

## Chapitre 4

### Suivi temporel et modélisation microscopique

#### Paragraphe 1 – Mécanisme réactionnel

##### Succession d'actes élémentaires

Une transformation chimique est modélisée par une réaction. L'équation de cette réaction permet de réaliser des bilans de matière à l'échelle macroscopique. Toutefois, à l'échelle des entités, la transformation s'effectue en général en plusieurs étapes.

##### Vocabulaire

L'échelle des entités est aussi appelée **échelle microscopique** (par opposition à l'échelle macroscopique), bien que l'échelle des entités soit de l'ordre de la centaine de picomètres et non du micromètre.

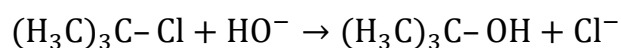
Un **acte élémentaire** est une modélisation, à l'échelle des entités, d'une transformation qui s'effectue en une seule étape.

Un **mécanisme réactionnel** est une succession d'actes élémentaires.

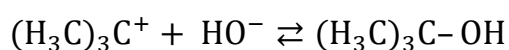
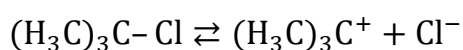
Une espèce qui apparaît dans le mécanisme réactionnel en tant que produit d'un acte élémentaire et en tant que réactif d'un acte élémentaire qui le suit est un **intermédiaire réactionnel**. Il est formé puis consommé. Il ne figure pas dans l'équation de la réaction qui modélise la transformation.

### Exemple 1

L'expérience a montré que la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



Est décrite à l'échelle microscopique par le mécanisme réactionnel à deux étapes :



L'ion  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  est un intermédiaire réactionnel.

### Éviter les erreurs

L'équation de l'acte élémentaire utilise le symbole de la double flèche  $\rightleftharpoons$  :

- pour éviter la confusion avec le symbole de la flèche simple utilisé pour l'équation de réaction ;

- parce qu'à l'échelle des entités, les transformations peuvent s'effectuer dans les deux sens.

### Remarque

Les ions du type  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^+$  (avec  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  des groupes d'atomes) appartiennent à la famille fonctionnelle des ions carbénium, souvent appelés carbocations.

Un mécanisme réactionnel modélise une transformation à l'échelle microscopique.

L'équation de la réaction est obtenue en faisant la combinaison des équations des différents actes élémentaires.

La combinaison des équations des actes élémentaires permet d'obtenir l'équation de la réaction, l'intermédiaire réactionnel n'y figure pas.

### **Flèches courbes de l'acte élémentaire**

Lors d'un acte élémentaire, les atomes des entités se réorganisent. Cette modification résulte d'une redistribution de certains doublets d'électrons de valence, formalisée par des **flèches courbes**.

Pour représenter ces flèches, il est nécessaire de disposer des schémas de Lewis des entités.

Un acte élémentaire peut présenter autant de flèches courbes que nécessaire pour représenter la redistribution des doublets d'électrons (formation ou rupture de liaisons, par exemple).

### Exemple

Pour le premier acte élémentaire du mécanisme réactionnel précédent, une flèche courbe issue du doublet liant entre le carbone et le chlore pointe vers l'atome de chlore Cl.

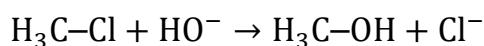
Pour le deuxième acte élémentaire du mécanisme réactionnel précédent, une flèche courbe issue d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'ion  $\text{HO}^-$  pointe vers la lacune électronique de l'ion  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}^+$ .

### Effet d'un catalyseur

En présence d'un **catalyseur**, le mécanisme réactionnel est modifié.

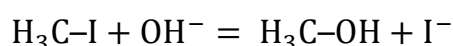
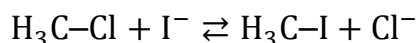
### Exemple

La transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



Se déroule en un seul acte élémentaire.

En présence d'ion iodure  $\text{I}^-$ , le catalyseur, le mécanisme est modifié :



Le catalyseur figure en tant que réactif dans le premier acte élémentaire, puis en tant que produit dans le second. Il est momentanément transformé puis reformé. Il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

### Éviter les erreurs

Les catalyseurs et les intermédiaires réactionnels figurent tous deux dans le mécanisme réactionnel, mais pas dans l'équation de réaction. Les intermédiaires réactionnels sont présents du côté des produits, puis des réactifs. Le catalyseur est présent du côté des réactifs puis des produits.

Dans le mécanisme de l'exemple précédent,  $I^-$  est un catalyseur et  $H_3C-I$  un intermédiaire réactionnel.

## Paragraphe 2 – Interprétation de l'influence des facteurs cinétiques

La réalisation d'un acte élémentaire tel que  $A + B \rightleftharpoons C$  nécessite la collision des entités **A** et **B**.

La vitesse de l'acte élémentaire est assimilée à la vitesse de formation de **C** par cet acte élémentaire.

Augmenter la concentration en **A** et ou en **B** dans le mélange réactionnel augmente la **fréquence** des collisions et par conséquent la vitesse de l'acte élémentaire.

Pour qu'une collision soit efficace, c'est-à-dire qu'elle conduise à la formation de **C**, il est nécessaire que les entités **A** et **B** aient une énergie cinétique suffisante lors de leur rencontre.

Augmenter la température du milieu réactionnel conduit à une augmentation de l'énergie cinétique moyenne des entités. Davantage de collisions deviennent **efficaces** et la vitesse de l'acte élémentaire augmente.