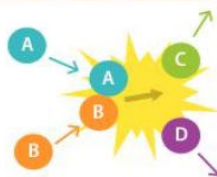


## 1 L'interprétation microscopique des réactions

### Chocs efficaces



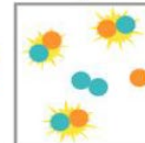
Les entités constituant les réactifs doivent **entrer en collision** :

- avec une **énergie suffisante** ;
- avec une **orientation favorable**.

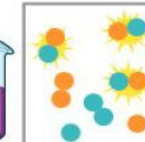
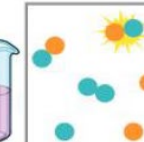


### Facteurs cinétiques

- Le nombre de chocs efficaces augmente avec la température.



- Le nombre de chocs efficaces augmente avec la concentration des réactifs.



## 2 Les mécanismes réactionnels

### Mécanisme réactionnel

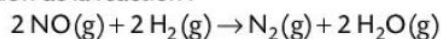
### Ensemble d'actes élémentaires

#### Acte élémentaire

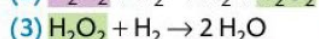
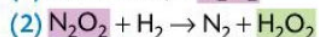
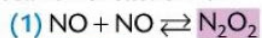
**Processus** qui se déroule à l'échelle **microscopique**, en une seule étape, sans formation d'entités intermédiaires.

Exemple :

- Équation de la réaction :



- Mécanisme réactionnel :



Trois actes  
élémentaires

#### Catalyseur

- Modifie le mécanisme réactionnel.
- Augmente généralement le nombre d'actes élémentaires d'un mécanisme réactionnel.
- Il est consommé puis totalement régénéré.

#### Intermédiaire réactionnel

**Entité** formée au cours d'un acte élémentaire puis totalement consommée dans un autre.

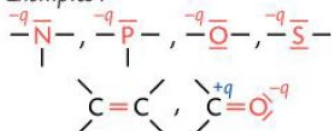
Exemples :  $\text{N}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 3 La modélisation des interactions entre entités

### Sites donneurs de doublet d'électrons

- Atome porteur de **doublet(s) non liant(s)**.
- Liaison polarisée.
- Liaison multiple.

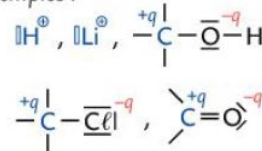
Exemples :



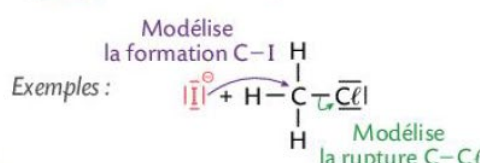
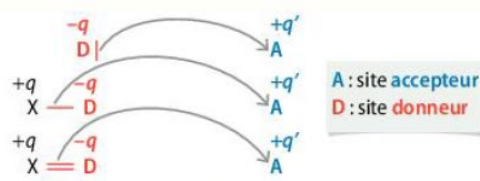
### Sites accepteurs de doublet d'électrons

Atome porteur d'une **lacune** et/ou d'une **charge électrique positive**, partielle ou non.

Exemples :



### Modélisation par une flèche courbe



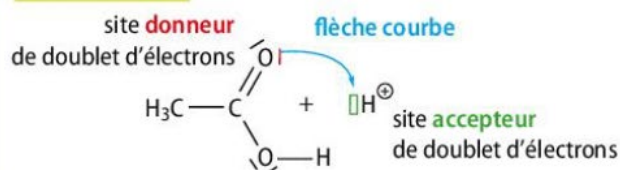
## 3 Modélisation microscopique

**Mécanisme réactionnel** =  $\Sigma$  étapes élémentaires

→ **Intermédiaires réactionnels** : produits puis consommés

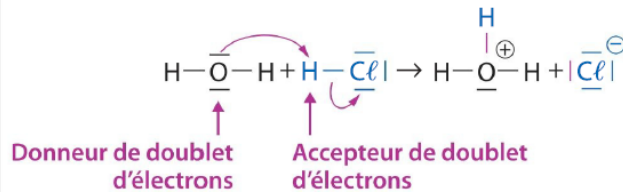
→ **Catalyseur** : consommé puis régénéré

**Flèche courbe**



## 1 Schématisation d'une flèche courbe

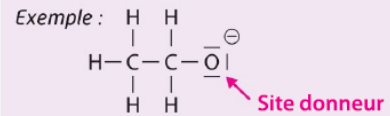
Exemple de flèche courbe impliquant le déplacement de 2 électrons



La flèche courbe implique le déplacement de deux électrons. Elle part d'un site donneur d'électrons vers un site accepteur d'électrons.

