

**Introduction :** Dans le chapitre modélisation macroscopique d'un système chimique, on a considéré la cinétique à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire en étudiant la vitesse à laquelle un ensemble d'un grand nombre de molécules entre en réaction. Plus les transformations individuelles de molécules sont fréquentes (échelle microscopique), plus la vitesse macroscopique est grande. Il est donc logique de chercher un lien entre la vitesse des transformations à l'échelle moléculaire et la vitesse macroscopique de réaction. C'est ce qui fait l'objet de ce chapitre. On montrera aussi qu'une réaction est reliée à la façon dont la réaction se déroule à l'échelle moléculaire (microscopique), autrement dit lié à son mécanisme réactionnel.

**I°) Mécanisme réactionnel et modélisation microscopique :**

[http://chimie.ostralo.net/reaction\\_modele\\_microscopique/](http://chimie.ostralo.net/reaction_modele_microscopique/) : une transformation chimique peut être représentée comme une succession d'actes élémentaires :



**a°) Acte élémentaire :**

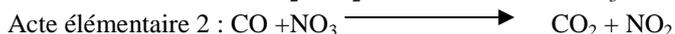
Un acte élémentaire est un événement à l'échelle microscopique qui se traduit par un choc efficace entre deux entités chimiques. Lors de cette rencontre, des liaisons se brisent, d'autres se forment et de nouvelles espèces chimiques .....

**b°) Mécanisme réactionnel et intermédiaire réactionnel :**

Une réaction chimique peut être décomposée en une succession d'actes élémentaires appelée mécanisme réactionnel, qui feront apparaître un intermédiaire réactionnel et un catalyseur.

Un intermédiaire réactionnel est une espèce chimique très réactive qui est formée au cours d'un acte élémentaire et qui disparaît très rapidement lors d'un acte élémentaire postérieur, sa durée de vie est très courte de l'ordre de  $10^{-9}$  s.

Exemple : la réaction d'oxydoréduction entre le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  et le monoxyde de carbone  $\text{CO}$  se décompose en deux actes élémentaires :



$\text{NO}_3$  est un ....., il est absent dans le mélange initial, il est créé à l'acte 1 et il disparaît dans l'acte 2.

**c°) Site donneur, accepteurs et flèches courbes :**

Dans les molécules, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Lorsque les deux atomes sont identiques, la paire d'électrons formant la liaison est répartie de manière symétrique entre les deux atomes. Cependant, certains atomes ont plus ou moins tendance à attirer les électrons de la liaison covalente à eux : on dit que ces atomes sont plus électro-négatifs.

L'électronégativité est une grandeur relative qui traduit l'aptitude d'un atome A à attirer les électrons de la liaison covalente le liant à un atome B. <https://www.lenntech.fr/periodique/tableau-periodique.htm>

L'électronégativité d'un élément chimique dans la classification périodique varie de la manière suivante:

- sur une ligne, de gauche à droite, l'électronégativité augmente.
- sur une colonne l'électronégativité diminue de haut en bas



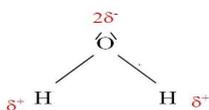
Soit 2 atomes A et B, liés par une liaison covalente, tel que l'électronégativité de A soit inférieure à celle de B. Le doublet d'électron n'est pas localisé entre les deux atomes mais il est plus fortement attiré par l'atome de plus forte électronégativité, l'atome B. On attribue à l'atome B une charge partielle négative  $\delta^-$  (en coulomb symbole C) et à l'atome A une charge partielle positive  $\delta^+$  opposée à  $\delta^-$  mais de valeur absolue égale:  $\delta^+ = -\delta^-$  La liaison covalente est alors appelée liaison covalente polarisée. Elle est notée: A – B

Un site donneur de doublet d'électrons et un lieu d'une espèce chimique présentant un excès de charges négatives.

