

THEME CTM : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE
MODELISATION MICROSCOPIQUE DE L'EVOLUTION D'UN SYSTEME

I/ Mécanisme réactionnel.

1. Déroulement de la transformation au niveau microscopique.

L'équation de la réaction indique la nature des réactifs et des produits, mais elle ne permet pas de savoir comment on passe de l'un à l'autre.

=> C'est le mécanisme réactionnel qui nous donne ces informations !

Un mécanisme réactionnel modélise le déroulement de la transformation chimique à l'échelle moléculaire : il décrit les actes successifs de rupture et de formation de liaison, appelés **actes élémentaires**.

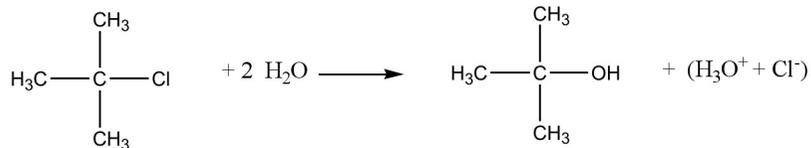


Un acte élémentaire est une modélisation, à l'échelle des entités, d'une transformation qui s'effectue en une seule étape.

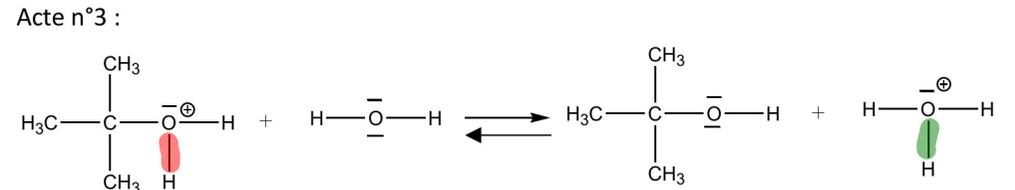
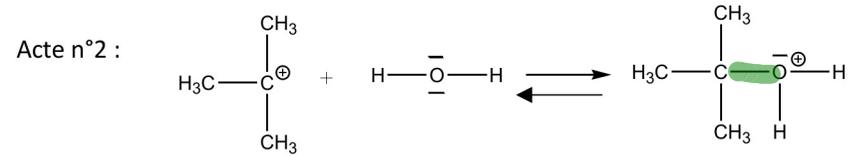
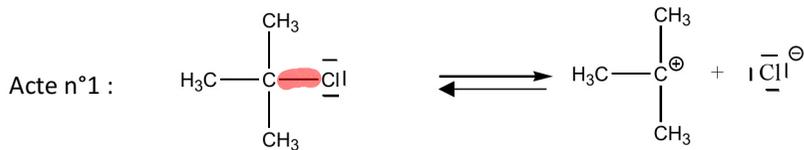


Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des actes élémentaires permettant de comprendre, au niveau microscopique, le passage des réactifs aux produits

Prenons l'exemple de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle ; cette transformation est modélisée par la réaction d'équation :



Mais au niveau moléculaire, le mécanisme réactionnel comporte 3 actes élémentaires :



Pour chacun des actes, identifier les liaisons **formées** ou **rompues**

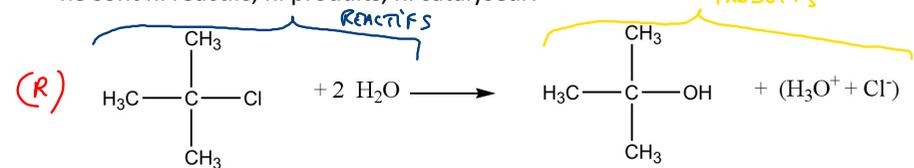


Ce mécanisme fait apparaître deux espèces instables, formées puis consommées au cours des actes élémentaires ; il s'agit d'intermédiaires réactionnels ; identifier ces intermédiaires réactionnels.

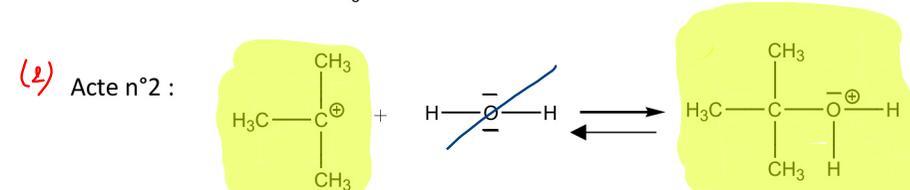
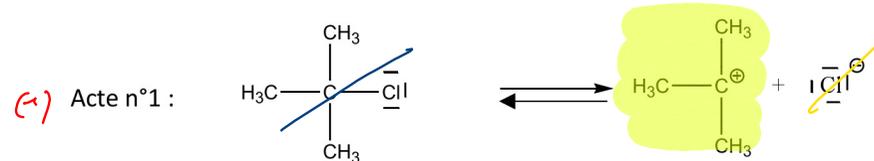


Un intermédiaire réactionnel est une espèce formée puis consommée au cours du mécanisme.

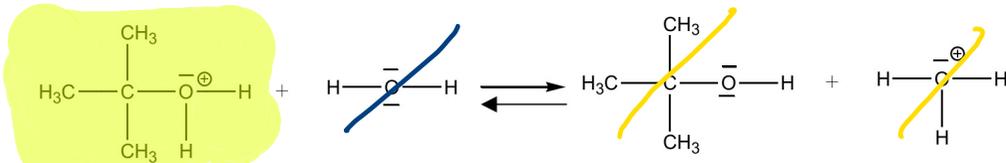
Pour identifier les intermédiaires réactionnels, chercher dans le mécanisme les entités qui ne sont ni réactifs, ni produits, ni catalyseur.