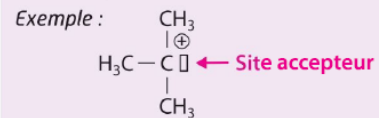
### Site donneur d'électrons

Site d'une molécule ou d'un ion, riche en électrons et capable de céder un doublet électronique

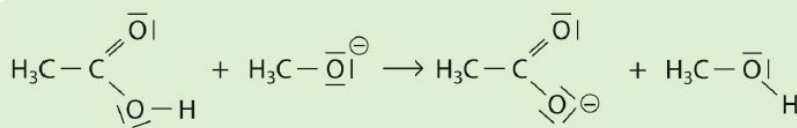
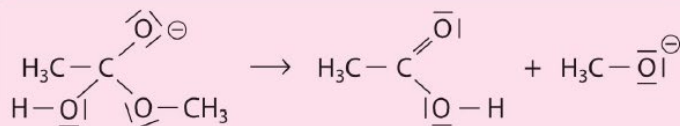
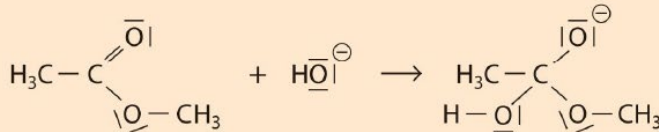


### Site accepteur d'électrons

Site d'une molécule ou d'un ion déficitaire en électrons et capable de recevoir un doublet électronique



## 2 Les actes élémentaires du mécanisme réactionnel de la saponification



### Site donneur ou accepteur

#### Donneur d'électrons

- peut être un doublet non liant. Il est associé à un atome possédant une charge négative entière  $\ominus$  ou partielle ( $\delta^-$ )

- peut être un doublet liant appartenant à une liaison multiple (double liaison  $\text{C}=\text{C}$ , double liaison  $\text{C}=\text{O}$ )

#### Accepteur d'électrons

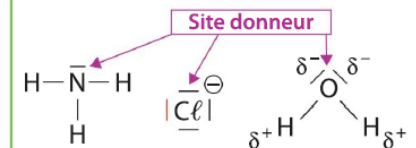
- possède un atome porteur d'une lacune électronique  $\square$

- parce qu'il possède un atome portant une charge entière  $\oplus$  ou partielle positive ( $\delta^+$ )

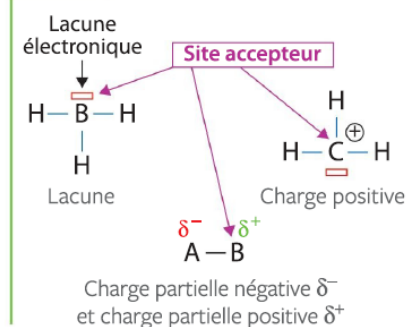
**EXEMPLE** Mécanisme réactionnel de la réaction chimique modélisant la transformation chimique entre le 2-chloro-2-méthylpropane, communément appelé chlorure de tertiobutyle,  $\text{tBuCl}$  et les ions hydroxydes :

Acte élémentaire	Mécanisme réactionnel associé et décrit à l'aide des flèches courbes
$\text{tBu}-\text{Cl}(\ell) \rightarrow \text{tBu}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	
$\text{tBu}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{tBu}-\text{OH}(\text{aq})$	

