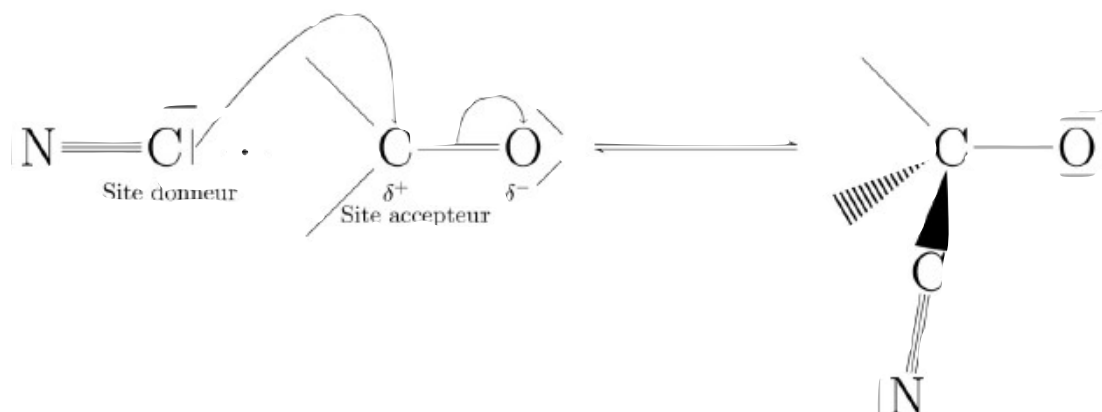




# C8

# Modélisation microscopique de l'évolution d'un système

- I. Rappels
- II. Initiation aux mécanismes réactionnels
- III. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques



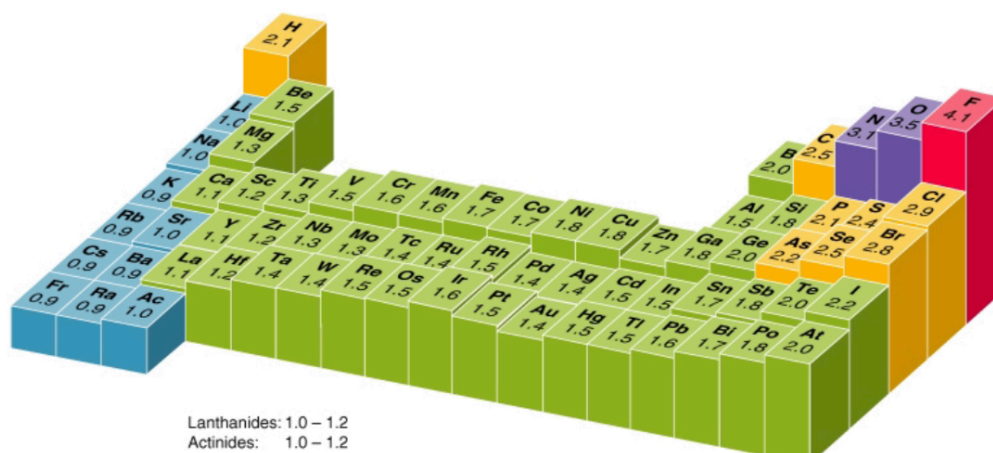
## C8 - MODÉLISATION MICROSCOPIQUE DE L'ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

### I. Rappels

#### 1. Définition de l'électronégativité

L'électronégativité, notée  $\chi$ , d'un élément chimique traduit sa capacité à attirer vers lui le doublet d'électrons d'une liaison covalente qu'il forme avec un autre atome.

Voici comment l'électronégativité varie dans la classification périodique des éléments :



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

#### 2. Polarisation des liaisons covalentes

Dans une liaison A – B, si l'atome B est plus électronégatif que l'atome A, le doublet liant est plus proche de l'atome B que de l'atome A. L'atome B possède alors une charge partielle négative, notée  $\delta^-$  et l'atome A une charge partielle positive notée  $\delta^+$ . La liaison A – B est dite polarisée et on note  $\delta^+A-B\delta^-$ .

### II. Initiation aux mécanismes réactionnels

Dans le cas d'une liaison polarisée  $\delta^+A-B\delta^-$ , l'atome A est appelé site **électrophile** (ou site **accepteur**, sous-entendu accepteur d'électrons) alors que l'atome B est appelé site **nucléophile**.

On appellera site **accepteur**, un site qui présente une charge **positive** (partielle  $\delta^+$  ou entière) et/ou une lacune électronique et site **donneur** (sous-entendu donneur d'électrons) un site qui présente un ou plusieurs doublets non-liants et/ou une charge négative (partielle  $\delta^-$  ou entière) ou une liaison multiple.

