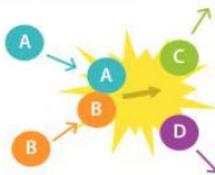


1 L'interprétation microscopique des réactions

Chocs efficaces



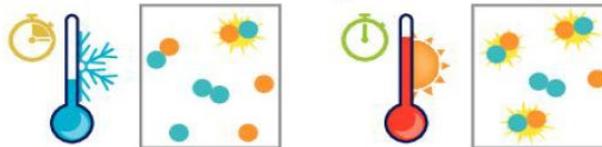
Les entités constituant les réactifs doivent **entrer en collision** :

- avec une **énergie suffisante** ;
- avec une **orientation favorable**.

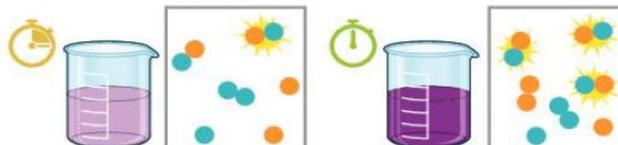


Facteurs cinétiques

• Le nombre de chocs efficaces augmente avec la température.



• Le nombre de chocs efficaces augmente avec la concentration des réactifs.



2 Les mécanismes réactionnels

Mécanisme réactionnel

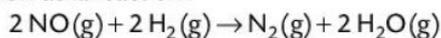
Ensemble d'actes élémentaires

Acte élémentaire

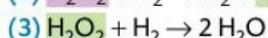
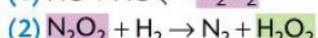
Processus qui se déroule à l'échelle **microscopique**, en une seule étape, sans formation d'entités intermédiaires.

Exemple :

• Équation de la réaction :



• Mécanisme réactionnel :



} Trois actes élémentaires

Catalyseur

- Modifie le mécanisme réactionnel.
- Augmente généralement le nombre d'actes élémentaires d'un mécanisme réactionnel.
- Il est consommé puis totalement régénéré.

Intermédiaire réactionnel

Entité formée au cours d'un acte élémentaire puis totalement consommée dans un autre.

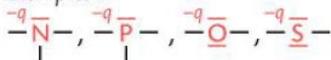
Exemples : N_2O_2 et H_2O_2 .

3 La modélisation des interactions entre entités

Sites donneurs de doublet d'électrons

- Atome porteur de **doublet(s) non liant(s)**.
- Liaison polarisée.
- Liaison multiple.

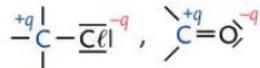
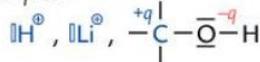
Exemples :



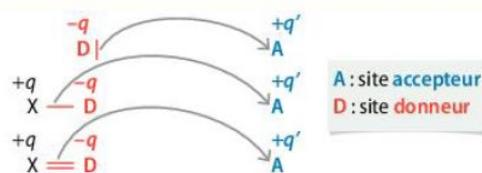
Sites accepteurs de doublet d'électrons

Atome porteur d'une **lacune** et/ou d'une **charge électrique positive**, partielle ou non.

Exemples :

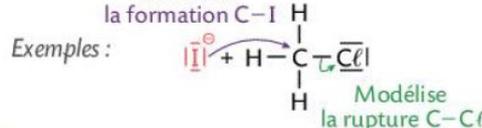


Modélisation par une flèche courbe



A : site **accepteur**
D : site **donneur**

Modélise la formation C-I



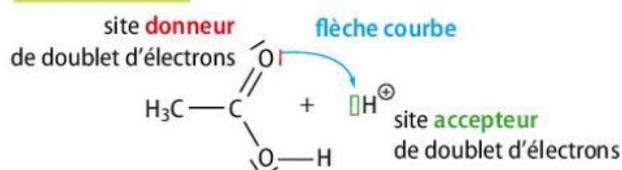
3 Modélisation microscopique

► **Mécanisme réactionnel** = Σ étapes élémentaires

→ **Intermédiaires réactionnels** : produits puis consommés

→ **Catalyseur** : consommé puis régénéré

► **Flèche courbe**



Pour chaque question, indiquer la (ou les) bonne(s) réponse(s)

