

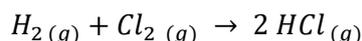
Modélisation microscopique de l'évolution d'un système chimique**Interprétation microscopique des réactions****Chocs efficaces entre entités chimiques**

Les entités chimiques (atomes, ions, molécules) sont en mouvement incessant, aléatoire et désordonné.

C'est ce que l'on appelle le mouvement Brownien.

Lorsque des entités chimiques se rencontrent, il peut se produire une réaction chimique à la condition qu'il y ait un choc efficace entre les entités.

Prenons l'exemple de la réaction en phase gazeuse :



Le [système chimique](#) gazeux est composé de [molécules](#) H_2 et Cl_2 qui se déplacent de manière rapide et désordonnée. Pour que la transformation ait lieu, il faut que des [atomes](#) provenant des molécules H_2 et Cl_2 puissent se rencontrer et s'échanger. Cela se produit si le choc entre les atomes permet de rompre certaines liaisons chimiques (ici H—H et Cl—Cl) et d'en former d'autres (ici H—Cl). Cette transformation est observée uniquement lors de certains chocs dits efficaces. On parle ainsi de chocs efficaces lorsqu'ils donnent lieu à des modifications des liaisons chimiques entre atomes de nature différente.

Pour que le choc efficace se produise, les entités chimiques doivent posséder :

- Une bonne orientation
- Une énergie suffisante

Ces deux conditions sont indispensables pour que des liaisons soient rompues dans les réactifs et que d'autres se fassent donnant les produits.

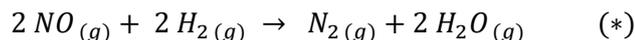
Certaines réactions s'effectuent de manière instantanée. Les chocs ne se font alors plus au hasard car ils sont guidés par des attractions électrostatiques entre cations et anions. C'est notamment le cas des [réactions acido-basiques](#) et des réactions de précipitation.

Facteurs cinétiques à l'échelle microscopique

- Plus la température est élevée, plus l'agitation thermique des entités (réactifs) sera grande et plus la **fréquence** (la probabilité qu'il y ait) des chocs efficaces sera importante. L'évolution du système chimique à l'échelle macroscopique sera donc plus rapide.
- Plus la concentration des réactifs est grande, plus le nombre de chocs efficaces sera important, c'est-à-dire leur fréquence, et là aussi l'évolution du système chimique à l'échelle macroscopique se fera plus rapidement.

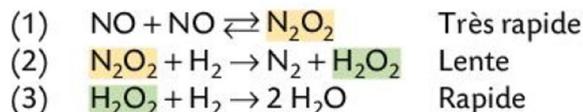
Les mécanismes réactionnels

Considérons la réaction entre le monoxyde d'azote $\text{NO}(\text{g})$ et le dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$. Son équation bilan est :



Transposé à d'échelle microscopique, cette équation supposerait la collision simultanée de 4 molécules, ce qui est statistiquement peu probable.

En fait, à l'échelle microscopique, cette réaction peut être décrite par la succession de trois réactions :



L'enchaînement de ces trois réactions s'appelle le **mécanisme réactionnel**.

Chacune des réactions constitue un **acte élémentaire**.

Parmi, les trois actes élémentaires, on voit apparaître le dioxohydrazine N_2O_2 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Ces deux molécules ne font pas parti de l'équation bilan (*). C'est pourquoi, on les appelle **des intermédiaires réactionnels**.

L'équation d'une réaction chimique est une modélisation de la transformation chimique à l'échelle macroscopique. Elle ne rend pas compte du mécanisme réactionnel qui a lieu à l'échelle microscopique.

Définitions

- Un **acte élémentaire** est un processus qui se déroule à l'échelle microscopique, en une seule étape.
- Un **intermédiaire réactionnel IR** est une entité chimique produite au cours d'un acte élémentaire puis totalement consommé dans un autre.
- Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires permettant de rendre compte à l'échelle microscopique, de la formation à l'échelle macroscopique, des produits formés à partir des réactifs.

