiée ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$) mais également à ses grandeurs d'activation ($\Delta_r G^{\circ\ddagger}$, $\Delta_r H^{\circ\ddagger}$ et $\Delta_r S^{\circ\ddagger}$).



² En solution idéale, pour des molécularités différentes de 2, la relation d'Eyring s'adapte en changeant la puissance du terme c° puisque la dimension de la constante de vitesse dépend de la molécularité m de l'acte élémentaire.

$$k_{sol} = \frac{k_B T}{h c^{\circ m-1}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}}$$

En phase gaz, comme le quotient de réaction s'exprime avec des pressions partielles mais que la vitesse s'écrit habituellement avec des concentrations, la relation peut inclure le terme RT/P :

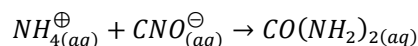
$$k_{gaz} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{P^\circ} \right)^{m-1} \cdot e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ\ddagger}}{RT}}$$

2. Utilisation de la relation d'Eyring

2.1. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES GRANDEURS STANDARD D'ACTIVATION

Comme pour la détermination des paramètres de la loi empirique d'Arrhenius, des mesures de la constante de vitesse à différentes températures sont nécessaires. Seule diffère la construction graphique qui sert de support à une régression linéaire.

Exemple La constante de vitesse d'une réaction a été mesurée à différentes températures pour une transformation modélisée par la réaction d'équation suivante :



T (K)	298	308	318	328	338
$k_{sol} (L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$4,92 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$5,07 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$3,89 \cdot 10^{-1}$

L'exploitation des données dépend du modèle retenu :

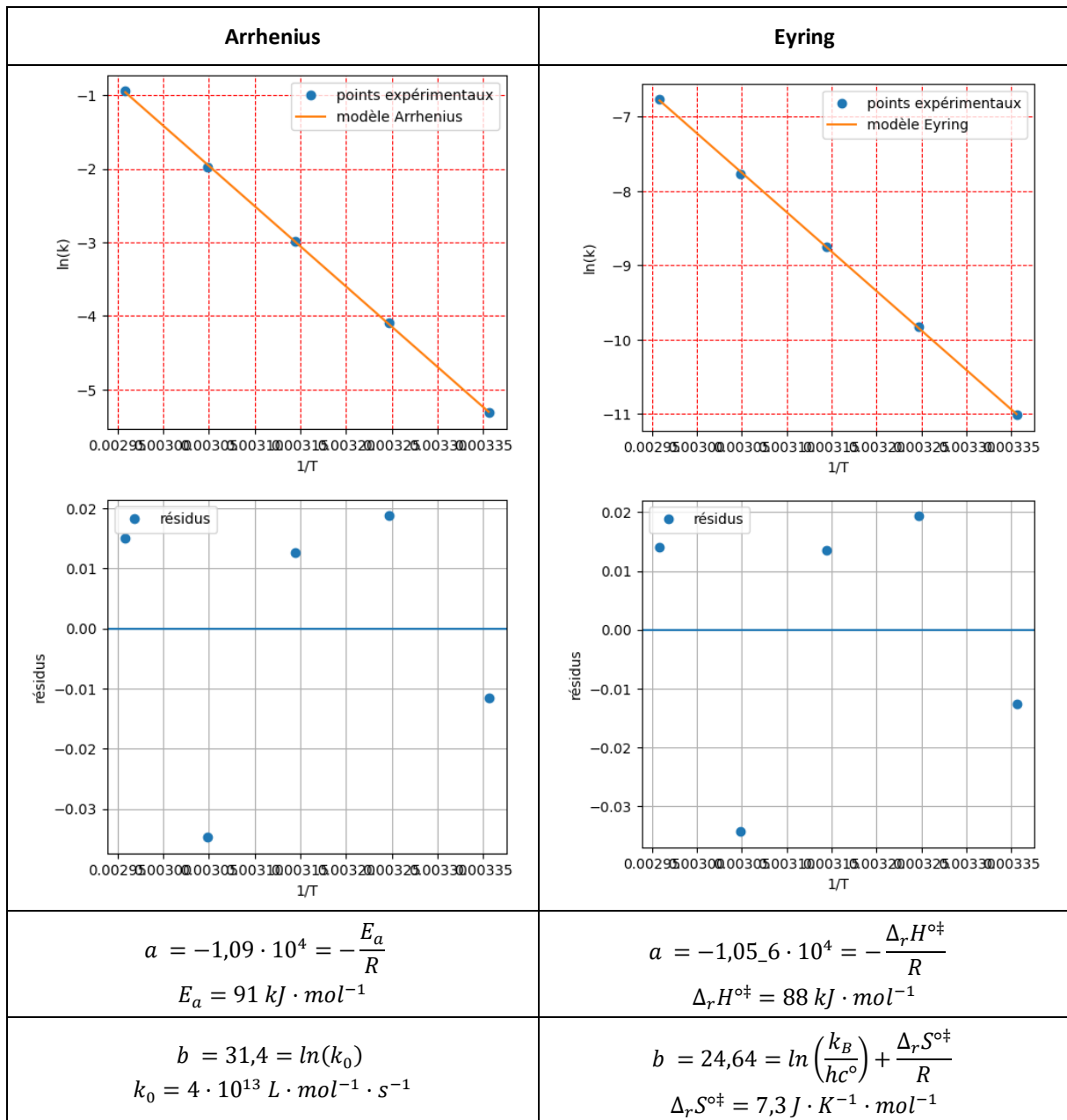
Modèle	Arrhenius	Eyring
Équation	$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$	$k = \frac{k_B T}{hc^\circ} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{RT}}$
Forme linéarisée	$\underbrace{\ln(k)}_Y = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{\underbrace{T}_X}$	$\underbrace{\ln\left(\frac{k}{T}\right)}_Y = \ln\left(\frac{k_B}{hc^\circ}\right) + \frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R} - \frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{R} \cdot \frac{1}{\underbrace{T}_X}$
Nuage de points	$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$
Coefficient directeur	$-\frac{E_a}{R}$	$-\frac{\Delta_r H^{\circ\ddagger}}{R}$
Ordonnée à l'origine	$\ln(k_0)$	$\ln\left(\frac{k_B}{hc^\circ}\right) + \frac{\Delta_r S^{\circ\ddagger}}{R}$

