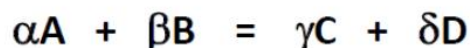


## Chapitre 4 : Principes de réactivité / Réactions acido-basiques / Nucléophilie & Électrophilie

### I – Principes de réactivité

Une **molécule** est une structure qui correspond à un agencement spatial bien défini des atomes qui la composent. Toutefois, cet agencement n'est pas immuable et il peut être modifié par une **grande instabilité** ou un **choc avec une autre molécule**.

C'est ce qu'on appelle la réaction chimique.  
On la représente généralement sous la forme d'une équation telle que :



où A et B sont appelés **réactifs**  
C et D sont appelés **produits**  
 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont les **coefficients stœchiométriques**

L'évolution de ce système chimique est globalement dirigée par 2 domaines fondamentaux :

- La **thermodynamique** qui traite des **changements d'énergie et d'entropie**
- La **cinétique** qui concerne la **vitesse** à laquelle le système évolue

### A – Aspects thermodynamiques et cinétiques

#### 1 – Aspects thermodynamiques

Pour tout système chimique en évolution, on définit un **quotient de réaction**  $Q_r$  qui dépend des activités des réactifs et des produits au sein du système. Si on reprend l'équation ci-dessus :

$$Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$$

La plupart des réactions chimiques sont des transformations thermodynamiques renversables et si on attend suffisamment longtemps on atteint un **état d'équilibre** : on a donc  **$Q_r = K$**  (avec K représentant la constante d'équilibre).

D'un point de vue thermodynamique, cet équilibre est caractérisé par la **variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$**  (ou enthalpie de Gibbs) qui exprime la différence d'énergie entre l'état final et l'état initial :

$$\rightarrow \Delta_r G^\circ = - R \times T \times \ln(K)$$

On prend en compte la constante des gaz parfaits (R) et la constante d'équilibre (K). Plus la concentration des produits à l'équilibre est élevée, plus  $Q_r$  est grand et K est grand, donc plus  $\Delta_r G^\circ$  est négatif et plus l'état final est bas en énergie (produits stables) par rapport à l'état initial.

$$\rightarrow \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

On peut aussi prendre en compte le facteur enthalpique ( $\Delta_r H^\circ$  qui représente les **forces de liaisons**) et le facteur entropique ( $\Delta_r S^\circ$  qui représente le **degré de désordre**).

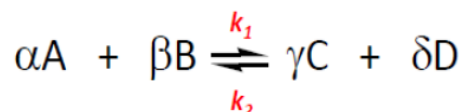
## 2 – Aspects cinétiques

La constante de réaction K correspond au **quotient** des constantes de vitesses k1 et k2.

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

### → Loi de vitesse :

- $v = k [A][B]$  si on a une réaction bimoléculaire (d'ordre 2)
- $v = k [A]$  si on a une réaction monomoléculaire (d'ordre 1)



Plus k est grand, plus la réaction sera rapide.

### → Loi d'Arrhenius :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

**A** : facteur pré-exponentiel (fréquence des collisions et facteur stérique)  
**E<sub>a</sub>** : énergie d'activation (ou énergie de l'état de transition)  
**T** : température  
**R** : constante des gaz parfaits (8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>)

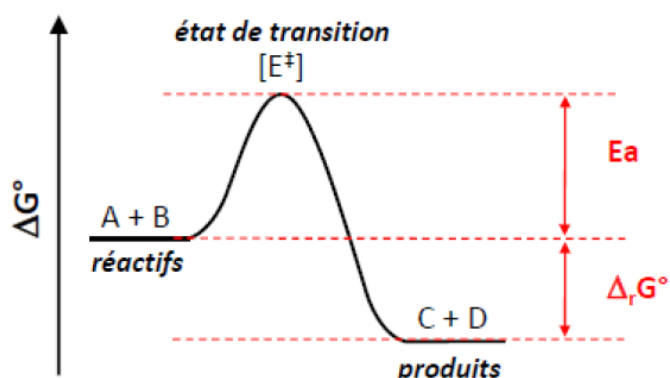
### Interprétation de la loi d'Arrhenius :

- Taille des molécules ou encombrement stérique augmentent → **A diminue** → réaction ralentie.
- **E<sub>a</sub> augmente** → k diminue → réaction ralentie.
- **T augmente** → k augmente → réaction accélérée.
- **R constante** → pas d'influence sur la cinétique.