Interprétation microscopique du catalyseur

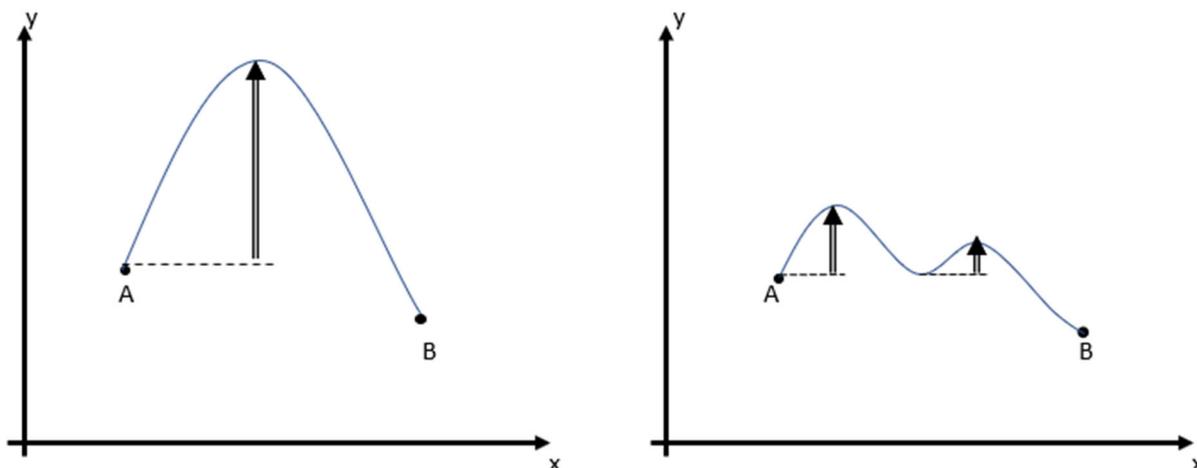
Contrairement à l'intermédiaire réactionnel, le catalyseur n'est pas formé au cours d'un acte élémentaire. Le catalyseur est présent avant que la réaction ne commence. Au cours de la transformation le catalyseur est consommé puis régénéré.

Tandis que l'intermédiaire réactionnel est produit au cours d'un acte élémentaire puis consommé au cours d'un autre acte élémentaire.

Un catalyseur accélère une réaction chimique en modifiant le mécanisme réactionnel.

Généralement, la présence du catalyseur ajoute un acte élémentaire supplémentaire, ce qui ne semble pas aller dans d'une diminution de la durée de la transformation chimique.

Il y a une idée à comprendre derrière cela :



Explication :

Supposons que vous deviez aller d'un point A à un point B. Et pour cela, vous devez passer par-dessus un obstacle. Mais cet obstacle est très haut et vous allez devoir vous y reprendre à plusieurs reprises pour enfin y arriver. Maintenant, imaginons que pour aller du point A au point B, on vous propose un deuxième chemin avec cette fois-ci deux obstacles à franchir, mais ce sont de petits obstacles que vous pouvez enjamber facilement. Vous comprenez bien qu'avec ce deuxième chemin, vous vous rendrez bien plus rapidement du point A au point B. Un obstacle très haut remplacé par deux petits obstacles plus faciles à sautés donc plus rapide à passer.

Et c'est comme cela qu'il faut comprendre l'intervention du catalyseur.

Derrière chaque réaction (acte élémentaire), on peut imaginer qu'il y a une barrière à franchir. On pourrait parler d'une barrière d'énergie potentielle.

Rajouter un catalyseur, cela revient à effectuer deux réactions, mais cette fois-ci les barrières d'énergie potentielles à franchir sont très petite. Donc, la durée de la transformation totale est plus courte.

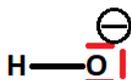
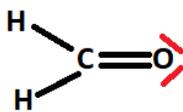
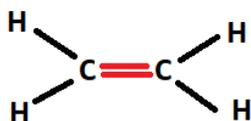
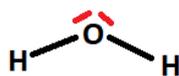
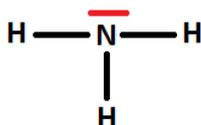
Modélisation des interactions entre entités chimiques

Site donneur

Un site donneur de doublet d'électrons est un site de forte densité électronique.