Les constructions graphiques de la page suivante montrent que les deux modélisations peuvent s'avérer satisfaisantes sur la plage de température considérée.

Cependant, ces deux lois ne fournissent pas le même type d'informations et auront, à ce titre, des finalités différentes :

- L'avantage du modèle d'Arrhenius est sa simplicité. Sa mise en œuvre est privilégiée lorsque l'objectif est limité à la détermination de la valeur d'une constante de vitesse à une température donnée.
- Le modèle d'Eyring, plus complexe, est utilisé pour aider à choisir entre plusieurs mécanismes réactionnels car il apporte des informations sur la nature du complexe activé.

Représentations graphiques



2.2. INTERPRETATION DE LA LOI D'ARRHENIUS DANS LE MODELE D'EYRING

Si les deux lois modélisent l'évolution de la constante de vitesse vis-à-vis de la température, il n'est pas possible de faire un lien direct entre les termes apparaissant dans ces deux lois :

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}}$$

Pour relier ces termes, il est nécessaire d'exprimer de façon univoque le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation.

Énergie d'activation dans le modèle d'Eyring

D'après la relation d'Arrhenius, l'énergie d'activation macroscopique s'écrit :

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln(k_{sol})}{dT}$$

En utilisant le modèle d'Eyring et en négligeant la dépendance des termes $\Delta_r H^{\ddagger}$ et $\Delta_r S^{\ddagger}$ vis-à-vis de la température, une autre expression de l'énergie d'activation peut être obtenue :

$$\ln(k_{sol}) = \ln\left(\frac{k_B}{hc^{\circ m-1}}\right) + \ln(T) + \frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}$$

$$\frac{d \ln(k_{sol})}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT^2}$$

$$RT^2 \frac{d \ln(k_{sol})}{dT} = RT + \Delta_r H^{\ddagger}$$

$$E_a = \Delta_r H^{\ddagger} + RT \approx \Delta_r H^{\ddagger}$$

En solution idéale, l'énergie d'activation est généralement assimilable à l'enthalpie standard d'activation car elle prédomine devant le terme d'agitation thermique RT (quelques $kJ \cdot mol^{-1}$ contre quelques dizaines de $kJ \cdot mol^{-1}$).

