

MODELISATION MICROSCOPIQUE DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME

Il s'agit de comprendre comment se déroulent les réactions chimiques à l'échelle moléculaire.

I- Interprétation microscopiques des réactions

Les entités d'un système sont en mouvement incessant, aléatoire et désordonné, appelé mouvement **brownien**. Elles peuvent entrer en collision entre elles.

Pour qu'il y ait une réaction, il faut que les collisions entre les entités chimiques soient **efficaces** (énergie suffisante et bonne orientation) c'est à dire permettre la formation des produits.



Rque : Plus les collisions sont fréquentes, plus la réaction est rapide. Certains paramètres physico-chimiques permettent d'augmenter le nombre de collisions comme la concentration en réactif ou la température.

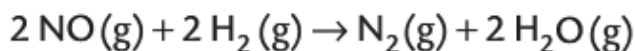
II- Les mécanismes réactionnels

1- Définitions :

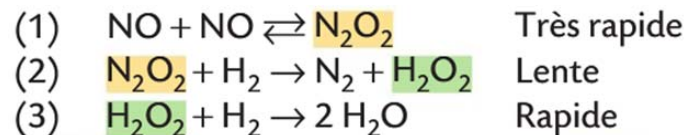
- Un **acte élémentaire** est un processus qui se déroule à l'échelle microscopique, en une seule **étape**, sans formation d'entités intermédiaires.
- Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires permettant de rendre compte, à l'échelle microscopique, de la formation, à l'échelle macroscopique, des produits à partir des réactifs.
- Un **intermédiaire réactionnel** est une entité **produite** au cours d'un acte élémentaire puis **totalement consommé** dans un autre. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.
- L'**équation d'une réaction chimique** modélise la transformation chimique à l'échelle macroscopique mais ne rend pas compte du mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique.

Exemple :

La transformation chimique entre NO et H₂ est modélisée par l'équation de la réaction chimique :



A l'échelle microscopique, le mécanisme réactionnel est le suivant :



3 actes élémentaires

N₂O₂ et H₂O₂ sont des intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le mécanisme réactionnel mais qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction

2- Action d'un catalyseur :

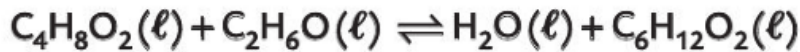
Un **catalyseur accélère** une réaction chimique en modifiant le mécanisme réactionnel.

Il remplace une étape du mécanisme par une **succession** d'étapes plus **rapides**.

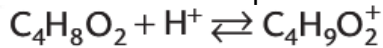
Le catalyseur est **totalement consommé** au cours d'une étape du mécanisme réactionnel puis il est **totalement régénéré**, il n'est donc pas consommé et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Rque : ne pas confondre intermédiaire réactionnel et catalyseur

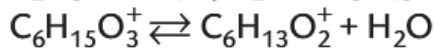
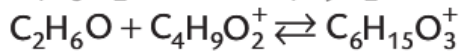
Exemple : réaction d'estérification catalysée par l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$)



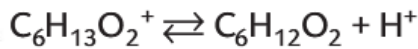
mécanisme réactionnel simplifié :



Etape 1 : consommation catalyseur H^+



Etape 4 : régénération catalyseur H^+

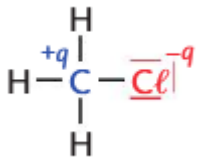


III- Modélisation des interactions entre entités

1- Sites donneur et accepteur de doublets d'électrons

Une liaison covalente entre 2 atomes est polarisée si ces 2 atomes ont des électronégativités différentes.

Rque : la différence d'électronégativité doit être $> 0,4$ ainsi la liaison C-H est considérée comme non polarisée.



la liaison C-Cl est polarisée

H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2

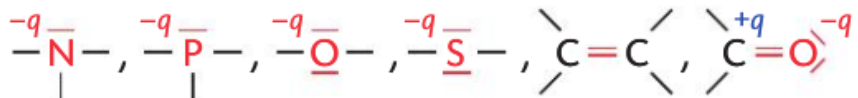
Electronégativités de quelques atomes

Site donneur :

un site donneur de doublet d'électrons peut-être :

- un doublet non liant
- une liaison polarisée
- une double liaison

Exemples

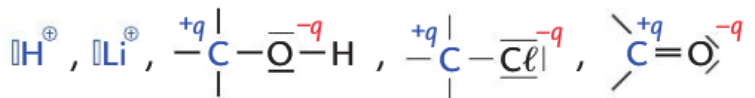


Site accepteur :

un site accepteur de doublet d'électrons peut-être :

- un atome porteur d'une charge électrique positive (partielle ou non)
- un atome porteur d'une lacune électronique

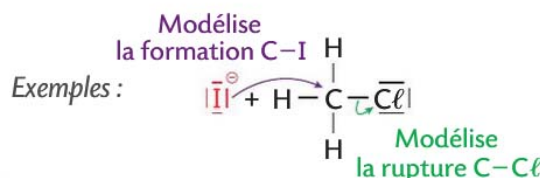
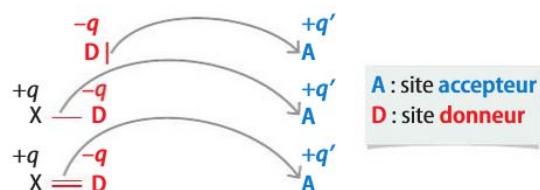
Exemples



2- Formalisme de la flèche courbe

Pour représenter les interactions s'établissant à l'échelle microscopique lors des actes élémentaires, on trace **des flèches courbes**, orientées d'un site **donneur** d'électrons (un doublet d'électrons) **vers** un site **accepteur** d'électrons (un atome portant une charge partielle ou entière positive).

Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons au cours des actes élémentaires du mécanisme réactionnel.



Exemple : mécanisme lors d'une estérification