#### EXEMPLES



#### EXEMPLES



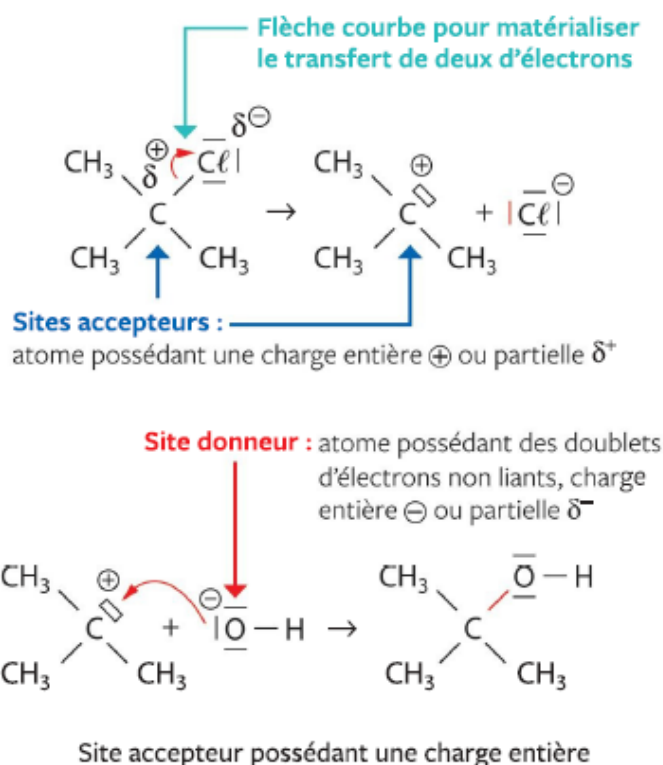
## B Mécanisme réactionnel et modélisation microscopique

### Acte élémentaire

Réaction chimique la plus simple qui puisse se produire au cours d'un choc efficace entre espèces réactives

### Mécanisme réactionnel

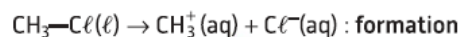
Une succession d'actes élémentaires. Il permet de comprendre l'équation de la réaction qui modélise la transformation chimique.



## C Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur

Le catalyseur favorise une augmentation de la vitesse de formation ou de disparition en modifiant le mécanisme réactionnel. Il n'est pas à confondre avec l'intermédiaire réactionnel.

### L'intermédiaire réactionnel $\text{CH}_3^+$

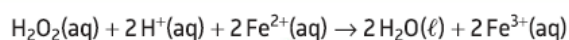


### Actes élémentaires



Il n'est présent ni au début ni à la fin de la réaction chimique.

### Le catalyseur $\text{Fe}^{2+}$



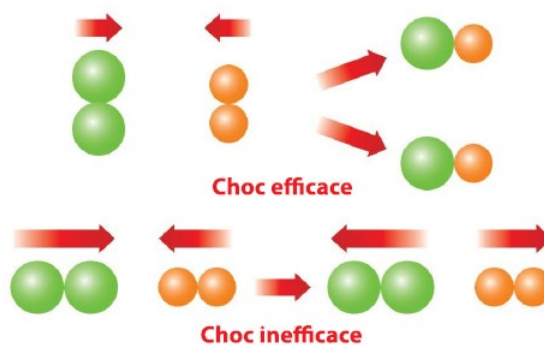
### Réactions complexes



Il est présent au début et à la fin de la réaction chimique : il est régénéré.

## D Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques

Un choc efficace provoque la rupture et la formation de liaisons.



L'efficacité augmente avec la température ou la concentration des réactifs.



## A Loi de vitesse d'ordre 1

	A	B	C
1 La vitesse de formation d'un produit :	croît avec le temps	décroît avec le temps	est constante au cours du temps
2 Pour une loi cinétique d'ordre 1 :	un réactif voit sa concentration décroître de manière exponentielle	un produit voit sa concentration croître de manière exponentielle	un réactif voit sa vitesse de disparition croître de manière exponentielle
3 Si la concentration d'un réactif suit une loi de vitesse d'ordre 1 alors :	le rapport entre sa vitesse de disparition et sa concentration est constant au cours du temps	le rapport entre sa vitesse de disparition et sa concentration est décroissant au cours du temps	le rapport entre sa concentration et sa vitesse de disparition décroît de manière exponentielle

## B Mécanisme réactionnel et modélisation microscopique

5 Au cours d'un acte élémentaire :	il se crée une liaison chimique	il se crée au moins une liaison chimique	il se crée ou se rompt au moins une liaison chimique
6 Un site accepteur d'électrons :	est en déficit d'électrons	est en excès d'électrons	possède une lacune électronique
7 Le mécanisme d'un acte élémentaire :	se décrit au minimum avec une flèche courbe	se décrit avec deux flèches courbes	se décrit au maximum avec trois flèches courbes

