

Ce chapitre complète les chapitres 2- *Cinétique chimique* et 6-*Stratégies de synthèse*.

I - Interprétation microscopique des réactions

Les entités d'un système (molécules, ions, atomes) sont en mouvement incessant, aléatoire et désordonné, appelé **mouvement brownien**. En se déplaçant, elles entrent régulièrement en collision les unes avec les autres.

Exemples : le mouvement des grains de pollen observés au microscope illustre parfaitement ce mouvement aléatoire incessant.

Pour qu'il y ait une réaction chimique, il faut que les collisions entre les entités chimiques soient **efficaces**, c'est-à-dire qu'elles réunissent deux conditions simultanées :

- une **énergie cinétique suffisante** pour rompre les liaisons existantes (supérieure à l'énergie d'activation) ;
- une **orientation géométrique favorable** des réactifs lors du choc.

Remarque : *Plus les collisions sont fréquentes, plus la réaction est rapide. Certains paramètres physicochimiques permettent d'augmenter le nombre de collisions efficaces : la concentration en réactifs et 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, lors d'un unique choc efficace, sans formation d'entités intermédiaires.

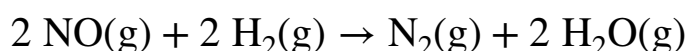
Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble ordonné des actes élémentaires permettant de rendre compte, à l'échelle microscopique, de la formation des produits à partir des réactifs.

Un **intermédiaire réactionnel** est une entité chimique produite au cours d'un acte élémentaire puis totalement consommée dans un acte ultérieur. Il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

Remarque : *L'équation bilan d'une réaction chimique modélise la transformation à l'échelle macroscopique mais ne rend pas compte du mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique.*

2. Exemple : réaction entre NO et H₂

La transformation globale est décrite par l'équation bilan suivante :



À l'échelle microscopique, le mécanisme réactionnel comporte 3 actes élémentaires :

Étapes	Actes élémentaires	Vitesse
1	$\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$	Très rapide
2	$\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	Lente
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$	Rapide

N₂O₂ et H₂O₂ sont des **intermédiaires réactionnels** : ils apparaissent dans le mécanisme mais s'éliminent dans la somme des actes élémentaires, et n'apparaissent donc pas dans l'équation bilan.

Pour retrouver l'équation bilan, on additionne membre à membre tous les actes élémentaires. Les **intermédiaires réactionnels** et le **catalyseur** (s'il y en a un) s'éliminent de part et d'autre, ne laissant subsister que les réactifs et les produits.

III - Action d'un catalyseur

Un **catalyseur** accélère une réaction chimique en **modifiant le mécanisme réactionnel**. Il remplace une étape lente par une succession d'étapes plus rapides, abaissant l'énergie d'activation. Dans le mécanisme :

- le catalyseur est **consommé** lors d'un premier acte élémentaire (il figure côté réactifs) ;
- il est ensuite **régénéré** lors d'un acte ultérieur (il figure côté produits).
- Au bilan, il ne subit aucune transformation nette et **n'apparaît pas dans l'équation globale**.

Remarque : Ne pas confondre intermédiaire réactionnel et catalyseur : les deux n'apparaissent pas dans l'équation bilan, mais le catalyseur est régénéré (non consommé au final) alors que l'IR est définitivement consommé.

Exemple – Estérification catalysée par H^+ (acide sulfurique) : $C_4H_8O_2(l) + C_2H_6O(l) \rightleftharpoons H_2O(l) + C_6H_{12}O_2(l)$

Mécanisme simplifié :

Étape 1 : $C_4H_8O_2 + H^+ \rightleftharpoons C_4H_9O_2^+$ [consommation de H^+ — catalyseur]

Étape 2 : $C_2H_6O + C_4H_9O_2^+ \rightleftharpoons C_6H_{15}O_3^+$ [IR formé]

