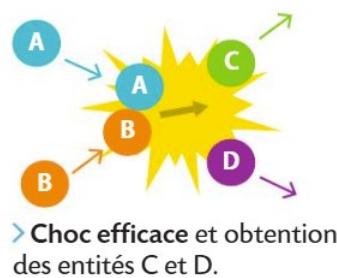
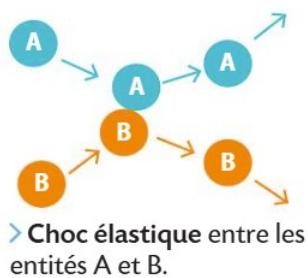


Modélisation microscopique de l'évolution d'un système – Cénétique II

I. Interprétation microscopique des réactions

Les entités d'un système sont en mouvement incessant, aléatoire et désordonné, appelé mouvement brownien. Elles peuvent entrer en collision entre elles. Dans la théorie des collisions, ces chocs peuvent être à l'origine de réactions chimiques. Pour qu'une réaction ait lieu :

- les entités constituant les réactifs doivent entrer en collision ;
- les chocs doivent être efficaces, c'est-à-dire permettre la formation, à l'échelle macroscopique, des produits à partir des réactifs.

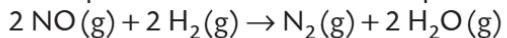


- Plus la température d'un système chimique est élevée, plus l'agitation thermique des entités est importante et plus la fréquence des chocs, et donc des chocs efficaces, est grande à l'échelle microscopique.
- Plus les concentrations des réactifs sont élevées, plus la fréquence des chocs, et donc des chocs efficaces entre les entités constituant les réactifs, est grande à l'échelle microscopique.

II. Les mécanismes réactionnels

a. acte élémentaire

- Considérons la réaction entre le monoxyde d'azote NO(g) et le dihydrogène $\text{H}_2\text{(g)}$. Son équation en donne une description macroscopique :



Transposée à l'échelle microscopique, cette équation supposerait la rencontre de $2 + 2 = 4$ molécules, ce qui est statistiquement peu probable.

En fait, cette réaction peut être décrite, à l'échelle microscopique, par la succession de **trois actes élémentaires**, selon le **mécanisme réactionnel** :

- (1) $\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ Très rapide
- (2) $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ Lente
- (3) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ Rapide

La dioxohydrazine N_2O_2 et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont des **intermédiaires réactionnels** qui interviennent dans le mécanisme réactionnel mais qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction.

- Un acte élémentaire est un processus qui se déroule à l'échelle microscopique, en une seule étape, sans formation d'entités intermédiaires.

- 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 à partir des réactifs.
- Un intermédiaire réactionnel est une entité produite au cours d'un acte élémentaire puis totalement consommée dans un autre.

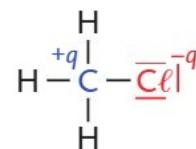
III. Modélisation des actions entre entités

a. Sites donneurs et accepteurs d'électrons

Une liaison covalente entre deux atomes est polarisée si ces deux atomes ont des électronégativités différentes.

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

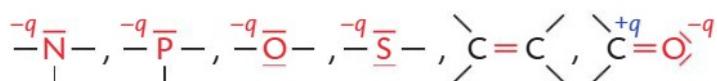
➤ Électronégativités de quelques atomes.



➤ Schéma de Lewis de la molécule de chlorométhane.

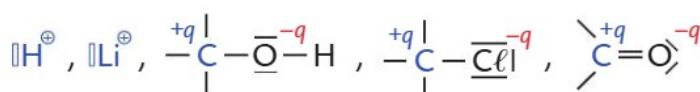
Un site donneur de doublet d'électrons peut être un doublet non liant, une liaison polarisée ou une double liaison.

Exemples



Un site accepteur de doublet d'électrons peut être un atome porteur d'une charge électrique positive, partielle ou non, et/ou d'une lacune électronique.

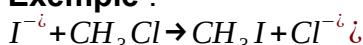
Exemples



b. Formalisme des flèches courbes

Lors d'un acte élémentaire d'un mécanisme réactionnel, la formation et la rupture de liaisons peuvent s'expliquer par les interactions entre les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons des entités qui réagissent.

Exemple :



Le mouvement d'un doublet d'électrons peut être représenté par une flèche courbe orientée du doublet d'électrons du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons. Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons au cours des actes élémentaires d'un mécanisme réactionnel.