## C Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur

8 Un intermédiaire réactionnel :	se forme systématiquement au cours d'une transformation chimique	se forme systématiquement au cours d'un acte élémentaire	se forme toujours de manière fugace
9 Un catalyseur :	est un intermédiaire réactionnel	favorise la formation systématique d'intermédiaires réactionnels	change toujours de forme au cours de la transformation chimique

## D Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques

10 Un choc a plus de chances d'être efficace :	si la température diminue	si la température augmente	si la température reste la même
11 Un catalyseur à l'échelle microscopique :	modifie le mécanisme réactionnel pour engendrer systématiquement des actes élémentaires	modifie le mécanisme réactionnel pour favoriser plus de chocs efficaces	ne modifie pas systématiquement le mécanisme réactionnel

## 3 La modélisation des interactions entre entités

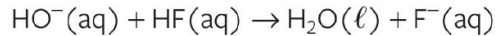
### Données

Électronégativités :  $\chi(\text{H}) = 2,2$  ;  $\chi(\text{C}) = 2,6$  ;  $\chi(\text{N}) = 3,0$  ;  $\chi(\text{O}) = 3,4$  ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,2$ .

9. Dans la molécule de méthylamine dont le schéma de Lewis est modélisé ci-contre :		l'atome d'azote est un site donneur de doublet d'électrons.	l'atome de carbone est un site donneur de doublet d'électrons.	l'atome de carbone est un site accepteur de doublet d'électrons.
10. Les flèches courbes tracées dans l'équation d'une étape d'un mécanisme réactionnel :		modélisent le mouvement d'un doublet d'électrons.	sont orientées du doublet d'électrons du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons.	sont orientées du site accepteur vers le site donneur de doublet d'électrons.
11. L'ion cyanure $\text{CN}^-$ réagit en une seule étape avec le méthanal $\text{CH}_2\text{O}$ pour donner l'espèce $\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}^-$ . Cette étape peut être modélisée par :				

## Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire en justifiant leur sens

**Énoncé** La réaction entre les ions hydroxyde et l'acide fluorhydrique se fait selon l'équation de réaction :



1. Écrire l'équation de la réaction en utilisant le modèle de Lewis.
2. Identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons des réactifs.
3. Représenter les flèches courbes de cet acte élémentaire :

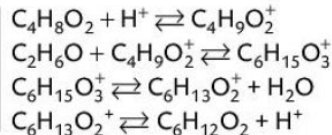
H :  $1s^1$  ; O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ; F :  $1s^2 2s^2 2p^5$  ;  $\chi(\text{H}) = 2,2$  ;  $\chi(\text{O}) = 3,5$  ;  $\chi(\text{F}) = 4,0$  (échelle de Pauling)

### 1 Exercice

#### Synthèse d'un arôme d'ananas

Utiliser un modèle pour expliquer.

Le butanoate d'éthyle est une espèce de synthèse à la forte odeur d'ananas utilisée dans l'industrie agroalimentaire ou en parfumerie. Le mécanisme réactionnel simplifié de sa synthèse est donnée ci-contre.



1. À partir du mécanisme réactionnel, identifier le catalyseur de la réaction et les intermédiaires réactionnels.
2. Établir l'équation de la réaction de la synthèse sachant que toutes les espèces sont liquides, et préciser la formule brute du butanoate d'éthyle.

### 2 Exercice

#### Synthèse d'un additif alimentaire

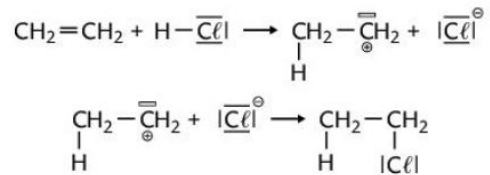
Utiliser un modèle pour prévoir ; proposer un modèle.

L'éthylcellulose est un additif alimentaire utilisé comme agent d'enrobage des bonbons. Il est obtenu à partir de cellulose et de chloroéthane. Le chloroéthane peut être obtenu par réaction entre le chlorure d'hydrogène HCl et l'éthène  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Le mécanisme réactionnel de cette synthèse est donné ci-contre.

1. Identifier, dans les entités réactives, les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons.
2. Représenter, par des flèches courbes, les mouvements des doublets d'électrons.