## 3 – Profils réactionnels

### a) Généralités

En ordonnée on a l'**énergie libre**, et en abscisse on a l'**avancement de la réaction**.



Deux points sont importants à mettre en évidence :

- La différence d'énergie **entre réactif et état de transition ( $E_a$ )** aura une influence sur la cinétique de la réaction.
- La différence d'énergie **entre réactifs et produits ( $\Delta_r G^\circ$ )** aura une influence sur la thermodynamique de la réaction.

## b) Etat de transition et postulat de Hammond

La cinétique de la réaction se traduit donc par l'existence d'une barrière à franchir pour passer aux produits. On appelle cette barrière **l'état de transition  $E^\ddagger$** . Il n'est ni isolable ni caractérisable car **trop haut en énergie**, on ne peut ni définir leur structure ni classer leur stabilité.

Or la connaissance du niveau énergétique du(des) état(s) de transition est indispensable pour connaître la cinétique de la réaction.

→ **Postulat de Hammond** : « La structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie. »

### → Conséquences du Postulat de Hammond :

1) Dans une réaction sans intermédiaire réactionnel (IR) :

- $E^\ddagger$  sera structuralement proche des **réactifs** dans le cas d'une réaction exergonique.
- $E^\ddagger$  sera structuralement proche des **produits** dans le cas d'une réaction endergonique.

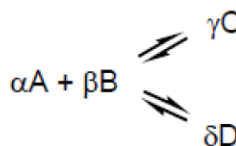
2) Dans une réaction avec IR :

- $E^\ddagger$  sera structuralement proche des **IR** dans tous les cas.

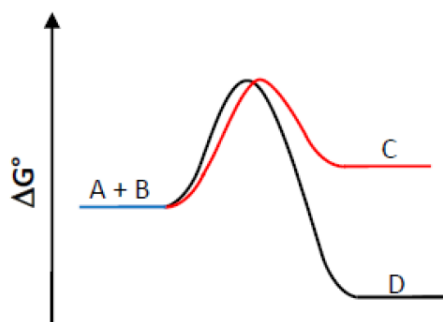


## c) Réactions compétitives

On a une réaction de base avec deux produits potentiels :  
Nous allons étudier deux profils réactionnels différents :



### → CAS 1 :

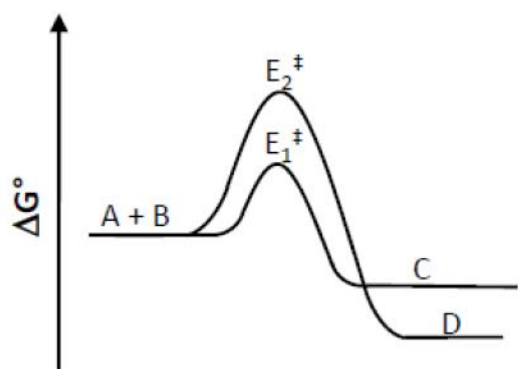


-  $E_a(C) = E_a(D) \rightarrow$  réactions **cinétiquement équivalentes**.

-  $\Delta_r G(C) > 0$  (endergonique) et  $\Delta_r G(D) < 0$  (exergonique). On a donc  $\Delta_r G(C) > \Delta_r G(D) \rightarrow$  réactions **thermodynamiquement non équivalentes**.

Finalement, la voie D est thermodynamiquement favorisée car son produit est plus stable.

## → CAS 2 :



- $E_a(C) < E_a(D) \rightarrow$  voie C **cinétiquement favorisée**.

- $\Delta_r G(C) > \Delta_r G(D) \rightarrow$  voie D **thermodynamiquement favorisée**.

Finalement la voie C est favorisée si la différence entre les  $\Delta_r G$  n'est pas trop importante.