Facteur pré-exponentiel dans le modèle d'Eyring

La relation d'Arrhenius fournit une expression du facteur pré-exponentiel.

$$k_{sol} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow A = k_{sol} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$$

L'énergie d'activation étant désormais exprimée, le produit $k_{sol} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}$ peut être exprimé dans le modèle d'Eyring :

$$A = k_{sol} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} = k_{sol} \cdot e^{\frac{\Delta_r H^{\ddagger} + RT}{RT}} = k_{sol} \cdot e^{\frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}} \cdot e^1$$

$$A = \frac{k_B T}{hc^{\circ m-1}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_r H^{\ddagger}}{RT}} \cdot e^1$$

$$A = \frac{k_B T}{hc^{\circ m-1}} e^{1 + \frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}}$$

Influence de l'entropie standard d'activation sur la valeur du facteur pré-exponentiel

Le facteur pré-exponentiel n'est pas réductible à sa contribution entropique, mais il croît avec l'entropie d'activation.

En termes d'ordres de grandeur, pour des températures habituelles : $\frac{k_B T}{hc^{\circ m-1}} \sim 10^{13} s^{-1}$.

$$A = \frac{k_B T}{hc^{\circ m-1}} \cdot e^{1 + \frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}} \approx \frac{k_B T}{hc^{\circ m-1}} \cdot e^{\frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}}$$

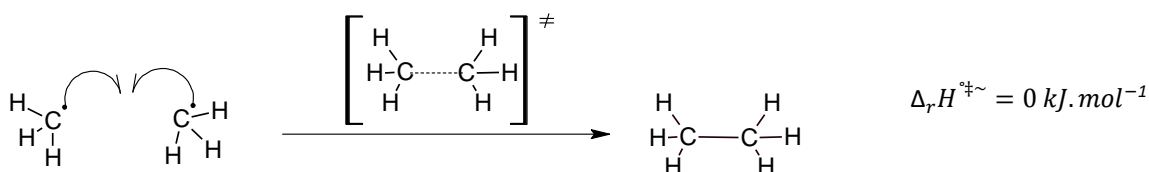
L'entropie standard d'activation influence tout particulièrement les variations d'ordre de grandeur du facteur pré-exponentiel A par rapport à la valeur de référence de $10^{13} s^{-1}$:

- une entropie standard d'activation positive (le complexe activé a plus de degrés de liberté que les entités de réactifs) tend à augmenter le facteur pré-exponentiel et donc la constante de vitesse,
- une entropie standard d'activation négative (le complexe activé a moins de degrés de liberté que les entités de réactifs) tend à faire diminuer la constante de vitesse.

2.3. ANALYSE DE CAS : ENTHALPIES STANDARD D'ACTIVATION $\Delta_r H^{\ddagger}$

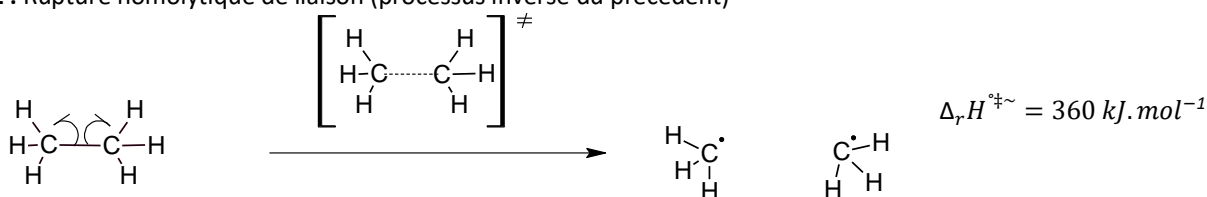
Degré d'avancement d'une formation ou rupture de liaison

Cas 1 : Formation de liaison entre deux espèces radicalaires



La valeur quasi-nulle de l'enthalpie standard d'activation tend à prouver que le complexe activé a une structure très proche des réactifs : l'énergie d'activation est très faible. Dans le complexe activé, la liaison C-C est loin d'être formée.

Cas 2 : Rupture homolytique de liaison (processus inverse du précédent)



La valeur importante de l'enthalpie standard d'activation éclaire sur la nature très endothermique de la rupture de liaison. Dans le complexe activé, la rupture de la liaison C-C est très avancée puisque l'enthalpie standard d'activation est de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison C-C.

Influence de la molécularité

En phase gaz³, les processus bimoléculaires aboutissant à la jonction de deux entités (création de liaison) conduisent à des énergies d'activation plus faibles que les processus monomoléculaires de dissociation de liaison.

