

## Principes de réactivité, Réactions acido-basiques & Nucléophilie et électrophilie

Coucou, on se retrouve pour un nouveau cours si vous voulez prendre de l'avance, il n'est pas très compliqué vous verrez, profitez bien de la lecture les loulous : ) !

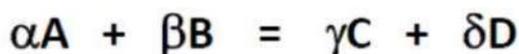
PS : lorsque vous voyez cette police d'écriture, c'est mes précisions, ça n'est pas forcément à apprendre, c'est plus pour votre compréhension, le prof ne le disait pas dans le cours l'année dernière 😊

### A. 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 peut être modifié dans le cas de **réaction** avec une autre molécule.

**REACTION CHIMIQUE** : transition avec une instabilité et une modification de la structure tridimensionnelle.

On la représente généralement sous la forme d'une équation telle que :



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, qui permet de passer des réactifs aux produits, est globalement dirigée par deux grands domaines fondamentaux :

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

### 1) ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES

#### A. 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.

Ce quotient  **$Q_r$**  est le rapport entre les activités des produits et les activités des réactifs.

*On note que les activités sont à la puissance des coefficients stœchiométriques.*

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

Produits (ceux qu'on obtient à la fin de la réaction)

Réactifs (ceux qui sont éliminés au cours de la réaction)

Le  **$a$**  correspond à leur activité

### Mais camcam ? C'est quoi l'activité ?

En fait en fonction de l'état de tes molécules (exemple : gaz, solide) l'activité prendra une forme différente.

Par exemple pour un solide, l'activité est toujours égale à 1, tandis que pour un gaz on considère que l'activité est = à sa quantité de matière  $n$  (en mol), et enfin pour un liquide, cela correspond à sa concentration molaire (mol/L).

La plupart des réactions sont des transformations **thermodynamiques réversibles** (c'est-à-dire qu'elles sont réversibles d'un p.d.v thermodynamique). Si on attend suffisamment longtemps, on atteint un état **d'équilibre**.

On a à ce moment-là : **Qr (quotient de réaction) = K (constante d'équilibre)**.

👉 Il existe également des réactions thermodynamiquement **irréversibles**.

D'un point de vue thermodynamique, cet équilibre est caractérisé par la variation de **l'enthalpie libre standard** ou enthalpie de Gibbs. Pour une réaction donnée, on note :

$$\Delta rG^\circ = - R \times T \times \ln (K)$$

👉 Vous n'aurez pas de calculs à faire avec cette formule vous inquiétez pas 😊

Cette enthalpie libre standard  $\Delta rG^\circ$  exprime la différence d'énergie entre l'état final (produits) et l'état initial (réactifs). Plus  $K$  est grand, plus  $\Delta rG^\circ$  est négatif. Cela signifie que plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'état final est bas en énergie par rapport à l'état initial.

👉 Qu'est-ce que ça veut dire ce charabia ?

On sait que  $K$  est la constante d'équilibre, soit la valeur de  $Q_r$  (le quotient de réaction) lorsque la réaction est à l'équilibre (= la quantité de produit et de réactifs ne change plus).

On sait que  $Q_r = \text{quantité de produits} / \text{quantité de réactifs}$

Donc si  $K$  est grand, cela signifie que  $Q_r$  à l'équilibre est grand, donc que la quantité de produit est supérieure à celle des réactifs.

Dès lors on comprend que la réaction se déroule assez facilement vers la formation des produits puisqu'à l'équilibre on en a beaucoup.

C'est pour ça que  $\Delta rG^\circ$  est négatif, car cela signifie que la réaction se fait spontanément, sans demande d'énergie (donc facilement des réactifs vers les produits), car on se rappelle que l'enthalpie standard va déterminer l'énergie nécessaire à apporter à la réaction.

Une des autres lois de la thermodynamique permet d'exprimer  $\Delta G$  (l'enthalpie libre = c'est clairement ce qui représente la thermodynamique) d'une autre façon :

$$\Delta R G^\circ = \Delta R H^\circ - T \times \Delta R S^\circ$$

- **H** représente le facteur enthalpique (les forces de liaisons)
- **S** le facteur entropique (le désordre)
- **T** la température

C'est H et S qui permettent de déterminer G et ainsi savoir si la réaction est thermodynamiquement favorable ( $G < 0$ ) ou pas ( $G > 0$ )

## B. ASPECTS CINÉTIQUES

Lorsque le système est à l'équilibre ( $Q_r=K$ ), la constante de réaction **K** correspond au **quotient des constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$** .

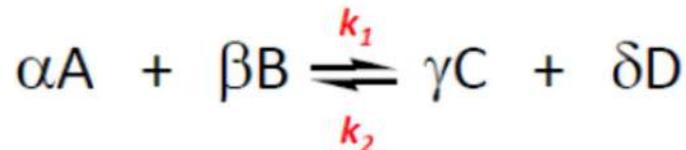
- ↩  $k_1$  : vitesse de formation des produits
- ↩  $k_2$  : vitesse de formation des réactifs

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

La constante de vitesse  $k$  rentre dans la loi de vitesse de la réaction considérée selon :

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

Mémo : Bi = 2 = [A] + [B] / mono = 1 = seulement [A]



→ Plus la constante de vitesse **k est grande**, plus la réaction sera **rapide**.

