

# MODELISATION MICROSCOPIQUE

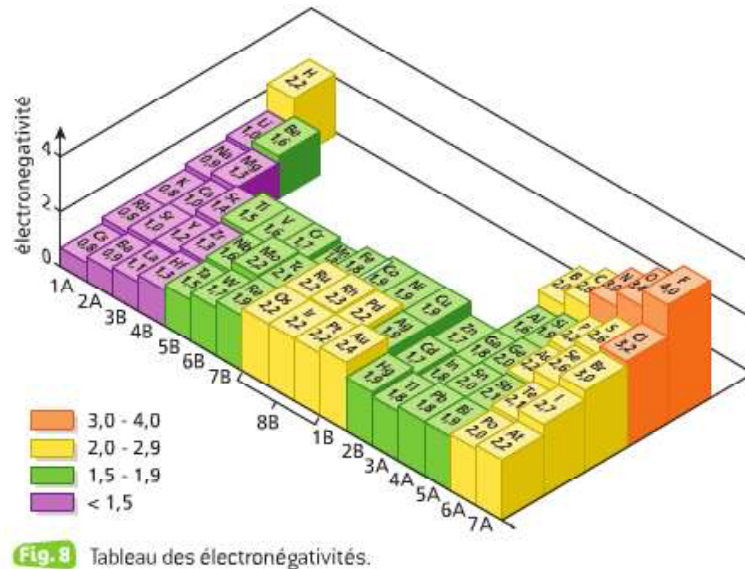
## 1. FORMALISME DE LA FLECHE COURBE.

Lors d'une transformation chimique, un petit nombre d'atomes voient leur environnement changer. Des liaisons sont créées, d'autres rompues: il y a donc réarrangement de doublets d'électrons entre les molécules.

### 1.1. POLARISATION DES LIAISONS.

L'électronégativité d'un atome traduit sa capacité à attirer le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

La polarité d'une liaison se déduit des électronégativités des atomes impliqués. Plus la valeur de l'électronégativité est élevée, plus l'atome est électronégatif.



Dans une liaison A - B si l'atome B est plus électronégatif que l'atome A, le doublet liant est plus proche de l'atome B que de l'atome A. L'atome B possède alors une charge partielle négative  $\delta^-$  et l'atome possède une charge partielle positive  $\delta^+$ . La liaison A - B est dite polarisée, elle est notée  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ .

Dans une liaison A - B si l'atome B est plus électronégatif que l'atome A, le doublet liant est plus proche de l'atome B que de l'atome A. L'atome B possède alors une charge partielle négative  $\delta^-$  et l'atome possède une charge partielle positive  $\delta^+$ . La liaison A - B est dite polarisée, elle est notée  $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ .

On considère que la liaison C - H est non polarisée. A l'inverse, les liaisons  $\delta^+C - O^{\delta-}$  et  $\delta^+H - O^{\delta-}$  le sont fortement.

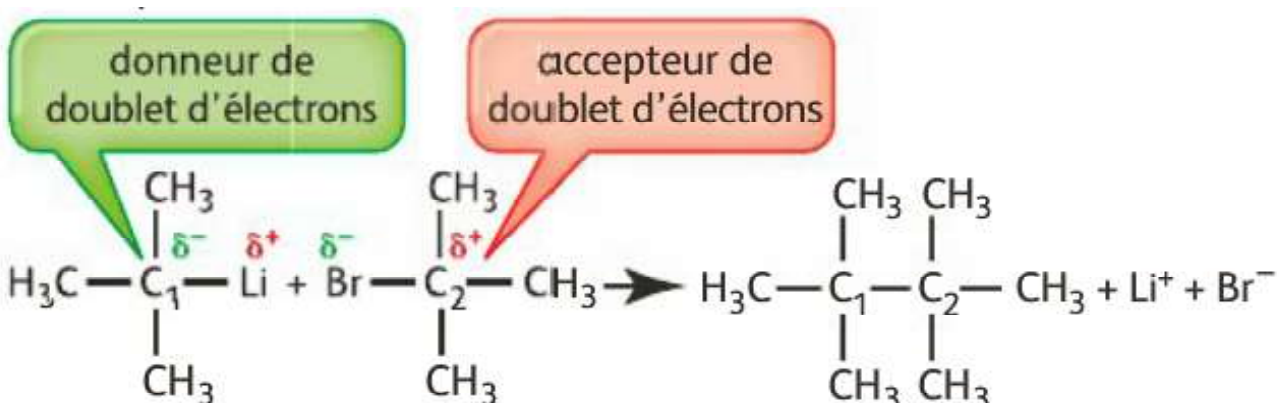
### 1.2. SITES DONNEURS ET ACCEPTEURS DE DOUBLET D'ELECTRONS.