On peut exercer un réel contrôle sur l'évolution d'un système, en jouant notamment sur la température. Si on reprend le cas 2 :

-Une baisse de la température favorisera la voie C. En effet, comme on fournit moins d'énergie, c'est **la voie la moins demandeuse en énergie** qui sera déterminante : c'est un **contrôle cinétique**.

-Une augmentation de la température favorisera la voie D. En effet, comme on fournit plus d'énergie, l'état de transition est franchi plus facilement et c'est **la voie avec le produit le plus stable** qui sera déterminante : c'est un **contrôle thermodynamique**.

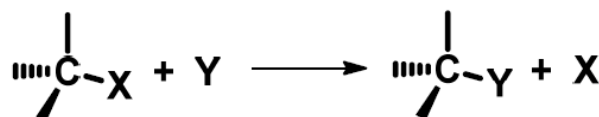
## B – Réactivité

Une réaction implique une rupture de liaisons puis formation d'autres liaisons. On cherche à obtenir les **molécules les plus stables** possibles compte tenu des conditions données.

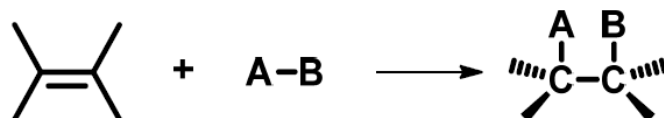
## 1 – Types de réactions

Substitution :

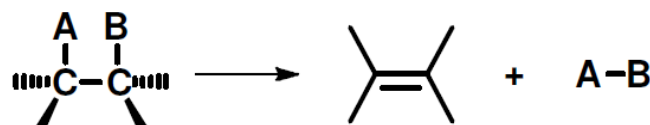
Un groupement en remplace un autre sans modifier la nature des liaisons.

Addition :

Un système  $\pi$  est rompu au profit de deux liaisons  $\sigma$  formées.

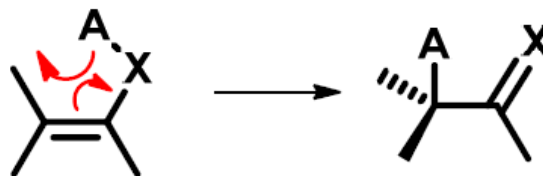
Elimination :

Deux liaisons  $\sigma$  sont rompues au profit d'un système  $\pi$  formé.

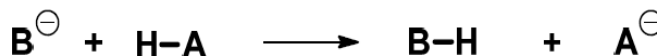


**Réarrangement / Transposition :**

Modification du squelette carboné mais sans changement de la formule brute.

**Réaction acido-basique :**

Echange de H<sup>+</sup> entre un acide et base

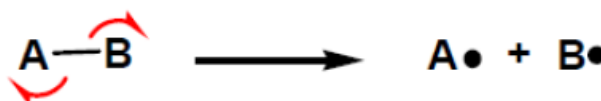
**Réaction d'oxydo-réduction :**

Modification de l'état d'oxydation de certains atomes d'une molécule en faisant appel à 2 couples RedOx.

**2 – Mécanismes réactionnels****Mécanisme réactionnel :**

- Description complète des mouvements d'électrons qui se produisent lors du passage du réactif au produit.
- Description détaillée du déroulement de chaque étape d'une transformation chimique.

Ceci inclut : - Quelles **liaisons** sont rompues / formées et dans quel ordre.  
 - Quelle est la **nature** des intermédiaires réactionnels et états de transition.  
 - Quelles sont les **vitesse relatives** de chaque étape élémentaire.

**a) Mécanismes homolytiques**

La liaison se casse de manière **homogène** (1 e<sup>-</sup> part de chaque côté) pour donner 2 espèces radicalaires (mécanisme rare). La **rupture homolytique** se produit lorsque la **liaison n'est pas polarisée**. Pour la représenter, on utilise des flèches uni-croches (car mouvement d'un seul électron).

**a) Mécanismes hétérolytiques**

La liaison se casse de manière **hétérogène** (2 e<sup>-</sup> partent du même côté) pour donner 2 espèces ioniques (mécanisme fréquent). La **rupture hétérolytique** se produit lorsque la **liaison est polarisée**. Pour la représenter, on utilise des flèches bi-croches (car mouvement de 2 électrons).