#### Données

Électronégativités :  $\chi(\text{H}) = 2,2$  ;  $\chi(\text{C}) = 2,6$  ;  $\chi(\text{Cl}) = 3,2$ .



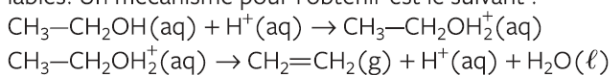
### 23 Synthèse catalytique de l'éthylène

À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un catalyseur

L'éthylène est un gaz naturel produit par les plantes mais on peut également l'obtenir par craquage du gaz naturel ou par distillation du pétrole. On peut l'obtenir à partir de l'éthanol.



Il sert à la fabrication du PE, le polyéthylène, un matériau polymère utilisé notamment dans la confection des tubes de canalisation. À partir de l'éthanol produit par fermentation du sucre tiré de la betterave, il est possible de fabriquer un polyéthylène « vert », issu de ressources naturelles renouvelables. Un mécanisme pour l'obtenir est le suivant :



**Données :**  $\chi(\text{O}) = 3,5$  ;  $\chi(\text{H}) = 2,2$  ;  $\chi(\text{C}) = 2,5$

1. Identifier le catalyseur de la réaction.
2. Identifier les deux formes du catalyseur dans ce mécanisme réactionnel.
3. Établir l'équation de la réaction.
4. Représenter la flèche courbe du premier acte élémentaire, en justifiant son sens.

### 29 Mécanisme de synthèse de l'ion phénolate

Les phénols  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$  sont des composés issus de la synthèse végétale et rejetés comme déchets par les plantes. En industrie ils sont utilisés comme précurseurs de matériaux plastiques mais ils sont hautement toxiques.

On se propose de les neutraliser en les faisant réagir avec les ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  de la soude pour donner de l'eau et des ions phénolate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  selon une réaction acidobasique.

**Données :**  $\chi(\text{C}) = 2,5$  ;  $\chi(\text{H}) = 2,2$  ;  $\chi(\text{O}) = 3,0$

1. Établir l'équation de la réaction pour l'ensemble des espèces en phase aqueuse.
2. Établir les schémas de Lewis de toutes les espèces réactifs et produits.
3. Représenter les deux flèches courbes qui interviennent au cours de cette transformation chimique ayant lieu en un seul acte élémentaire.



## QCM

- 1 B ; 2 A-B ; 3 A ; 4 C ; 5 A ; 6 A ; 7 C ; 8 C ;  
9 B ; 10 A

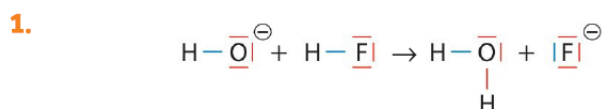
9. A et C ; 10. A et B ; 11. C.

13

## Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire en justifiant leur sens

### Résolution

### Méthode



1 Repérer le nombre d'électrons sur les configurations électroniques données. Une entité stable possède une couche électronique saturée. H est entouré d'un doublet, O et F de 4 doublets. Penser à ajouter les charges des espèces entourées d'un cercle.

2. La liaison covalente du fluorure d'hydrogène est polarisée par la différence d'électronégativité.

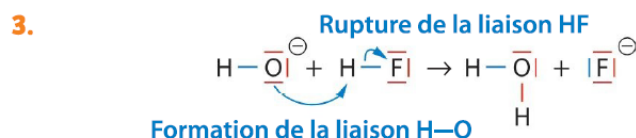
$\chi_{\text{F}} - \chi_{\text{H}}$  est supérieure à 0,5. Le fluor porte une charge partielle  $\delta^-$  et l'hydrogène une charge partielle  $\delta^+$ .

Le fluor est un site donneur car il porte des doublets non liants et une charge partielle négative.

L'hydrogène est un site accepteur.

L'atome d'oxygène est un site donneur car il porte des doublets non liants et une charge partielle négative.

2 Comparer les électronégativités pour identifier les liaisons polarisées et indiquer les charges partielles. Les sites portant des doublets non liants sont donneurs.

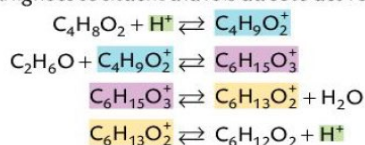


3 Identifier les liaisons rompues et formées en comparant réactifs et produits. Tracer la flèche du site donneur vers le site accepteur.

