

Chapitre 7

Cinétique chimique (seconde partie)

7.1 Mécanisme réactionnel	44
7.1.1 Description microscopique	44
7.1.2 Intermédiaire réactionnel	44
7.1.3 Catalyseur	44
7.1.4 Exemple	45
7.2 Sites donneurs, accepteurs et flèches courbes	45
7.2.1 Site donneur	45
7.2.2 Site accepteur	46
7.2.3 Flèche courbe	46

L'OBJET de ce chapitre est d'introduire la notion de **mécanisme réactionnel**, c'est-à-dire essayer de comprendre ce qui se passe à l'échelle microscopique lors d'une transformation chimique. Il sera vu comment une transformation chimique peut se décomposer en plusieurs étapes, appelées **actes élémentaires**, dans lesquels on indique les mouvements d'électrons à l'origine de la rupture et/ou de la formation de nouvelles liaisons. Ces mouvements sont représentés par des **flèches courbes**.

7.1 Mécanisme réactionnel

7.1.1 Description microscopique

Lors d'une transformation chimique, des réactifs réagissent pour former des produits. Le passage de l'un à l'autre consiste à un réarrangement de la position des atomes constituant les espèces chimiques réactives. Au bilan, une transformation chimique met en jeu un certain nombre de ruptures et/ou formation de liaisons chimiques.

Chaque liaison chimique possède une énergie qui lui est propre. Pour rompre une liaison, il faut donc apporter de l'énergie, et pour en former une nouvelle, il faut a priori que cette nouvelle liaison soit plus favorable d'un point de vue énergétique que l'ancienne.

Dans la pratique, lorsque deux réactifs se rencontrent, ils subissent un choc qui, s'il est suffisant d'un point de vue énergétique, va pouvoir générer cette rupture et/ou formation de liaison chimique. On dit alors que le choc est **efficace**.

Par rapport à une équation bilan de réaction, il se peut que plusieurs étapes (donc plusieurs chocs) soient nécessaires pour passer des réactifs aux produits. Chaque étape est appelée **acte élémentaire**, et se modélise par un **choc efficace unique**.

7.1.2 Intermédiaire réactionnel

Intermédiaire réactionnel

Un **mécanisme réactionnel** est l'ensemble des actes élémentaires qui se succèdent pour former l'équation bilan. Au cours de ce mécanisme réactionnel apparaissent un ou plusieurs **intermédiaires réactionnels** : ce sont des espèces qui apparaissent temporairement à l'issue d'un acte élémentaire, et qui sont ensuite à nouveau consommés pour former une autre espèce. **Les intermédiaires réactionnels (IR) n'apparaissent donc pas dans l'équation bilan d'une réaction.**

7.1.3 Catalyseur

Catalyseur

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui accélère la réaction, sans intervenir dans l'équation bilan. Dans le mécanisme réactionnel, cela se traduit par l'apparition du catalyseur en tant que réactif d'un acte élémentaire, puis produit d'un autre acte au cours duquel on dit que le catalyseur est « restitué ».

7.1.4 Exemple

Mécanisme réactionnel

Pour construire une équation bilan, il suffit d'additionner les actes élémentaires du mécanisme réactionnel.

- Le catalyseur (si présent) apparaît d'abord comme réactif d'un acte élémentaire, puis comme produit d'un autre.
- Un intermédiaire réactionnel apparaît d'abord comme produit d'un acte élémentaire, puis comme réactif d'un autre.
- Les réactifs de la réaction apparaissent uniquement du côté réactifs des actes élémentaires.
- Les produits apparaissent uniquement du côté produits des actes élémentaires.

Ainsi lorsqu'on effectue la somme, le catalyseur éventuel et les intermédiaires réactionnels s'éliminent (se compensent à droite et à gauche), pour ne laisser plus que les réactifs et les produits : on obtient l'équation bilan.

Exemple : La formation de l'« éther », s'effectue à l'aide d'un mécanisme réactionnel constitué de trois étapes, trois actes élémentaires :

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H}_2$
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H-C}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5 + \text{H}^+$



Dans cet exemple, H^+ joue le rôle de catalyseur, il est introduit au début et restitué à la fin (donc n'apparaît pas dans l'équation bilan). De même, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}^+\text{H-C}_2\text{H}_5$ sont des intermédiaires réactionnels, ils sont formés puis consommés et n'apparaissent donc pas non plus dans l'équation bilan. A la fin, il ne reste que les réactifs et les produits dans l'équation bilan.

7.2 Sites donneurs, accepteurs et flèches courbes

Les mécanismes réactionnels mettent en jeu la rupture et/ou la formation de liaisons chimiques. Or ces liaisons sont constituées de doublets d'électrons. Ainsi, pour illustrer comment ces liaisons se rompent ou se forment, il faut modéliser quels sont les mouvements d'électrons qui s'opèrent d'une molécule à l'autre.

7.2.1 Site donneur

Site donneur

Un **site donneur** est un site d'une entité chimique qui possède un excédent électronique, qui peut apparaître sous plusieurs formes :

- Doublet non-liant
- Liaison double ou triple
- Charge ionique négative
- Charge partielle négative d'un atome

7.2.2 Site accepteur

Site accepteur

Un **site accepteur** est un site d'une entité chimique qui possède un défaut d'électrons (**lacune électronique**), qui peut apparaître sous plusieurs formes :

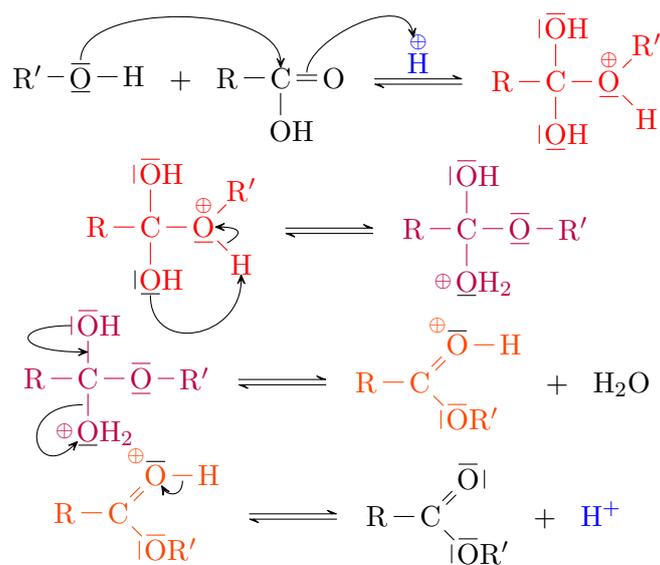
- Charge ionique positive
- Charge partielle positive d'un atome

Rappel de première : Une liaison chimique est dite polarisée si la différence d'électronégativité entre les deux atomes qui la constitue est supérieure à 0,4. Le plus électronégatif porte alors une charge partielle négative, notée δ^- , et l'autre une charge partielle positive, notée δ^+ .

7.2.3 Flèche courbe

Flèche courbe

Lors d'un mécanisme réactionnel, le mouvement des électrons se fait toujours d'un site donneur \bar{D} vers un site accepteur \bar{A} . On modélise ce mouvement d'électron à l'aide d'une flèche courbe, qui part du site donneur et pointe vers le site accepteur.



Dans cet exemple, on identifie facilement les trois IR au cours du mécanisme (en rouge, violet puis orange), ainsi que le catalyseur (en bleu) qui est ajouté au début du mécanisme, puis restitué à la fin. Les flèches courbes indiquent le mouvement des électrons au cours de ces transformations : on peut ainsi identifier les sites donneurs et les sites accepteurs mis en jeu à chaque étape.