De nombreuses réactions s'expliquent par des interactions entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

Un site accepteur de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons, c'est-à-dire une charge positive partielle  $\delta^+$  ou une charge positive entière +.

Un site donneur de doublet d'électrons est:

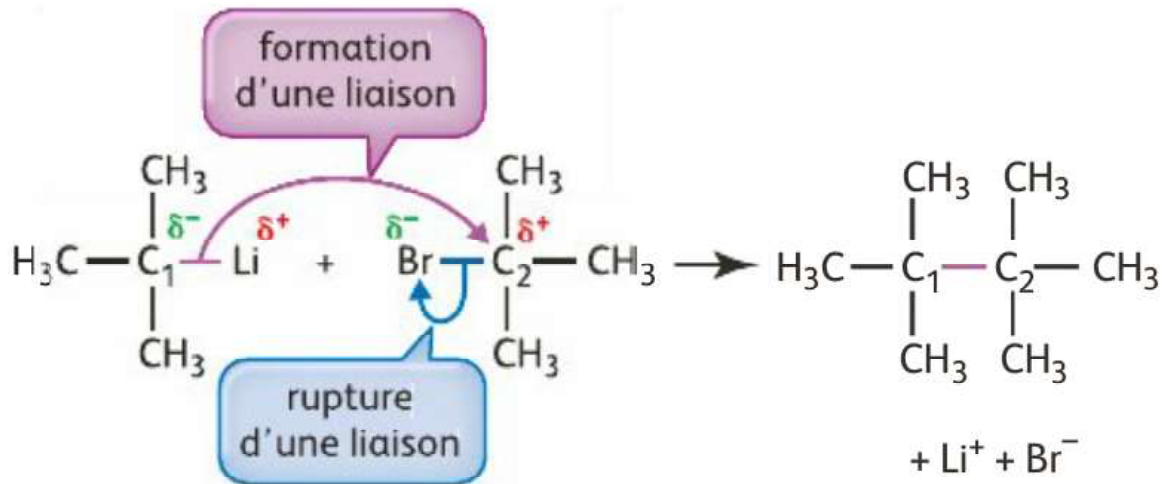
- un atome présentant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge négative partielle  $\delta^-$  ou une charge positive entière -;
- une liaison multiple;
- un atome portant un doublet non-liant.



### 1.3. REPRESENTATION DU MOUVEMENT D'UN DOUBLET D'ELECTRONS.

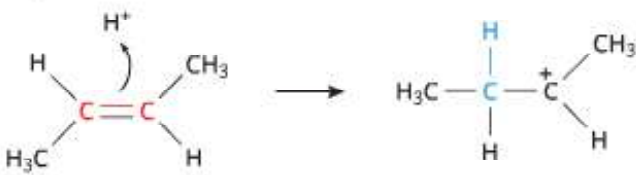
Au cours d'une étape d'un mécanisme réactionnel, les mouvements des doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques sont représentés par des flèches courbes.

- lors de la formation d'une liaison covalente, les électrons vont du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant du site donneur vers le site accepteur;
- lors de la rupture d'une liaison covalente, les électrons de la liaison rompue vont vers l'atome le plus électronégatif. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant de la liaison à rompre vers l'atome le plus électronégatif.



**Autre exemple: Réaction d'addition du bromure d'hydrogène sur un alcène.**

Étape 1



Étape 2



## 2. INTERPRETATION MICROSCOPIQUE DE L'INFLUENCE DES FACTEURS CINÉTIQUES.

Certaines réactions chimiques étudiées ne sont pas instantanées. Cela signifie que les réactifs, même mélangés, ne se transforment pas immédiatement.

Pourquoi ? Comment expliquer que la température accélère une réaction chimique ? Comment interpréter le fait que la concentration soit aussi un facteur cinétique ?

Une interprétation microscopique permet de répondre à ces questions.

### 2.1. LES CHOCS EFFICACES.

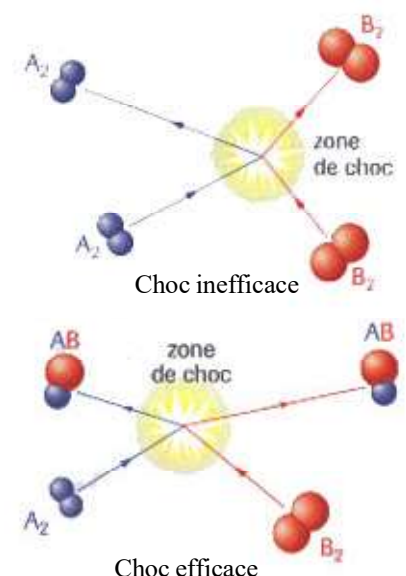
Les entités chimiques (atomes, molécules ou ions), présentes dans un fluide (liquide ou gaz) sont en mouvements rapides, incessants et désordonnés.