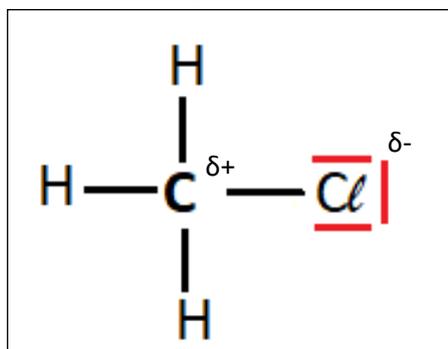
- Il peut être localisé sur un atome possédant un doublet non liant. Dans ce cas l'atome porte une charge négative entière ou partielle (dans le cas de liaisons polarisées).
- Il peut être localisé sur un doublet liant d'une double liaison.

Exemples :



H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,6	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,2

> Électronégativités de quelques atomes.



Remarque : on considère que l'électronégativité des atomes de carbone et d'hydrogène sont suffisamment proche pour considérer la liaison C-H non polarisée.

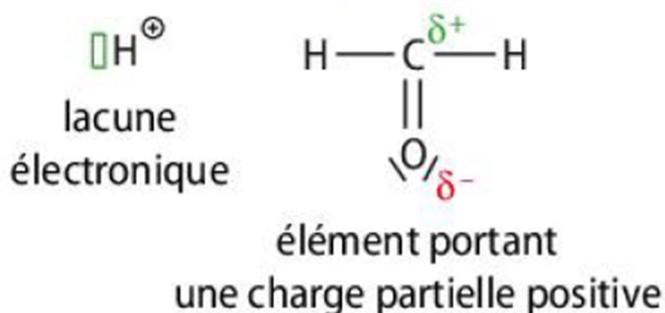
Site accepteur

Un site accepteur de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique.

Il peut être localisé sur :

- un atome portant une charge positive
- un atome, d'une liaison polarisée, portant une charge partielle positive.

Exemples :



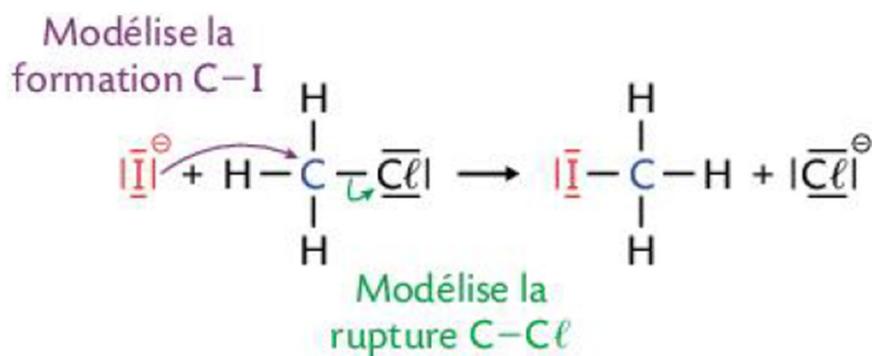
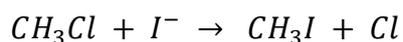
Formalisme des flèches courbes

Une flèche courbe symbolise le déplacement d'un doublet d'électrons au cours d'un acte élémentaire.

Elle part toujours d'un site donneur d'électrons vers un site accepteur d'électrons.

Elle matérialise la rupture ou la formation d'une liaison.

Exemple :



Dans cette réaction à une seule étape, la rupture de la liaison C-Cl est simultanée avec la formation de la liaison C-I

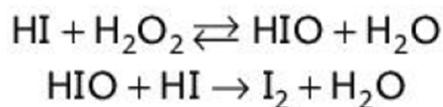
Exercices

Exercice 1 : QCM

	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
Une base est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	NH_3	NH_5^{2+}	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	CH_3COO^{2-}	CH_2COO^{2-}	CH_3COOH
Le pH est :	Lié à la concentration en ion NH_4^+	Lié à la concentration en ion H_3O^+	Lié à la concentration en ion CH_3COO^-
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$