En effet, les ruptures de liaison monomoléculaires sont fort coûteuses sur le plan enthalpique car la rupture de liaison n'est pas énergétiquement compensée.

En revanche, dans les processus bimoléculaires au cours desquels une liaison est rompue et une liaison est formée, comme la S_N2 ou l' A_N sur un site carbonyle, le coût énergétique lié à la rupture de liaison est partiellement compensé par celui lié à la formation d'une liaison.

L' A_N d'un nucléophile sur un carbocation a quant à elle une très faible énergie d'activation car elle ne met pas en jeu de rupture de liaison⁴.

³ La précision est importante car en phase condensée, les interactions intermoléculaires compliquent considérablement l'analyse, car la solvation des entités par exemple joue alors un rôle non négligeable dans l'énergie d'activation.

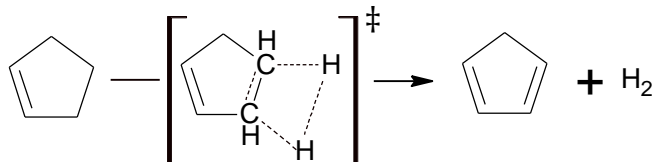
⁴ Attention, ne pas conclure pour autant qu'il n'y a pas d'énergie d'activation, car le changement de géométrie AX_3 vers AX_4 entraîne des interactions répulsives nouvelles faisant suite au rapprochement de doublets liants. Ceci entraîne un coût au niveau de l'énergie d'activation.

2.4. ANALYSE DE CAS : ENTROPIES STANDARD D'ACTIVATION $\Delta_r S^{\ddagger}$

Influence du changement de structure

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{1 + \frac{\Delta_r S^{\ddagger}}{R}}$$

Cas 1 : Déshydrogénation

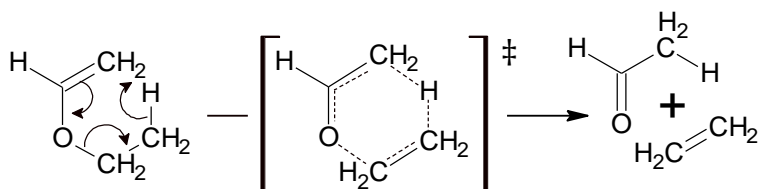


$$A_{\text{①}} = 1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{①}}^{\ddagger} = -8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur faible de l'entropie standard d'activation prouve que la structure du complexe activé est proche de celle de l'entité réactive. Les liaisons y sont sensiblement les mêmes et les contraintes semblables. La valeur du facteur pré-exponentiel diffère donc peu de la valeur de référence $1,0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Cas 2 : Réarrangement

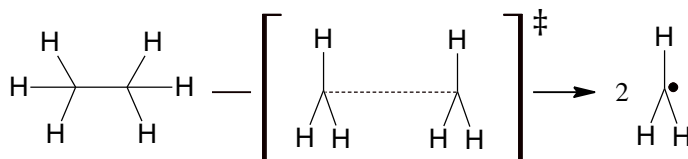


$$A_{\text{②}} = 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{②}}^{\ddagger} = -33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans le réactif, la multiplicité des liaisons simples entraîne un grand nombre de degrés de liberté, ce qui n'est pas le cas dans le complexe activé dont la nature cyclique en réduit le nombre. Par conséquent, le caractère contraint du complexe activé par rapport au réactif entraîne une entropie standard d'activation négative : le facteur pré-exponentiel perd plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la valeur de référence.

Cas 3 : Rupture homolytique de liaison



$$A_{\text{③}} = 1 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

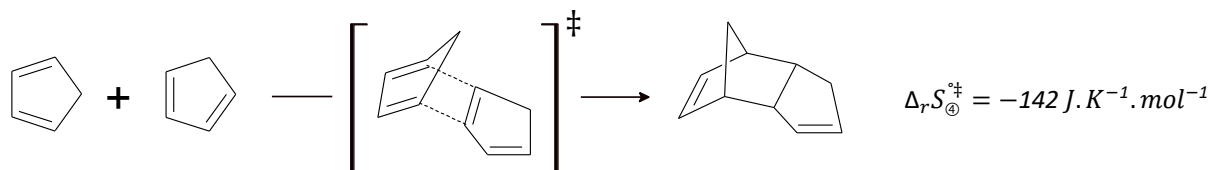
$$\Delta_r S_{\text{③}}^{\ddagger} = 68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La valeur positive de l'entropie standard d'activation traduit une augmentation du nombre de degrés de liberté dans le complexe activé par rapport au réactif. Le complexe activé est moins contraint que le réactif ce qui peut s'interpréter par un allongement de la liaison carbone-carbone. Les deux groupements CH_3 dans le complexe activé sont moins contraints qu'ils ne l'étaient dans l'éthane.