Mais au niveau moléculaire, le mécanisme réactionnel comporte 3 actes élémentaires :



Acte n°3 :



Les 1R sont les espèces suréquivalentes :

$$\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3 \quad \text{ou} \quad \text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{H}$$

? Comment retrouver l'équation de la réaction à partir du mécanisme réactionnel ?

On combine les actes élémentaires de manière à éliminer les intermédiaires réactionnels.

ici : $(R) = (1) + (2) + (3)$

2. Modélisation des interactions entre entités : flèches courbes.



La rupture et la formation de liaison résultent d'un **mouvement d'électrons** d'un **site donneur vers un site accepteur d'électrons**.
Ce mouvement est représenté par une **flèche courbe**.



Point méthode

- * La flèche représente le mouvement des électrons : elle DOIT toujours partir d'un DOUBLET (liant ou non liant)
- * Ces mouvements ont lieu à partir des entités réactives : on les représente du côté GAUCHE de l'équation de l'acte



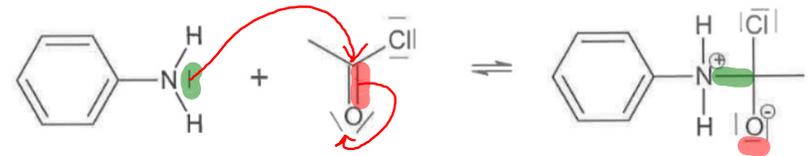
Représenter le mouvement des électrons permettant d'expliquer la formation et rupture des liaisons dans le mécanisme de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle.

Généralisation :

- Rupture de liaison : la flèche part de la liaison vers l'atome le plus électro-négatif
- Formation de liaison : la flèche part d'un site riche en électrons (doublet non liant, liaison multiple) vers un site pauvre en électrons (atome porteur d'une charge positive (partielle δ^+ ou totale \oplus))

Application n°1

On donne la première étape du mécanisme de la synthèse de la tyrosine :



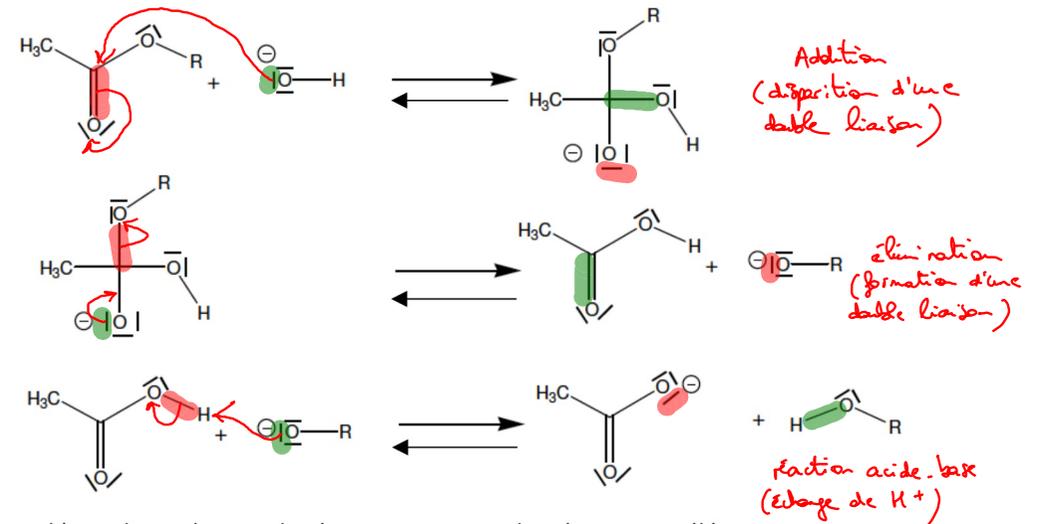
Compléter cette étape par des flèches courbes. Qu'indiquent ces flèches ?

Repères chaque liaison formée (ou rompue) et se demander de quel doublet, liant ou non liant, elle vient (ou devient)

Application n°2

On donne le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse basique d'un ester.

a) Représenter les flèches courbes schématisant les transferts électroniques :



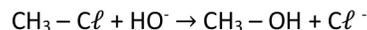
b) Indiquer le type de réaction correspondant à ces actes élémentaires.

3. Effet d'un catalyseur.

Un catalyseur accélère une transformation chimique en modifiant le mécanisme réactionnel ; des actes élémentaires lents sont remplacés par des actes plus rapides au cours desquels le catalyseur est consommé puis régénéré.

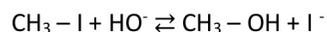
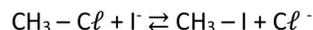
Exemple :

La transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



se déroule en un seul acte élémentaire.

En présence d'un ion iodure I^- , catalyseur, le mécanisme est modifié, mais l'équation de la réaction est inchangée :



L'unique acte élémentaire est remplacé par deux actes plus rapides.



Il ne faut pas confondre catalyseur et intermédiaire réactionnel : aucun des deux n'apparaît dans l'équation de la réaction, mais le catalyseur est introduit dans l'état initial, alors qu'un intermédiaire réactionnel est formé au cours du mécanisme (et donc n'est pas présent dans l'état initial)

II/ Comprendre l'influence des facteurs cinétiques au niveau microscopique.

Pour qu'une transformation ait lieu, il faut que les entités se rencontrent et que le choc soit efficace (ce qui nécessite une énergie suffisante et une orientation particulière).



Expliquer pourquoi la vitesse des actes élémentaires sera d'autant plus grande que la concentration des réactifs est élevée et que la température du système est élevée également.

→ de la probabilité de chocs efficaces