A	B	C
----------	----------	----------

1 L'interprétation microscopique des réactions

1. Les chocs entre entités réactives :	sont aléatoires.	sont tous efficaces.	peuvent ne pas conduire aux produits de la réaction.
2. Pour que les entités réactives conduisent à un produit, il faut que :	les entités entrent en collision.	les chocs soient suffisamment énergétiques.	les orientations des entités soient favorables.
3. Les chocs efficaces entre entités réactives : 	augmentent avec la température du mélange réactionnel.	augmentent avec les concentrations des réactifs.	diminuent avec les concentrations des réactifs.

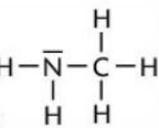
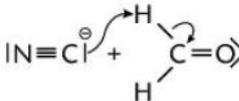
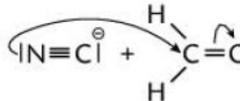
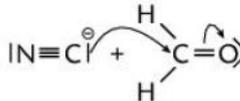
2 Les mécanismes réactionnels

4. L'équation d'une réaction chimique modélise :	microscopiquement la transformation.	macroscopiquement la transformation.	un acte élémentaire.
5. Un acte élémentaire :	est un processus décrit au niveau microscopique.	est une étape d'un mécanisme réactionnel.	est décomposable.
6. Un intermédiaire réactionnel :	figure dans l'équation de la réaction.	est présent dans le milieu réactionnel à l'état initial.	figure dans le mécanisme réactionnel.
7. Un catalyseur :	modifie le mécanisme réactionnel.	remplace une étape lente par une succession d'étapes plus rapides.	diminue en général le nombre d'actes élémentaires.
8. La réaction entre les ions iodure I^- (aq) et peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$ (aq) a pour équation : $2 I^- (aq) + S_2O_8^{2-} (aq) \rightarrow I_2 (aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$ Lorsqu'elle est catalysée, elle peut être décomposée en deux étapes : • $4 I^- (aq) + 2 Cu^{2+} (aq) \rightarrow I_2 (aq) + 2 CuI (s)$ • $S_2O_8^{2-} (aq) + 2 CuI (s) \rightarrow 2 Cu^{2+} (aq) + 2 I^- (aq) + 2 SO_4^{2-} (aq)$ On peut affirmer que :	les ions cuivre (II) Cu^{2+} (aq) catalysent la réaction.	l'iode de cuivre CuI (s) catalyse la réaction.	les ions iodure I^- (aq) catalysent la réaction.

3 La modélisation des interactions entre entités

Données

Électronégativités : $\chi(H) = 2,2$; $\chi(C) = 2,6$; $\chi(N) = 3,0$; $\chi(O) = 3,4$; $\chi(Cl) = 3,2$.

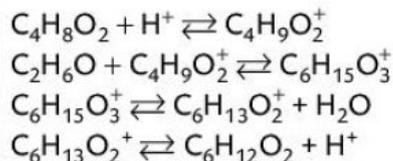
9. Dans la molécule de méthylamine dont le schéma de Lewis est modélisé ci-contre : 	l'atome d'azote est un site donneur de doublet d'électrons.	l'atome de carbone est un site donneur de doublet d'électrons.	l'atome de carbone est un site accepteur de doublet d'électrons.
10. Les flèches courbes tracées dans l'équation d'une étape d'un mécanisme réactionnel :	modélisent le mouvement d'un doublet d'électrons.	sont orientées du doublet d'électrons du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons.	sont orientées du site accepteur vers le site donneur de doublet d'électrons.
11. L'ion cyanure CN^- réagit en une seule étape avec le méthanal CH_2O pour donner l'espèce $N\equiv C-CH_2-O^-$. Cette étape peut être modélisée par :			

1 Exercice

Synthèse d'un arôme d'ananas

Utiliser un modèle pour expliquer.