Influence de la molécularité de l'acte élémentaire

Lorsque plusieurs entités s'associent lors de l'acte élémentaire cinétiquement déterminant, l'entropie d'activation est généralement négative, traduisant une diminution du nombre de degrés de liberté : $\Delta_r S^\ddagger < 0$.

Exemple de la dimérisation du cyclopentadiène par une réaction de Diels-Alder :



La structure du complexe activé est beaucoup plus contrainte que celle des deux entités réactives isolées : dans le complexe activé, les deux molécules de cyclopentadiène doivent d'autre part adopter un arrangement spatial précis, pour que les liaisons C – C se forment. Ceci réduit le nombre de degrés de liberté du système.



Une étude de substitutions nucléophiles a été conduite sur deux halogénoalcane pour déterminer les valeurs des grandeurs standard d'activation.

Interpréter autant que faire se peut les valeurs obtenues.

Halogénoalcane	Nucléophile	$\Delta_r H^\ddagger$	$\Delta_r S^\ddagger$
2-bromo-2-méthylpropane	HO^-	$80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1-bromobutane	I^-	$65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

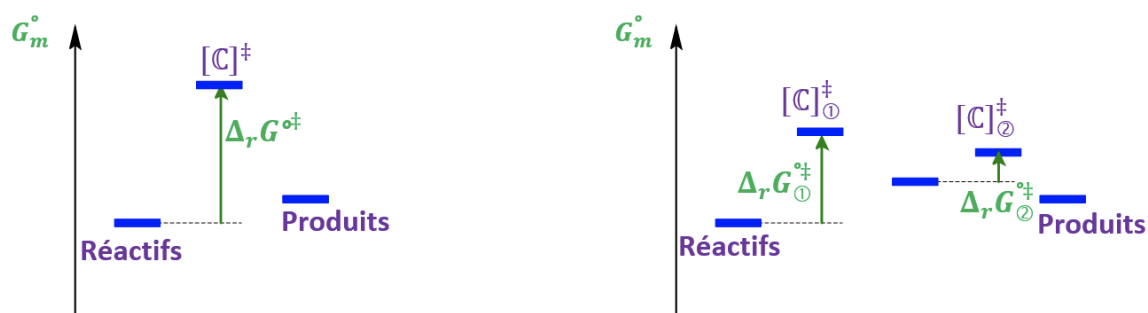
3. Application à la catalyse

Diagramme macroscopique d'enthalpie libre molaire

L'action d'un catalyseur est souvent introduite dans les cours à l'aide de profils énergétiques dans lesquels la présence du catalyseur entraînerait une modification du mécanisme réactionnel et remplacerait une étape difficile par une ou plusieurs étapes faciles.

L'utilisation de ce type de représentations met l'accent sur la contribution enthalpique en privilégiant l'hypothèse d'un effet catalytique consécutif à un abaissement d'énergie d'activation.

L'objectif de ce paragraphe est d'élargir le propos en montrant que la contribution entropique peut s'avérer décisive dans l'effet catalytique de certaines transformations.



Diagrammes macroscopiques d'enthalpie libre molaire (à gauche, sans catalyseur ; à droite, avec catalyseur)

Pour présenter l'effet catalytique, les diagrammes d'enthalpie libre molaire G_m^0 sont plus pertinents que les profils énergétiques puisque les enthalpies libres molaire d'activation qui y apparaissent tiennent à la fois compte de contributions entropiques et enthalpiques.

Origine enthalpique d'un effet catalytique

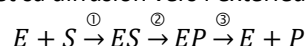
Étudions deux exemples de catalyse hétérogène. L'énergie d'activation macroscopique a été mesurée avec et sans catalyseur. La diminution de l'énergie d'activation en présence d'un catalyseur confirme que certains catalyseurs tendent à abaisser l'énergie d'activation (terme d'origine enthalpique).