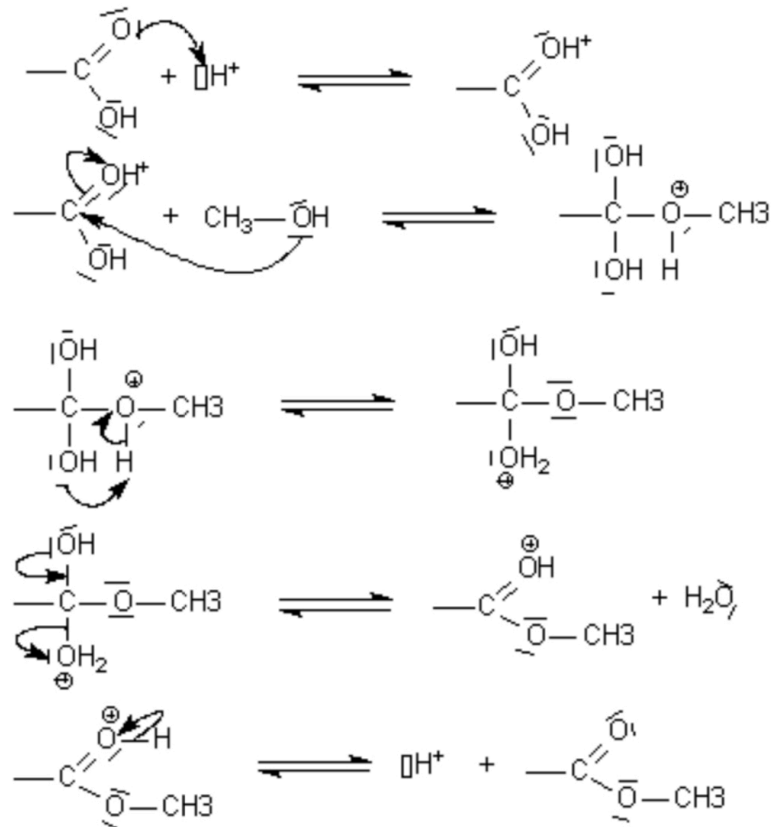
#### 1. Acte élémentaire et intermédiaire réactionnel

● Un **mécanisme réactionnel** est un modèle microscopique décrivant les différentes étapes, appelées **actes élémentaires**, d'une transformation chimique.

● Un **acte élémentaire** traduit la réalité microscopique de la rencontre entre deux molécules (parfois plus, parfois une seule) lors d'un choc menant à la formation d'un intermédiaire réactionnel ou directement d'un produit.

- Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique d'énergie élevée (donc peu stable) produite par un acte élémentaire et qui va très rapidement réagir lors d'un autre acte élémentaire.
- L'**équation de la réaction** correspond à la somme (membre à membre) de tous les actes élémentaires du mécanisme réactionnel menant des réactifs aux produits de la réaction.

*Exemple : mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification catalysée par les ions  $H^+$*



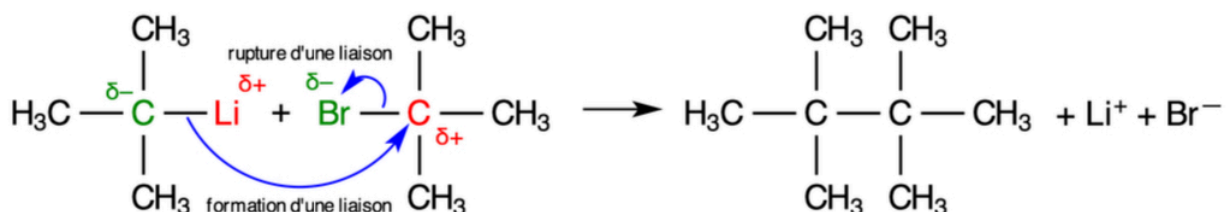
## 2. Modèle des flèches courbes

A l'échelle moléculaire, la formation d'une liaison covalente se modélise par le transfert d'un doublet d'électrons de valence d'un site donneur vers un site accepteur.

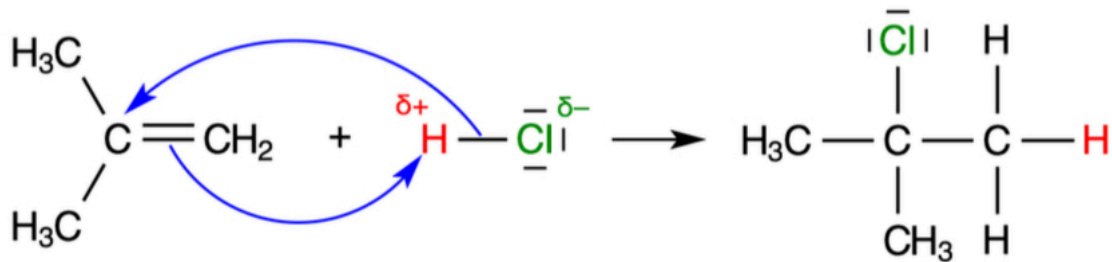
- Lors de la formation d'une liaison, ce transfert se schématise par une flèche courbe issue de la liaison rompue de l'atome donneur et pointant vers l'atome accepteur.
- Lors de la rupture d'une liaison, le transfert du doublet d'électrons se schématise par une flèche courbe issue de la liaison rompue et pointant vers l'atome le plus électronégatif de cette liaison.