### 3 – Intermédiaires réactionnels

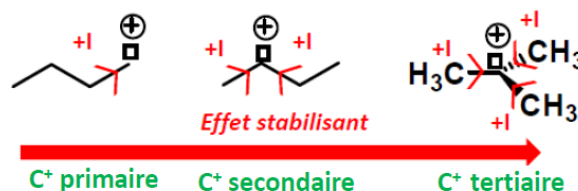
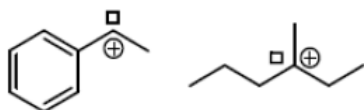
#### Intermédiaire réactionnel (IR) :

→ Espèce physiquement isolable (contrairement à l'état de transition), le plus souvent **chargée**, qui permet de « faire une pause » dans le chemin réactionnel.

→ **Stabilité** peut être déterminée par examen des effets électroniques (mésomères et inductifs).

→ Plus il est stable : plus le **chemin réactionnel est favorisé** et plus les **états de transitions** qui lui sont proches sont **bas en énergie**.

#### a) Carbocations



-Espèces **chargées +** possédant une case vacante, et déficientes en électrons.

-**Stabilisés** par : tout apport d'électrons, **EI donneurs** et **mésoméries donneuses**.

-**Déstabilisés** par : tout retrait d'électrons et **EI attracteurs**.

-Plus ils sont substitués par des groupements alkyles, plus ils sont **stables**.

#### b) Carbanions



-Espèces **chargées -** possédant une DNL, et riches en électrons.

-**Stabilisés** par : tout retrait d'électrons, **EI attracteurs** et **mésoméries receveuses**.

-**Déstabilisés** par : tout apport d'électrons et **EI donneurs**.

-Plus ils sont substitués par des groupements alkyles, plus ils sont **instables**.

#### c) Radicaux



-Stabilité semblable à celle des **carbocations**.

-Possèdent un électron libre dans leur cortège électronique.

### 4 – Sélectivités

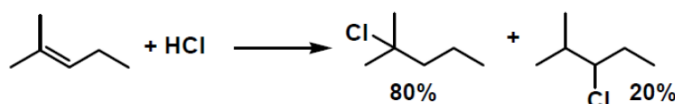
#### Sélectivité :

→ Fonction de la réactivité de la molécule et de la stabilité relative des IR.

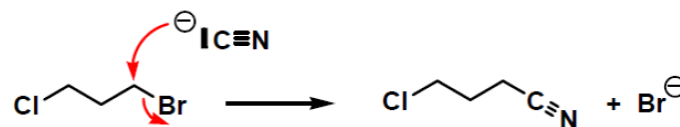
→ Sous **contrôle cinétique** en général (on utilisera le postulat de Hammond pour justifier le niveau énergétique le plus bas d'un chemin réactionnel).

**Régiosélectivité :**

Se dit d'une réaction qui conduit à **des isomères de positions dans des proportions différentes** (peut aller jusqu'à 100% de régiosélectivité).

**Chimiosélectivité :**

Se dit d'une réaction qui **ne modifie qu'une fonction/partie de la molécule** sur toutes celles pouvant agir (peut aller jusqu'à 100% de chimiosélectivité).

**Séréosélectivité :**

Se dit d'une réaction qui conduit à **des stéréoisomères dans des proportions différentes**.

**Séréospécificité :**

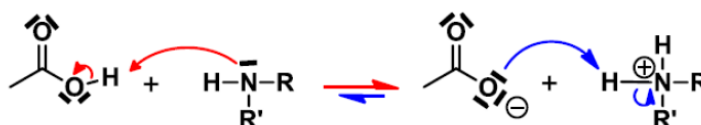
Se dit d'une réaction qui conduit à **un seul stéréoisomère**.

STEREOSPECIFICITE  
= 100 % STEREOSELECTIVITE

(Ne vous prenez pas trop la tête avec cette partie pour l'instant, l'année dernière c'était hyper flou et le prof avait quasiment laissé tomber... On lui reposera la question cette année.)