Exercice 2 : Utiliser un modèle pour expliquer

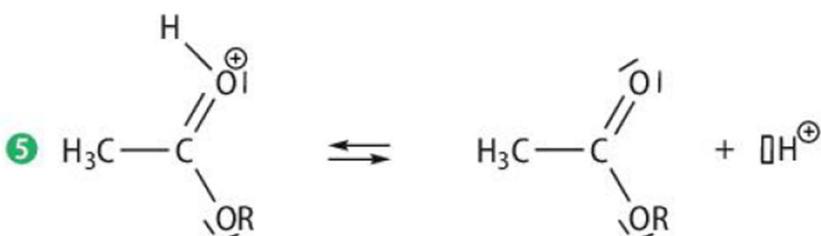
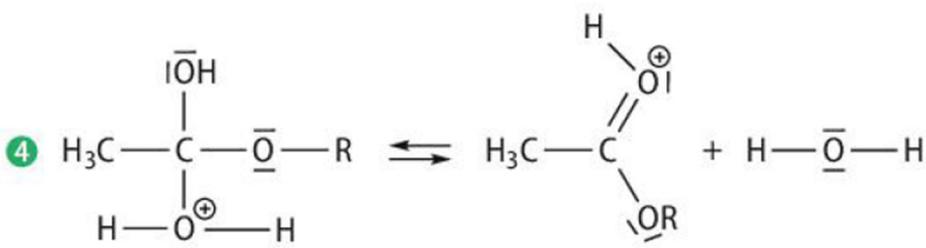
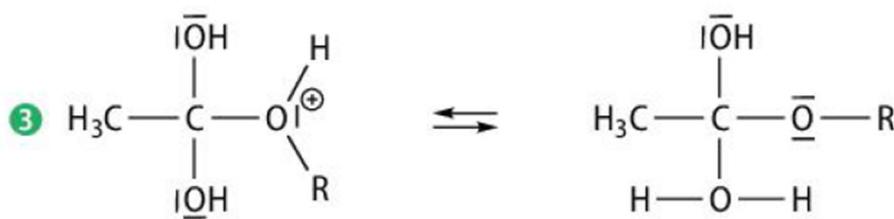
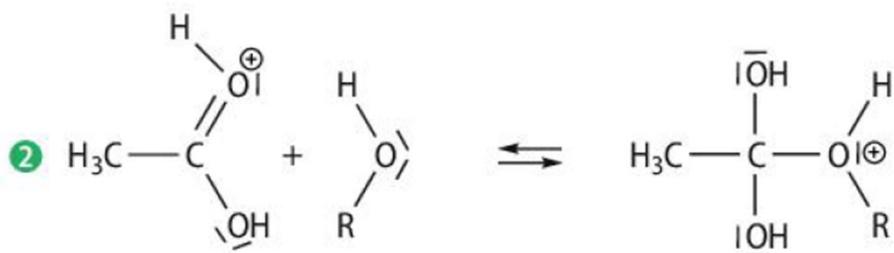
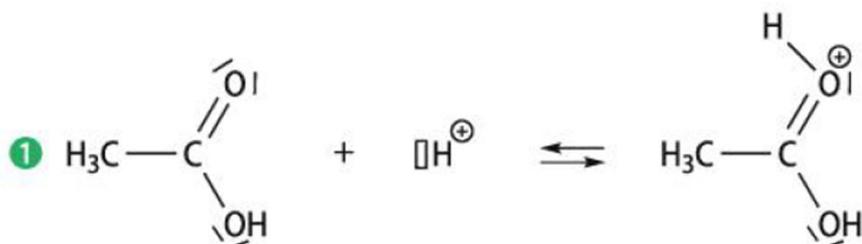
Le mécanisme associé à la réaction entre l'acide iodhydrique et le peroxyde d'hydrogène est le suivant :



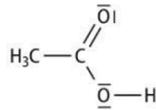
1. Identifier l'intermédiaire réactionnel
2. Etablir l'équation de la réaction de la synthèse sachant que toutes les espèces sont en solution aqueuse.

Exercice 3 : Mécanisme réactionnel

1. Dans un mécanisme réactionnel, comment reconnaître :
 - a. Un intermédiaire réactionnel ?
 - b. Un catalyseur ?
2. On donne le mécanisme réactionnel ci-dessous modélisant une transformation chimique.