## 3. Exemples

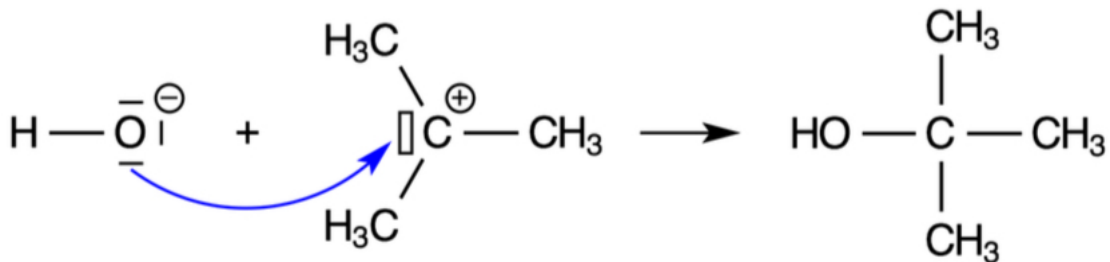
- Avec des liaisons covalentes polarisées



● Réaction d'addition sur un alcène

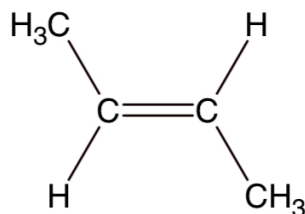


● Avec un carbocation

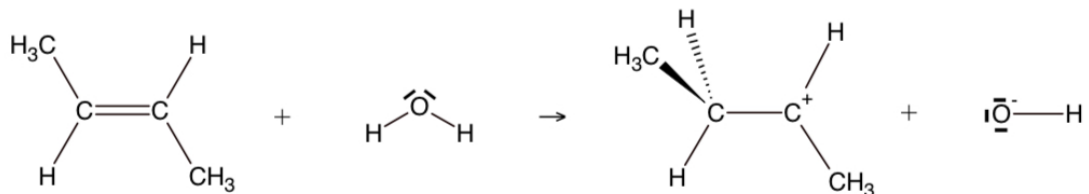


Application :

1. Identifier les sites donneurs et accepteurs dans la molécule d'eau à partir de sa formule de Lewis.
2. La molécule d'eau est placée en présence de la molécule suivante :



- Donner le nom complet de cette molécule ainsi que sa formule topologique.
- Compléter le schéma réactionnel ci-dessous entre l'eau et cette molécule en y matérialisant le déplacement des doublets d'électrons.



- Retrouver le schéma réactionnel final qui conduit à la formation d'une seule molécule à partir des deux produits de la réaction précédente. On donnera la formule topologique du produit obtenu.
- Nommer la molécule obtenue et déterminer sa classe.
- De quel type de réaction s'agit-il ?

### III. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

#### 1. Concentration des réactifs

- La vitesse volumique d'apparition d'un produit ou de disparition d'un réactif est d'autant plus grande que la fréquence des chocs efficaces menant à la formation des produits est grande.
- Plus les réactifs sont concentrés, plus la probabilité que les réactifs se rencontrent est élevée donc plus la fréquence des chocs efficaces est grande.
- Ainsi, plus la concentration des réactifs augmente, plus la vitesse volumique augmente.

#### 2. Température

- De la même manière, plus la température est élevée, plus les molécules de réactifs sont agitées. Ainsi, elles ont une plus grande probabilité de se rencontrer.
- En outre, plus les molécules sont agitées, plus leur vitesse est élevée et plus leur énergie cinétique est importante. Ainsi, l'énergie mise en jeu au cours des chocs est plus importante et la probabilité que les chocs soient efficaces est plus élevée.
- Ainsi, plus la température augmente, plus la vitesse volumique augmente.

#### 3. Catalyseur

- La présence d'un catalyseur **modifie le mécanisme réactionnel** en mettant en jeu des actes élémentaires différents et donc des intermédiaires réactionnels différents dont l'énergie est moins élevée.
- Les actes élémentaires étant ainsi facilités par rapport aux actes élémentaires sans catalyseur, la vitesse volumique va augmenter.
- L'emploi d'un catalyseur ne modifie toutefois pas l'état final, ni en termes de produits formés, ni en termes d'équilibre chimique.