## II – Réactions acido-basiques

On distingue 2 types d'acidité :

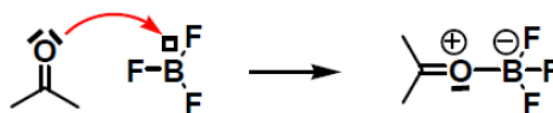


### → Selon Brønsted (plus fréquente) :

- La réaction acido-basique est un **échange de protons** entre un acide et une base.
- Un acide est une espèce capable de libérer un proton. Il peut être neutre ou chargé (+).
- Une base est une espèce capable de capter un proton. Elle peut être neutre ou chargée (-).

### → Selon Lewis (peu utilisée) :

- La réaction acido-basique est un **transfert de DNL** vers une case vacante.
- Un acide est une espèce comportant une case vacante.
- Une base est une espèce comportant un DNL.





## A – Equilibre acido-basique selon Brönsted

### 1 – Définitions

Un **acide** est une espèce capable de céder un proton à une autre espèce susceptible de le récupérer.  
On peut écrire :  $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Dans l'eau, les protons n'existent pas, ils sont captés par la molécule d'eau pour former **l'ion oxonium**.  
On peut écrire :  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

→ **K<sub>a</sub>** (constante d'acidité) caractérise l'équilibre de la réaction. On a :  $K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$

→ **pH** (potentiel hydrogène) caractérise l'acidité de la solution. On a :  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$

Après quelques manipulations mathématiques, on trouve :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

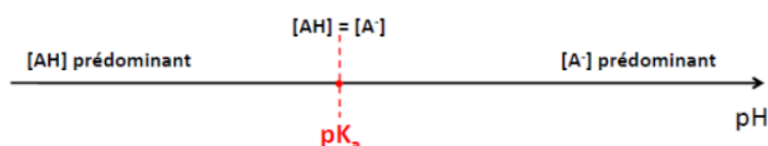
Quand  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ , on a **pH = pK<sub>a</sub>**. Le pK<sub>a</sub> correspond donc au pH à la demi-équivalence.

### 2 – pK<sub>a</sub>

**pK<sub>a</sub> (acides carboxyliques) : 4/5**  
**pK<sub>a</sub> (amines) : 9**

Dans l'eau, le **pH varie entre 0 et 14**, la neutralité étant définie pour un **pH = 7**. Dans d'autres solvants, l'échelle du pH est moins étroite (< à 0 ou > à 14).

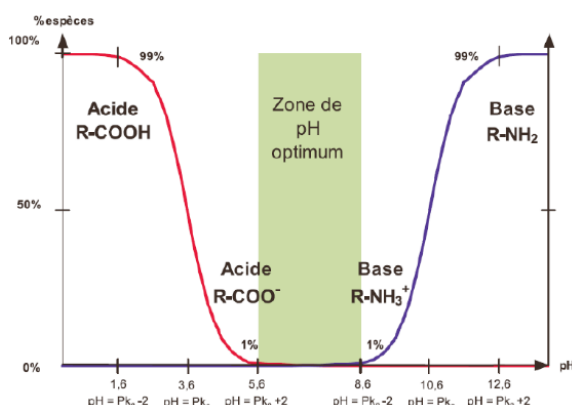
Le pK<sub>a</sub> lui a une très grande fourchette de valeur, et permet de définir les **domaines d'existence préférentiels** entre un acide et une base. On peut d'ailleurs élaborer un **diagramme de prédominance** des espèces :



Conséquences de ce diagramme :

- **pH = pK<sub>a</sub>** : autant d'acide que de base
- **pH < pK<sub>a</sub>** : plus d'acide que de base
- **pH > pK<sub>a</sub>** : plus de base que d'acide

On considère qu'une **réaction est totale** lorsque que **pH = pK<sub>a</sub> ± 2** :