- Qualifier chaque entité chimique intervenant dans ce mécanisme en utilisant un terme parmi cette liste : *réactif* – *produit* – *intermédiaire réactionnel* – *catalyseur*. Justifier la réponse.
- Ecrire l'équation de la réaction modélisée par ce mécanisme.
- Expliquer l'influence d'une augmentation de la température ou de la concentration :
 - De l'espèce ci-contre

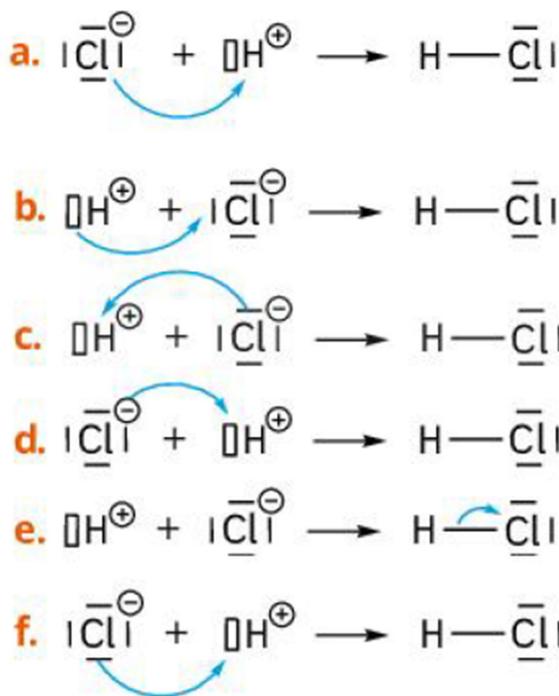


- De R-OH et de l'ion H^+ sur le déroulement du mécanisme
- Représenter sur le mécanisme réactionnel ci-dessus les flèches courbes manquantes.

Exercice 4 : Flèche courbe

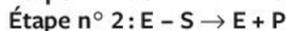
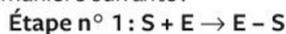
Une réaction élémentaire est représentée en utilisant le modèle de la flèche courbe. Parmi les propositions suivantes, laquelle (ou lesquelles) est(sont) juste(s) ?

Expliquer pourquoi les autres sont fausses.

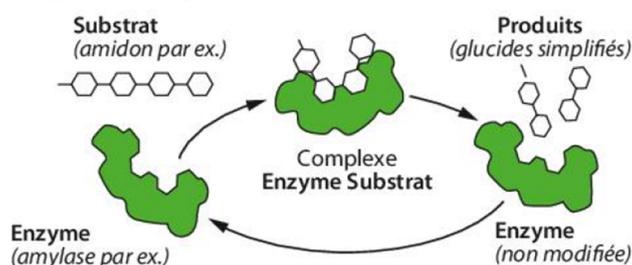


Exercice 5 : Etude d'un catalyseur enzymatique modèle de Fisher

La catalyse enzymatique entre un peptide S et une enzyme E, selon le modèle clé-serrure d'Emil Fischer (1852-1919) est modélisée de la manière suivante :



Dans ce modèle, seule une molécule à géométrie particulière S peut s'associer à l'enzyme E afin d'amorcer la transformation chimique qui permettra de former le produit P à partir du substrat (le réactif) S. Dans l'exemple ci-dessous, l'enzyme est l'amylase et le substrat est l'amidon.



- En observant les équations modélisant les étapes de la réaction, indiquer à quelle(s) condition(s) ces écritures représentent des actes élémentaires.
- Indiquer si l'on peut matérialiser la création ou la rupture des liaisons à l'aide de flèches courbes.
- Justifier le fait que l'enzyme soit bien le catalyseur de la réaction.
- L'amylase peut être utilisée en brasserie jusqu'à 70 °C à un pH proche de 7. Afin de d'augmenter l'efficacité de la décomposition de l'amidon, à quel facteur cinétique pourra-t-on associer l'usage de cette enzyme ?
- Indiquer s'il serait judicieux de contribuer à la décomposition de l'amidon par ajout d'acide afin d'imposer dans le milieu réactionnel un pH = 1.

Attention : E – S ne représente pas une soustraction, mais une espèce chimique que l'on aurait pu noter « ES ».