Étape 3 : $C_6H_{15}O_3^+ \rightleftharpoons C_6H_{13}O_2^+ + H_2O$ [IR consommé]

Étape 4 : $C_6H_{13}O_2^+ \rightleftharpoons C_6H_{12}O_2 + H^+$ [régénération de H^+ — catalyseur]

Critère	Intermédiaire réactionnel	Catalyseur
Apparaît dans le mécanisme ?	Oui (produit puis réactif)	Oui (réactif puis régénéré)
Apparaît dans l'équation bilan ?	Non	Non
Consommé au final ?	Oui (totalement)	Non (régénéré)
Rôle	Espèce transitoire temporaire	Accélère la réaction

Tableau comparatif – Intermédiaire réactionnel vs Catalyseur :

IV - Modélisation des interactions entre entités

1. Liaisons polarisées et électronégativité

Une liaison covalente entre deux atomes est **polarisée** si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure à 0,4. L'atome le plus électronégatif porte une charge partielle négative (δ^-) et l'autre une charge partielle positive (δ^+).

Exemples : liaison C–H : $|2,6 - 2,2| = 0,4 \rightarrow$ non polarisée (limite). Liaison C–Cl : $|3,2 - 2,6| = 0,6 \rightarrow$ polarisée (Cl porte δ^- , C porte δ^+). Liaison O–H : $|3,4 - 2,2| = 1,2 \rightarrow$ fortement 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

Tableau des électronégativités (échelle de Pauling)

2. Sites donneurs et sites accepteurs d'électrons

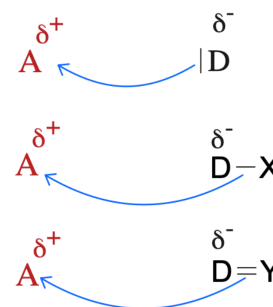
Les mécanismes réactionnels font intervenir des transferts de doublets d'électrons entre deux types de sites :

Site DONNEUR d'électrons	Site ACCEPTEUR d'électrons
Possède un excédent électronique : • Doublet non-liant • Liaison polarisée (atome portant δ^-) • Double ou triple liaison ($C=C$, $C=O$...) • Charge ionique négative Ex. : <u>N</u>, <u>O</u>, <u>S</u>, <u>P</u> (avec doublets), $C=C$, $C=O$	Possède un défaut électronique : • Charge ionique positive (H^+, Li^+...) • Atome portant une charge partielle δ^+ • Lacune électronique Ex. : H^+, C portant δ^+ dans $C-Cl$, $C=O$ (côté C)

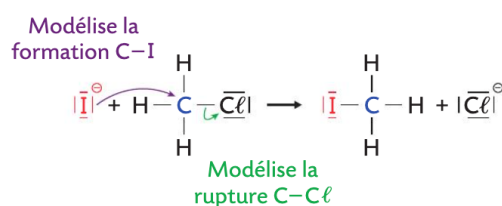
3. Le formalisme des flèches courbes

Dans un mécanisme réactionnel, les électrons se déplacent toujours d'un **site donneur** vers un **site accepteur**. On représente ce mouvement par une **flèche courbe** qui part du site donneur (doublet d'électrons) et pointe vers le site accepteur (atome portant δ^+ ou charge positive entière).

- Une flèche courbe peut modéliser la **formation d'une liaison** : elle part du doublet donneur vers l'atome accepteur.
- Elle peut aussi modéliser la **rupture d'une liaison** : elle part de la liaison (site donneur polarisé) vers le site accepteur adjacent.



Exemple : Réaction entre les ions iodure I^- et le chlorométhane CH_3Cl , d'équation : $CH_3Cl + I^- \rightarrow CH_3I + Cl^-$



Ces flèches courbes permettent de rendre compte, étape par étape, de la rupture et de la formation des liaisons au cours du mécanisme réactionnel, en identifiant précisément quels sites interagissent.

→ S'entraîner : Exercices 35 et 36 page 134 et 53 à 57 page 139