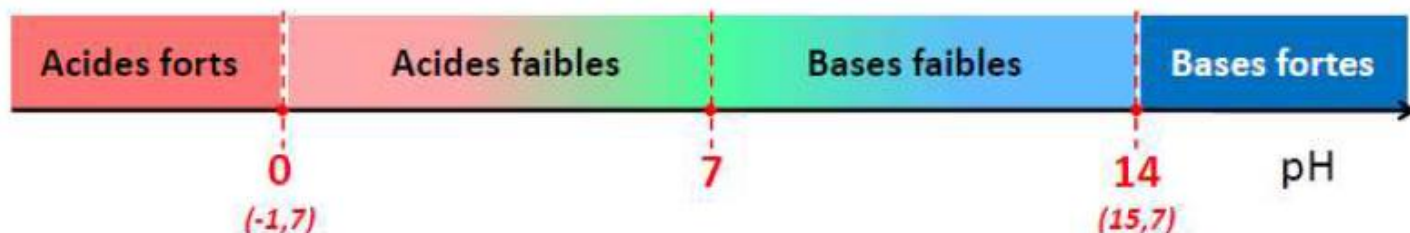


- **pH = pK<sub>a</sub> - 2** : on ne retrouve presque que la forme acide (protonée).
- **pH = pK<sub>a</sub> + 2** : on ne retrouve presque que la forme basique (déprotonée).

Répartition, en fonction du pH, de la proportion acide/base d'un composé ionisable **acide (rouge)** et **basique (bleu)** en solution.



## B – Force d'un acide et d'une base



### 1 – Force d'un acide

On l'apprécie grâce au pKa :

→ **Acide faible** :  $0 < \text{pKa} < 7$ . Plus le pKa est élevé, plus *l'acide* est **faible** est sa base conjuguée est **forte**. Il est **partiellement dissocié** en milieu aqueux.

→ **Acide fort** :  $\text{pKa} < 0$ . Plus le pKa est faible, plus *l'acide* est **fort** est sa base conjuguée est **faible**. Il est **totalement dissocié** en milieu aqueux.

Pour caractériser la **force d'un acide**, on regarde la **stabilité de sa base conjuguée** : plus celle-ci est importante (mésoméries receveuses / effets inductifs attracteurs), plus l'acide est fort. En effet, plus une base conjuguée est stable, plus le relâchement du proton par l'acide est favorisé.

- Les **acide organiques** sont en général des **acides faibles**.
- Les **acides INorganiques** sont en général des **acides forts**.

### 2 – Force d'une base

On l'apprécie grâce au pKa :

→ **Base faible** :  $7 < \text{pKa} < 14$ . Plus le pKa est faible, plus *la base* est **faible** est son acide conjugué est **fort**. Elle est **partiellement protonnée** (le prof utilise ici aussi le terme « dissociée » ...) en milieu aqueux.

→ **Base forte** :  $\text{pKa} > 14$ . Plus le pKa est élevé, plus *la base* est **forte** est son acide conjugué est **faible**. Elle est **totalement protonnée** en milieu aqueux.

Pour caractériser la **force d'une base**, on regarde son **enrichissement en électrons** : plus celui-ci est important (mésoméries donneuses / effets inductifs donneurs), plus la base est forte. En effet, plus une base est enrichie en électrons, plus le recrutement d'un proton par la base est favorisé.

## C – Réactions acido-basiques

On peut les représenter de la manière suivante :  $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$

Deux couples acido-basiques sont mis en jeu :

- $AH/A^-$  défini par  $pK_{a1}$  et jouant le rôle d'acide.

- $BH^+/B$  défini par  $pK_{a2}$  et jouant le rôle de base.

→ Pour que la réaction ait lieu, il faut que le  $pK_a$  du couple jouant le rôle de base soit plus élevé que le  $pK_a$  du couple jouant le rôle d'acide ( $pK_{a2} > pK_{a1}$ ).

→ Pour que la réaction soit quasi-totale, il faut que la différence entre les  $pK_a$  de chaque couple soit d'au moins 3 ( $pK_{a2} - pK_{a1} \geq 3$ ).

Les réactions acido-basiques sont **toutes réversibles**.  
Elles sont sous contrôle thermodynamique (pas de contrôle cinétique).

## III – Nucléophilie & Électrophilie

### A – Définitions

Les réactions hétérolytiques :

La nucléophilie augmente donc vers **le bas et la gauche** du tableau périodique.