Par exemple, la vitesse moyenne des molécules d'un gaz est de quelques centaines de mètres par seconde (la vitesse moyenne des molécules de dioxygène et de diazote de l'air que nous respirons est de 500 m.s<sup>-1</sup> environ).

Elles vont donc être amenées à se heurter: après chaque choc (dans les conditions usuelles, le nombre de chocs subis par une molécule d'un gaz pendant 1 seconde est de l'ordre de 10<sup>8</sup> à 10<sup>9</sup>), les molécules changent de direction de façon imprévisible.

Pour constituer une molécule HCl<sub>(gaz)</sub> lors de la réaction chimique entre le dihydrogène H<sub>2(gaz)</sub> et le dichlore Cl<sub>2(gaz)</sub>, il faut que des atomes provenant de la molécule H<sub>2</sub> et d'autres provenant de la molécule Cl<sub>2</sub>, soient échangés. Le seul moment où ces atomes, appartenant initialement à des molécules distinctes, sont suffisamment proches les uns des autres, est le bref instant du choc entre ces molécules.

De l'énergie cinétique mise en jeu peut alors être utilisée pour ébranler les deux molécules, rompre certaines liaisons chimiques et en former d'autres. Vela se produit lors de certains chocs dits **efficaces**.



Pour qu'un choc soit efficace, il faut donc que :

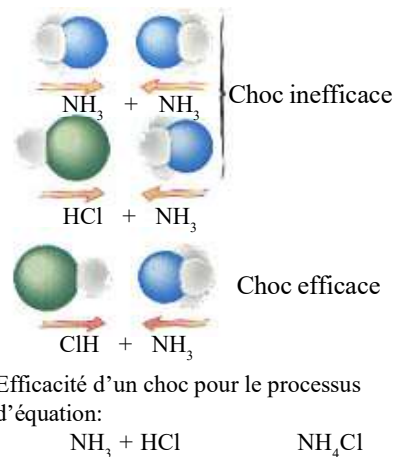
- Les deux molécules se heurtent avec suffisamment de violence: l'énergie nécessaire à la rupture de certaines liaisons chimiques est prélevée sur l'énergie cinétique des molécules ou des ions au moment du choc. Si cette énergie n'est pas suffisante, le choc est inefficace.

Mais également parmi tous les chocs seuls peuvent être efficaces:

- les chocs entre réactifs;
- les chocs où les deux molécules ont la disposition géométrique convenable.

**Remarque.**

Ce qui vient d'être vu pour les gaz est également valable dans le cas des réactions en solution. Il s'y produit aussi des chocs faisant intervenir les molécules de solvant.



**2.2. CONSEQUENCES DE LA NOTION DE CHOCS EFFICACES.**

**Choc et cinétique.**

Le concept de chocs efficaces permet de comprendre le fait que les transformations chimiques sont lentes. En effet, plus de réactifs sont consommés, moins les chocs entre les molécules restantes de réactifs deviennent fréquents. La réaction ne se termine théoriquement jamais complètement car les dernières molécules mettent un temps infini pour se rencontrer.

**Influence de la température.**

La vitesse des molécules augmente avec la température, la violence des chocs également. Les chocs sont également plus fréquents; parmi ces chocs, les chocs efficaces sont plus probables.

La température est un facteur cinétique.

Remarque.

L'absence d'agitation thermique correspond au zéro absolu.

**Influence de la concentration.**

En solution, comme en phase gazeuse, les molécules ou les ions solvatés se heurtent et peuvent réagir. Lorsque les réactifs sont concentrés, les probabilités de rencontres sont plus importantes et la vitesse de la réaction augmente.

La concentration est un facteur cinétique.

**Réaction apparaissant comme instantanée.**

De nombreuses réactions impliquant des ions de charges opposées nous apparaissent instantanées, même à basse température. Elles sont en fait particulièrement rapides car les chocs ne se font plus au hasard mais sont guidés par l'attraction électrostatique entre cations et anions.

Influence de la température (pour une même concentration des réactifs):  
 (a) Température basse peu de chocs et vitesse petite  
 (b) Température élevée beaucoup de chocs et vitesse grande

Influence de la concentration des réactifs (à une température donnée):  
 (a) Concentrations petites: peu de chocs et vitesse petite  
 (b) Concentrations grandes: beaucoup de chocs et vitesse grande