Le butanoate d'éthyle est une espèce de synthèse à la forte odeur d'ananas utilisée dans l'industrie agroalimentaire ou en parfumerie. Le mécanisme réactionnel simplifié de sa synthèse est donnée ci-contre.



- À partir du mécanisme réactionnel, identifier le catalyseur de la réaction et les intermédiaires réactionnels.
- Établir l'équation de la réaction de la synthèse sachant que toutes les espèces sont liquides, et préciser la formule brute du butanoate d'éthyle.

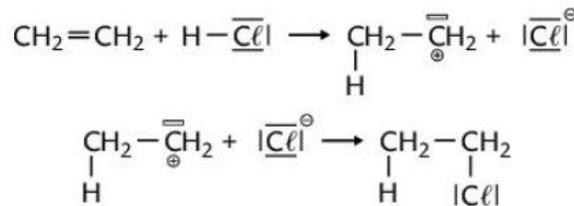
2 Exercice

Synthèse d'un additif alimentaire

Utiliser un modèle pour prévoir ; proposer un modèle.

L'éthylcellulose est un additif alimentaire utilisé comme agent d'enrobage des bonbons. Il est obtenu à partir de cellulose et de chloroéthane. Le chloroéthane peut être obtenu par réaction entre le chlorure d'hydrogène HCl et l'éthène C₂H₄. Le mécanisme réactionnel de cette synthèse est donné ci-contre.

- Identifier, dans les entités réactives, les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons.
- Représenter, par des flèches courbes, les mouvements des doublets d'électrons.



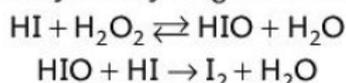
Données

Électronégativités : $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{Cl}) = 3,2$.

5 Écrire une équation de réaction

Utiliser un modèle pour expliquer.

Le mécanisme associé à la réaction entre l'acide iodhydrique et le peroxyde d'hydrogène est le suivant :

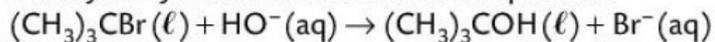


- Identifier l'intermédiaire réactionnel.
- Établir l'équation de la réaction de la synthèse sachant que toutes les espèces sont en solution aqueuse.

6 Compléter un mécanisme réactionnel

Proposer un modèle.

Le 2-bromo-2-méthylpropane réagit lentement avec les ions hydroxyde suivant la réaction d'équation :



Recopier et compléter le mécanisme réactionnel associé à cette réaction :

- $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \dots$
- $\dots + \text{HO}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}$

7 Identifier un catalyseur

Utiliser un modèle pour prévoir.

Le chlorure de tertibutyle s'hydrolyse à température ambiante selon le mécanisme réactionnel suivant :

- $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{Cl}^-$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}_2^+$
- $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{H}^+$

Le peroxyde d'hydrogène peut se décomposer selon le mécanisme réactionnel suivant :

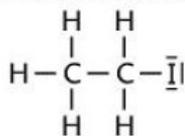
- $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$
- $\text{H}_3\text{O}_2^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{HOBr} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HOBr} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

- Dans quel mécanisme réactionnel les ions hydrogène H⁺ catalysent-ils la réaction ? Justifier.
- Écrire l'équation de chacune des réactions sans préciser l'état physique des espèces.

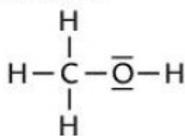
9 Repérer des sites donneurs ou accepteurs

Utiliser un modèle pour prévoir.

On donne les schémas de Lewis suivants :



> Iodoéthane



> Méthanol

1. Identifier les liaisons polarisées de chacune des molécules.

2. Identifier le(s) site(s) donneur(s) ou accepteur(s) de doublet d'électrons.

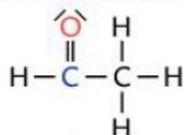
Données

Électronégativités : liaison C–H non polarisée ; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{I}) = 2,7$.