Les atomes **les moins électronégatifs** sont **les plus nucléophiles**.

-Sont principalement dues à la polarisation des liaisons.

-Mettent en jeu des **espèces nucléophiles et électrophiles**.

-**Mécanisme** : c'est toujours l'espèce riche en électrons (nucléophile) qui **attaque** l'espèce pauvre en électrons (électrophile).

### → NUCLÉOPHILE :

-Réactif possédant un atome central relativement riche en électrons (à forte densité électronique), attiré par les **charges positives**.

-Peut donner une paire d'électrons à un **électrophile** pour former une liaison.

-**Plus fort** si augmentation du volume de l'ATOME (cause : électrons plus éloignés du noyau, donc moins sous son emprise et plus disponibles pour former une liaison).

-**Plus faible** si augmentation de l'encombrement de la MOLECULE (cause : électrons moins accessibles pour former une liaison).

**Possède :**

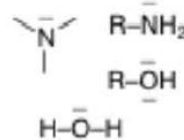
→ une charge formelle

→ un doublet libre / un doublet facilement mobilisable suite un à un mécanisme concerté

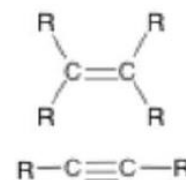
→ une double/triple liaison



CHARGE FORMELLE



DNL



DOUBLE(S)/TRIPLE(S) LIAISON(S)

## → ÉLECTROPHILE :

-Réactif possédant un atome central relativement pauvre en électrons (à faible densité électronique), attiré par les charges **néglatives**.

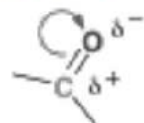
-Peut recevoir une paire d'électrons d'un **nucléophile** pour former une liaison.

### Possède :

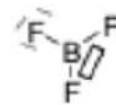
- une charge formelle
- une case (orbitale) susceptible de se libérer suite un à un mécanisme concerté
- une lacune électronique



CHARGE FORMELLE



CASE SUCCEPTIBLE DE SE LIBERER



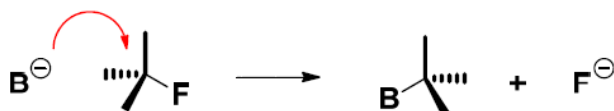
LACUNE ELECTRONIQUE

## B – Ambivalence Nucléophilie / Basicité

Une espèce riche en électrons peut donc avoir *deux comportements* différents :

→ Capter un proton :  $B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$

→ Réagir avec une espèce électrophile :

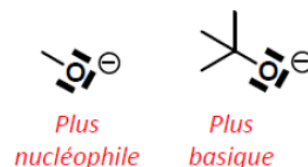


NUCLÉOPHILIE	BASICITÉ
-Ne dépend que de la <u>structure électronique</u> des réactifs (disponibilité des électrons) -Paramètre <b>cinétique</b>	-Ne dépend que de la <u>stabilité</u> des espèces (pKa d'un couple) -Paramètre <b>thermodynamique</b>

C'est l'étude des paramètres stériques/électroniques qui va permettre de déterminer le caractère dominant de la molécule :

### - Encombrement stérique :

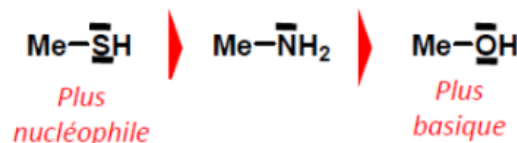
\*\*Plus la molécule est encombrée, *moins* elle est nucléophile et *plus* elle est basique.



### - Taille de l'atome / Électronégativité :

\*\*Plus la molécule est grosse, *plus* elle est nucléophile et *moins* elle est basique.

\*\*Plus la molécule est électronégative, *moins* elle est nucléophile et *plus* elle est basique.



### Dédicaces

Dédi à Lafayette, mon animal paisible, aux lentilles blondes/quinoa/tomates séchées, à Julie dont j'attends toujours la citation, au RCD (dédi d'abruti), à mon Xperia E1, et au manque de place sur cette dernière page.