Équation de réaction	Sans catalyseur	Avec $Au(s)$	Avec $Pt(s)$
$2 HI_{(g)} = H_{2(g)} + I_{2(g)}$	$184 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$2 N_2O_{(g)} = 2 N_{2(g)} + O_{2(g)}$	$245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Origine entropique de l'effet catalytique

Prenons cette fois l'exemple d'une catalyse enzymatique suivant le mécanisme indiqué ci-dessous :

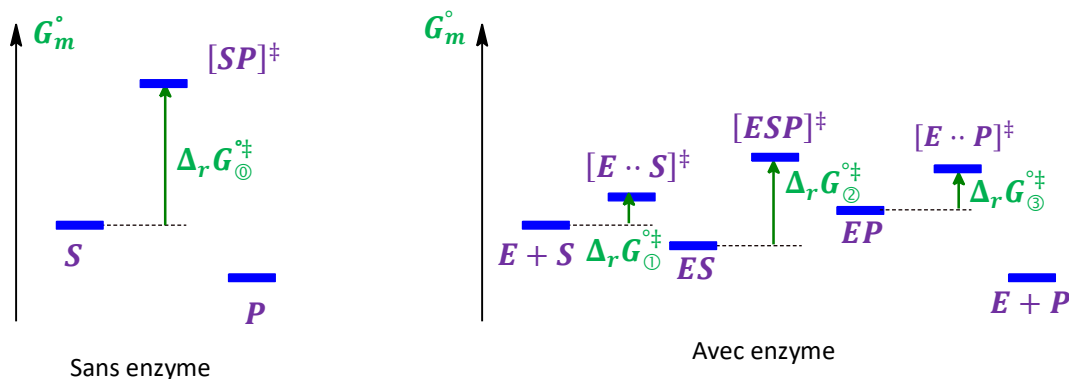
- d'abord, une étape au cours de laquelle le substrat diffuse vers le site actif de l'enzyme et s'y fixe pour former un complexe enzyme-substrat ES ,
- puis, se produit la transformation du substrat en produit,
- enfin, son détachement du site actif et sa diffusion vers l'extérieur de l'enzyme,



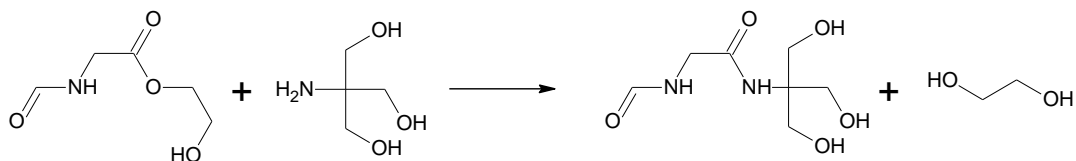
L'étape ① est favorable sur le plan enthalpique avec la formation de liaisons entre l'enzyme et le substrat, soit de nature covalente, soit intermoléculaire (comme les liaisons hydrogène). Cependant, elle est défavorable sur le plan entropique puisque cette association conduit à une entité plus contrainte par rapport aux entités isolées.

De façon symétrique, la dernière étape ③ est défavorable sur le plan enthalpique (rupture des liaisons enzyme-produit) mais favorable sur le plan entropique (diminution des contraintes).

Lors de l'étape ②, supposée cinétiquement déterminante, le complexe enzyme-substrat présente un caractère contraint. La formation du produit entraîne une diminution de ces contraintes ce qui est favorable en termes d'entropie standard d'activation. Ce facteur est de nature à justifier une augmentation de l'entropie standard d'activation dans le cas du processus catalysé et par conséquent, une augmentation de la constante de vitesse.



Exemple : la réaction suivante modélise une transformation ayant lieu in vivo dans un ribosome.



Des mesures de grandeurs standard d'activation montrent la prévalence du facteur entropique dans l'abaissement de la barrière d'activation $\Delta_r G^{o\ddagger}$ (alors que le facteur enthalpique va à l'encontre de l'effet catalytique)⁵.

Sans catalyseur	$\Delta_r H^{\ddagger} = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T\Delta_r S^{\ddagger} = -55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G_{25^\circ\text{C}}^{\ddagger} = 93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Au sein du ribosome	$\Delta_r H^{\ddagger} = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T\Delta_r S^{\ddagger} = 8,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_r G_{25^\circ\text{C}}^{\ddagger} = 59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

⁵ On peut cependant questionner l'utilisation du modèle d'Eyring pour une réaction non élémentaire.