

CHAPITRE 12 : MODÉLISATION MICROSCOPIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Janvier 2021

THÈME 1 - CHAPITRE 12 :

MODÉLISATION MICROSCOPIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

I. Électronégativité et polarisation des liaisons covalentes

II. Initiation aux mécanismes réactionnels

1. Acte élémentaire et intermédiaire réactionnel
2. Modèle des flèches courbes
3. Exemples

III. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

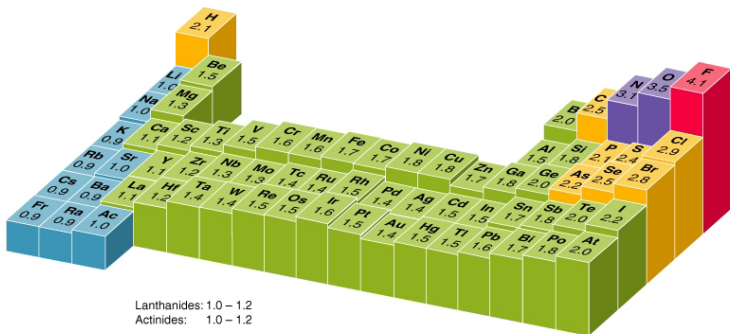
1. Concentration des réactifs
2. Température
3. Catalyseur

I. Électronégativité et polarisation des liaisons covalentes

- **Définition** : l'électronégativité, notée χ , 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.
- 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 δ^- et l'atome A une charge partielle positive notée δ^+ . La liaison A – B est dite polarisée et on note $\delta^+ \text{A} - \text{B}^{\delta^-}$.
- Dans ce cas, l'atome A est appelé **site électrophile** (ou site accepteur, sous-entendu accepteur d'électrons) alors que l'atome B est appelé **site nucléophile**.
- Enfin, on appellera site **donneur** (sous-entendu donneur d'électrons) un site qui présente un ou plusieurs doublets non-liants et/ou une charge partielle δ^- .

I. Électronégativité et polarisation des liaisons covalentes

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



Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.

II. Initiation aux mécanismes réactionnels

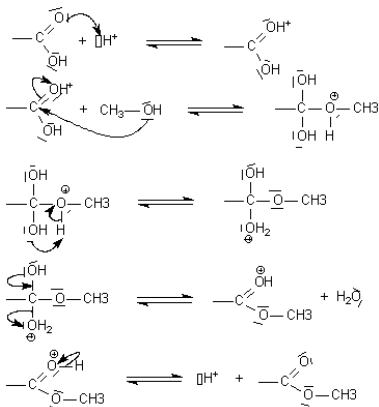
1. Acte élémentaire et intermédiaire réactionnel

- 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 stables) 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.

II. Initiation aux mécanismes réactionnels

1. Acte élémentaire et intermédiaire réactionnel

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



II. Initiation aux mécanismes réactionnels

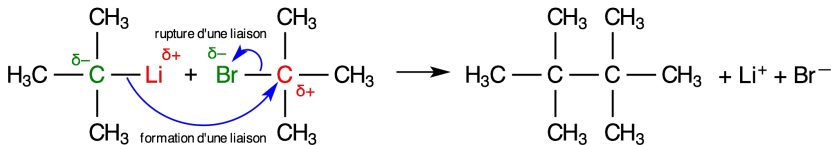
2. Modèle des flèches courbes

- **Définition** : à 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.

II. Initiation aux mécanismes réactionnels

3. Exemples

a. Exemple avec des liaisons covalentes polarisées

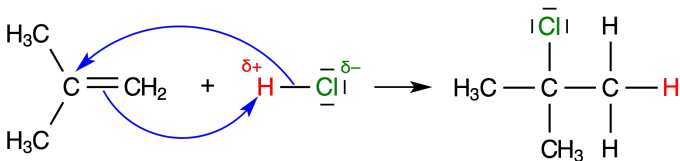


II. Initiation aux mécanismes réactionnels

3. Exemples

b. Exemple de l'addition sur un alcène

- Dans ce cas, l'un des atomes impliqués dans la double liaison joue le rôle de donneur, l'autre l'accepteur.

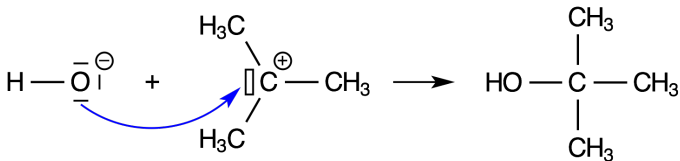


II. Initiation aux mécanismes réactionnels

3. Exemples

c. Exemple avec un carbocation

- Certaines espèces chimiques (peu stables) possèdent un atome qui n'est entouré que de 6 électrons externes (3 doublets au lieu de 4) : cet atome ne vérifie donc pas la règle de l'octet et présente une lacune en électrons représentée par une case vide située au voisinage de l'atome. Un tel atome est un site accepteur très réactif.



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.

III. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

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.

III. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

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.

EXERCICES

EXERCICES : PP103-111 n°1 à 6, 12, 15, 26, 28 et 32