### 1 Exercice

#### Synthèse d'un arôme d'ananas

1. Les entités surlignées se situent à la fois du côté des réactifs et des produits :



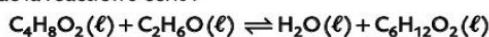
La seule entité qui est d'abord consommée, puis totalement régénérée ( $1 \text{ H}^+ \rightarrow 1 \text{ H}^+$ ), est l'ion hydrogène  $\text{H}^+$  : il s'agit donc du catalyseur de la réaction.

Les autres entités sont d'abord produites puis totalement consommées :  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3^+$  et  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2^+$  sont des intermédiaires réactionnels.

2. Les entités qui ne sont ni des intermédiaires, ni le catalyseur, sont celles qui ne sont pas surlignées :

- les entités réactives sont situées à gauche des flèches :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  ;
- les entités produites sont situées à droite des flèches :  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

L'équation de la réaction s'écrit :



La formule  $\text{H}_2\text{O}$  est celle de l'eau. Le butanoate d'éthyle a donc pour formule brute :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

### 2 Exercice

#### Synthèse d'un additif alimentaire

1. Acte élémentaire 1

• L'examen des produits montre que la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de l'éthène interagit avec l'atome d'hydrogène du chlorure d'hydrogène.

• La double liaison  $\text{C}=\text{C}$  de l'éthène, site riche en électrons, constitue un site donneur de doublet d'électrons.

•  $\chi(\text{H}) < \chi(\text{Cl})$  ; donc la liaison  $\text{H}-\text{Cl}$  est polarisée :  $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$

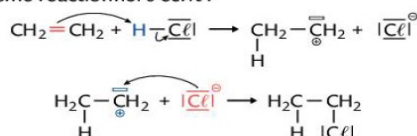
L'atome d'hydrogène constitue donc un site accepteur de doublet d'électrons.

Acte élémentaire 2

• L'examen des produits montre qu'une liaison  $\text{C}-\text{Cl}$  s'est formée.

• L'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  porte une charge négative et des doublets non liants, il s'agit donc du site donneur de doublet d'électrons. L'atome de carbone portant la charge positive et une lacune est le site accepteur de doublet d'électrons.

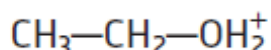
2. Le mécanisme réactionnel s'écrit :



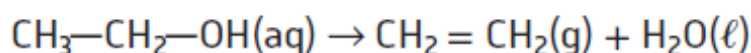
## 23 Synthèse catalytique de l'éthylène

1. Le catalyseur :  $\text{H}^+(\text{aq})$  car il est consommé à l'étape 1, puis régénéré à l'étape 2.

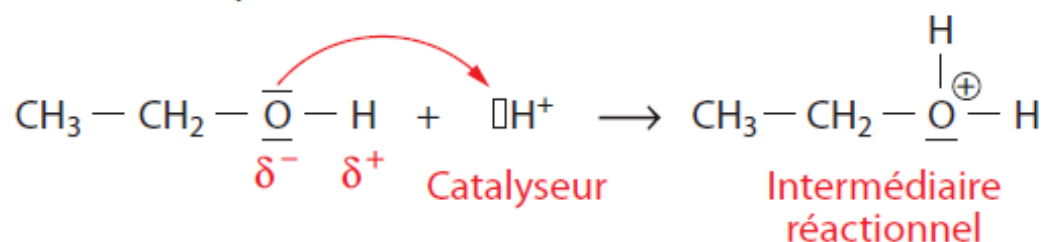
2. Le catalyseur initialement sous forme de  $\text{H}^+(\text{aq})$ , se transforme intermédiairement en :



3. Équation de la réaction :



4. Les flèches de mécanisme partent des sites donneurs vers les sites accepteurs d'électrons.



La liaison O—H est polarisée, l'hydrogène est moins électro-négatif que l'oxygène, la différence d'électronégativité vaut  $\Delta\chi = \chi(\text{O}) - \chi(\text{H}) = 3,5 - 2,2 = 1,3$ , ce qui est bien supérieur à 0,4.

## 29 Mécanisme de synthèse de l'ion phénolate

1.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}(\text{aq}) + \text{HO}^\ominus(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—O}^\ominus(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. et 3.

