

Fiche de cours Mécanismes réactionnels

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 MÉCANISME RÉACTIONNEL ET ACTE ÉLÉMENTAIRE

Définition. À l'échelle microscopique, une réaction chimique se déroule le plus souvent en plusieurs étapes : c'est le **mécanisme réactionnel**. Chacune de ces étapes est un **acte élémentaire**, transformation se produisant *en une seule étape*, lors d'un choc entre entités ou par rupture spontanée d'une liaison.

Définition. La **molécularité** d'un acte élémentaire est le nombre d'entités qui y participent : elle vaut 1 (rupture spontanée) ou 2 (choc). Un acte à trois entités est très peu probable, car un choc simultané à trois est exceptionnel.

Propriété. L'**équation de la réaction** s'obtient en *additionnant* les actes élémentaires du mécanisme, puis en simplifiant les espèces qui figurent des deux côtés. Un acte peut devoir être compté plusieurs fois.

Remarque. Les mécanismes sont toujours *fournis* : aucun n'est à mémoriser. Le programme demande de les *lire* et de les *exploiter*.

2 INTERMÉDIAIRE RÉACTIONNEL ET CATALYSEUR

Définition. Un **intermédiaire réactionnel** est une entité *formée* par un acte élémentaire puis *consommée* par un acte ultérieur : elle n'est ni dans l'état initial ni dans l'état final, et n'apparaît donc *pas* dans l'équation de la réaction. Sa concentration reste très faible.

Définition. Un **catalyseur** est au contraire une entité *consommée* par un acte puis *régénérée* par un acte ultérieur : présent au départ, on le retrouve intact à la fin. Il n'apparaît pas non plus dans l'équation.

Méthode — distinguer les deux. parcourir le mécanisme dans l'ordre. Une espèce absente de l'équation qui apparaît *d'abord* à droite d'une flèche, puis est consommée, est un intermédiaire réactionnel ; une espèce absente de l'équation qui apparaît *d'abord* à gauche, puis est régénérée à droite, est un catalyseur. Une espèce présente au début et à la fin sans jamais réagir est **spectatrice**.

3 SITES DONNEURS ET ACCEPTEURS DE DOUBLETS D'ÉLECTRONS

Définition. Un **site donneur** de doublet d'électrons est un atome portant un *doublet non liant*, une *charge négative*, ou l'atome δ^- d'une liaison polarisée ; une double liaison C = C en est également un.

Définition. Un **site accepteur** est un atome portant une *lacune électronique*, une *charge positive*, ou l'atome δ^+ d'une liaison polarisée.

Propriété — polarisation d'une liaison. Une liaison A – B est **polarisée** lorsque les électronégativités de A et B sont nettement différentes : l'atome le plus électronégatif porte la charge partielle δ^- , l'autre δ^+ . Électronégativités (Pauling) : $\chi(\text{H}) = 2,2$ • $\chi(\text{C}) = 2,6$ • $\chi(\text{N}) = 3,0$ • $\chi(\text{Br}) = 3,0$ • $\chi(\text{Cl}) = 3,2$ • $\chi(\text{O}) = 3,4$.

4 LE FORMALISME DE LA FLÈCHE COURBE

Propriété. Dans un acte élémentaire, le mouvement des électrons est représenté par une **flèche courbe** qui part d'un **doublet** d'électrons (non liant, ou liant) du *site donneur* et pointe vers le *site accepteur*. Elle symbolise le déplacement d'un *doublet*, jamais celui d'un atome ni d'un seul électron.

Méthode — représenter les flèches courbes. repérer le site donneur et le site accepteur (charges, doublets non liants, polarisations) ; tracer une flèche du doublet du donneur vers l'accepteur ; si l'accepteur ne peut pas dépasser l'octet, tracer une seconde flèche du doublet de la liaison rompue vers l'atome qui part avec les électrons.

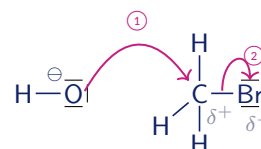


Figure 1 — Un acte élémentaire bimoléculaire. La flèche ① part d'un doublet non liant de l'oxygène (site donneur, chargé $-$) vers l'atome de carbone δ^+ (site accepteur) ; la flèche ② part du doublet de la liaison C – Br, qui se rompt, vers l'atome de brome.

5 INTERPRÉTATION MICROSCOPIQUE DES FACTEURS CINÉTIQUES

Propriété. Une transformation est d'autant plus rapide que les chocs entre entités réactives sont **fréquents** et **efficaces**. Un choc n'est **efficace** que si les entités sont *bien orientées* (les sites donneur et accepteur se rencontrent) et si leur énergie est suffisante.

- **Concentration** (ou pression d'un gaz, ou état de division d'un solide) plus grande → chocs plus *fréquents*.
- **Température** plus élevée → entités plus rapides, donc chocs plus fréquents et plus énergétiques, donc plus souvent efficaces.
- **Catalyseur** → il ouvre un *nouveau chemin réactionnel*, fait d'actes élémentaires plus faciles : la proportion de chocs efficaces augmente, sans que l'état final soit modifié.

6 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Reconnaître un acte élémentaire et donner sa molécularité.
- Retrouver l'équation d'une réaction en additionnant les actes élémentaires d'un mécanisme fourni.
- Identifier dans un mécanisme un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et une espèce spectatrice.
- Repérer les sites donneurs et accepteurs de doublets d'une entité, en s'appuyant sur les charges, les doublets non liants et les électronégativités.
- Représenter, ou justifier le sens, des flèches courbes d'un acte élémentaire.
- Interpréter à l'échelle microscopique l'effet d'un facteur cinétique et le rôle d'un catalyseur.

7 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — du mécanisme à l'équation

Mécanisme : (1) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ (2) $\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$. La somme donne $2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. L'ion IO^- , formé puis consommé, est un **intermédiaire réactionnel**; l'ion I^- , consommé puis régénéré, est un **catalyseur**.

★ EXEMPLE — sites donneur et accepteur

Dans l'ion hydroxyde HO^- , l'atome d'oxygène porte trois doublets non liants et la charge négative : c'est un **site donneur**. Dans le chlorométhane CH_3Cl , la liaison C-Cl est polarisée car $\chi(\text{Cl}) = 3,2 > \chi(\text{C}) = 2,6$: le carbone δ^+ est un **site accepteur**.

★ EXEMPLE — chocs efficaces

Dans un mélange gazeux de H_2 et I_2 , seuls les chocs bien orientés et assez énergétiques forment HI . Augmenter la pression rapproche les entités et rend les chocs plus *fréquents*; élever la température augmente surtout la *proportion* de chocs efficaces : c'est le facteur cinétique le plus efficace.

★ EXEMPLE — molécularité

L'acte $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$ est *monomoléculaire* (rupture spontanée d'une liaison); l'acte $\text{HO}^- + \text{CH}_3\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$ est *bimoléculaire* (choc entre deux entités).

✗ PIÈGES

- Faire partir une flèche courbe d'un atome, d'une charge ou d'un électron seul : elle part toujours d'un *doublet*.
- Orienter la flèche de l'accepteur vers le donneur : le sens est toujours donneur → accepteur.
- Faire figurer un intermédiaire réactionnel ou un catalyseur dans l'équation de la réaction.
- Confondre intermédiaire (formé puis consommé) et catalyseur (consommé puis régénéré).
- Croire qu'un catalyseur modifie l'énergie des réactifs ou des produits : il ouvre un *autre chemin*, fait d'actes demandant moins d'énergie, et ne modifie pas l'état final.