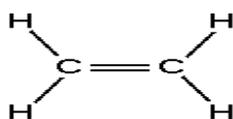
- Exemple de sites donneurs :
- un atome présentant une charge partielle négative  $\delta^-$
  - une liaison multiple (double, triple..)
  - un anion

$\delta^+ \quad \delta^-$

$\text{H}-\text{O}^-$  Le site donneur de l'ion  $\text{HO}^-$  est .....



Le site donneur d'électron dans la molécule d'eau est .....



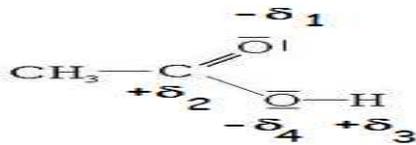
Le site donneur de doublet d'électron dans l'éthène est .....

Un site accepteur de doublet d'électrons et un lieu d'une espèce chimique présentant un défaut de charges négatives.

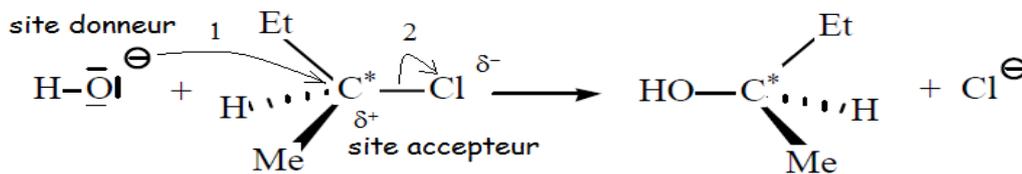
- un atome présentant une charge partielle positive  $\delta^+$
- un cation

[https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-polarity/latest/molecule-polarity\\_fr.html](https://phet.colorado.edu/sims/html/molecule-polarity/latest/molecule-polarity_fr.html)

Dans la molécule d'acide éthanoïque il y a 2 sites accepteurs d'électrons le carbone fonctionnel et l'hydrogène lié à l'atome d'oxygène



Mécanisme réactionnel et flèche courbes : Une réaction chimique peut se décomposer, à l'échelle microscopique, en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé le mécanisme réactionnel. A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons. Un mouvement de doublet d'électron est représenté par une flèche courbe reliant le site **donneur d'électron vers le site accepteur**



<https://www.youtube.com/watch?v=9wnxOhrcixw>

### II°) Interprétation microscopique de l'action d'un catalyseur :

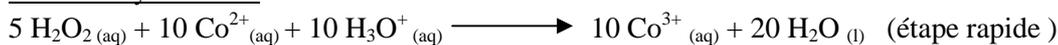
Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel. Il peut augmenter le nombre d'actes élémentaires et créer des intermédiaires réactionnels (qui n'existaient pas ou qui se forment en plus de ceux déjà présents).

Exemple : transformation chimique entre l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  (aq)) et les ions tartrate  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  (aq):

sans catalyseur



Avec catalyseur  $\text{Co}^{2+}$



### III°) Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques :

Tous les chocs ne mènent pas à des chocs efficaces. Pour que la réaction ait les meilleures chances possibles de se produire, les facteurs cinétiques doivent être optimisés dans ce sens. <https://www.edumedia-sciences.com/fr/media/564-facteur-cinetique>

**FACTEURS CINÉTIQUES**

**Influence de la Température**

Choc non efficace : pas de réaction entre A et B

Choc efficace : réaction entre A et B

La vitesse des réactifs est trop faible : les réactifs se percutent sans réagir

La vitesse des réactifs est suffisante : les réactifs réagissent ensemble

EXEMPLE  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = \text{HI} + \text{HI}$

Nombre de chocs efficaces par seconde entre  $\text{H}_2$  et  $\text{I}_2$  :  $2,6 \times 10^{11}$  à 298 K et  $4 \times 10^{11}$  à 700 K

**Influence de la Concentration**

Faibles concentrations : peu de rencontres entre A et B

Fortes concentrations : rencontres nombreuses entre A et B

Nombre de collisions par seconde :