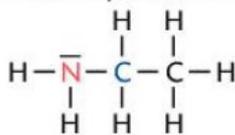
10 Justifier la présence de sites donneurs ou accepteurs

Utiliser un modèle pour expliquer.

Dans chaque schéma de Lewis, un atome donneur de doublet d'électrons est repéré en rouge et un atome accepteur de doublet d'électrons est repéré en bleu :



> Éthanal



> Éthanamine

• Justifier le caractère donneur ou accepteur des sites.

Données

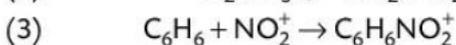
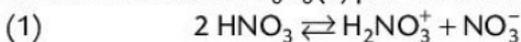
Électronégativités : liaison C–H non polarisée ; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{N}) = 3,0$; $\chi(\text{O}) = 3,4$.

13 Nitration du benzène

Utiliser un modèle pour expliquer.

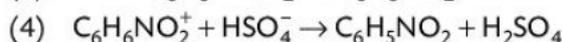
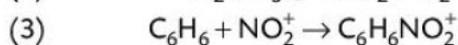
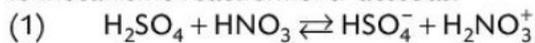


a La nitration est un procédé chimique qui permet d'introduire un ou plusieurs groupements nitro $-\text{NO}_2$ dans une molécule. Elle est, entre autres, utilisée pour la synthèse de colorants alimentaires. Le mécanisme réactionnel de la nitration du benzène $\text{C}_6\text{H}_6(\ell)$ par l'acide nitrique pur s'écrit :



L'étape (1) est la plus lente.

b La nitration du benzène peut également être réalisée dans des conditions plus « douces » à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés suivant le mécanisme réactionnel ci-dessous.



L'étape (3) est la plus lente.

1. Pour chaque mécanisme réactionnel, identifier les intermédiaires réactionnels.

2. À partir du mécanisme a, établir l'équation de la réaction de la synthèse sachant que toutes les espèces sont liquides.

3. a. Montrer que l'acide sulfurique peut être considéré comme un catalyseur dans le mécanisme b.

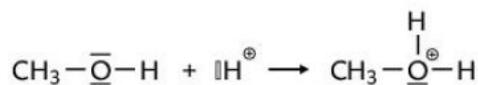
b. Comparer les étapes (2) et (3) des deux mécanismes, puis justifier qu'une modification du mécanisme réactionnel change la cinétique de la réaction.

19 Un biocarburant

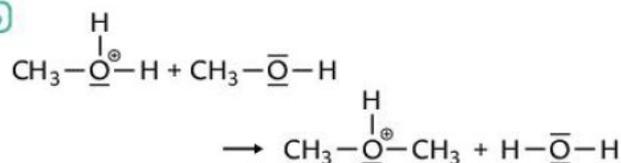
Rédiger une explication.

Le diméthyléther est qualifié de biocarburant. Au laboratoire, il peut être synthétisé par chauffage du méthanol en présence d'acide sulfurique. Le mécanisme de la réaction est donné ci-dessous :

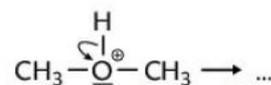
a



b



c



1. a. Recopier les équations a et b puis modéliser, par des flèches courbes, le mouvement des doublets d'électrons
b. Rédiger un court texte expliquant comment les liaisons sont formées ou rompues.

2. Écrire les formules des produits formés en c.

3. Justifier que les ions hydrogène catalysent la réaction.

4. Écrire l'équation de la réaction sans préciser l'état physique des espèces.

5. Justifier le rôle d'une élévation de la température sur la cinétique de la réaction.

Données

Électronégativités : liaison C–H non polarisée ; $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$.