Toute constante de vitesse  $k$  peut s'exprimer à travers la loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

A	facteur pré-exponentiel ( <i>constante : représente la fréquence des collisions et tient compte des facteurs stériques</i> )
$E_a$	énergie d'activation ( <i>ou énergie de l'état de transition, paramètre très important, permet de déterminer des éléments d'ordre cinétique</i> )
R	constante des gaz parfaits ( <b>8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup></b> )
T	température ( <b>toujours exprimée en °K</b> )

♀ Analysons cette formule (qui vous l'aurez compris ne fera **PAS** office de calculs) : Ici on a un exponentiel  $e^x$ , c'est-à-dire que plus  $x$  sera grand, vu qu'on a un «-», plus  $e^x$  sera petit. La valeur de  $x$  ici est un quotient, si  $E_a > RT$  alors on aura  $E_a/RT > 0$  et un résultat de  $e^x$  petit.

Si par contre  $RT > E_a$ , alors  $E_a/RT < 0$ , donc on aura une annulation des « - » et on obtiendra un  $e^x$  qui sera de plus en plus grand.

Ainsi on comprend bien que plus on va avoir besoin d'énergie pour atteindre l'état de transition (+  $E_a$  est grande), moins la réaction sera rapide car  $k$  sera petit.

De plus on comprend aussi avec  $A$ , que plus les collisions sont fréquentes, plus  $A$  est élevé, et donc plus la réaction sera rapide.

→ Plus  **$E_a$  est élevée**, plus  $k$  est petite et plus la réaction est **lente**.

→ Plus  **$E_a$  est faible**, plus  $k$  est élevée et plus la réaction est **rapide**.

Imaginez que  $E_a$  c'est la pente que vous devez courir, si la pente est faible (vous êtes à plat), vous serez plus rapide que si vous devez monter une pente de 30° en courant. Donc plus le dénivelé est important ( $E_a$ ), moins vous courrez vite (qui correspond à la vitesse de la réaction)

Je parle trop oups mdr

→ Une **augmentation de T** permet d'accélérer la réaction alors qu'une baisse de T conduira à son ralentissement.

Ça se lit dans l'équation, puis c'est logique, vous savez que l'augmentation de la température favorise l'agitation moléculaire → il y aura donc plus de collisions, la réaction va s'accélérer.

→ Une **augmentation de la taille** des molécules ou de **l'encombrement stérique** (diminution de  $A$ ) au niveau du site réactionnel aura tendance à **ralentir** la réaction.

Vos molécules sont plus grandes, plus lourdes, si vous voulez courir avec 12 packs d'eau sur le dos vous serez beaucoup plus lent (je pense pas que ce soit possible d'en porter 12 même), donc ce sera plus difficiles pour vos molécules de s'agiter et de rentrer en collision.

En pratique, lorsqu'on a un système donné, le seul paramètre sur lequel on peut jouer est la **température**, tous les autres étant fixés par le système. On pourra donc baisser ou monter la température pour jouer sur la vitesse de réaction.

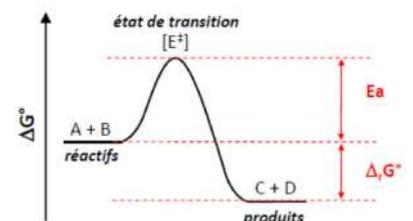
### Tableau récap du love :

Augmentation de la vitesse	Diminution de la vitesse
Augmentation des collisions ( $A \nearrow$ )	Augmentation de la taille des molécules + encombrement stérique ( $A \searrow$ )
Augmentation de la température ( $T \nearrow$ )	Diminution de la température ( $T \searrow$ )
Diminution de $E_a$	Augmentation de $E_a$

## C. PROFILS RÉACTIONNELS

La différence d'énergie entre les **réactifs** et **l'état de transition ( $E_a$ )** aura une influence sur la **cinétique** de la réaction.

La différence d'énergie entre les **réactifs** et les **produits ( $\Delta_r G^\circ$ )** aura une influence sur la **thermodynamique** de la réaction.



### a) État de transition et postulat de Hammond

La **cinétique** de la réaction se traduit donc par l'existence d'une barrière à franchir pour passer des réactifs aux produits. On appelle cette barrière **l'état de transition  $E^\ddagger$**  (maximum d'énergie). Il n'est **NI ISOLABLE, NI CARACTERISABLE** car trop haut en énergie.

La barrière d'énergie microscopique associée vaut  $E_a$  (énergie d'activation).

Attention à ne pas confondre l'état de transition  $E^\ddagger$  et l'énergie d'activation  $E_a$ .  $E^\ddagger$  correspond un à état, pas une valeur d'énergie (ex d'un état: état solide, état liquide). Tandis que  $E_a$  correspond à une valeur d'énergie, un chiffre, l'énergie nécessaire pour arriver à l'état de transition (ex : Energie en Joules J)

La connaissance du niveau énergétique des états de transition est indispensable pour connaître la cinétique de la réaction. On a vu que ces états de peuvent pas être isolés (on peut pas trouver dans la nature de façon stable de molécule sous forme de l'état de transition, justement c'est une transition, on ne reste pas sous cette forme-là). Pourtant, on peut déduire leur structure et donc classer leur stabilité.

En effet, **Hammond** a postulé que :

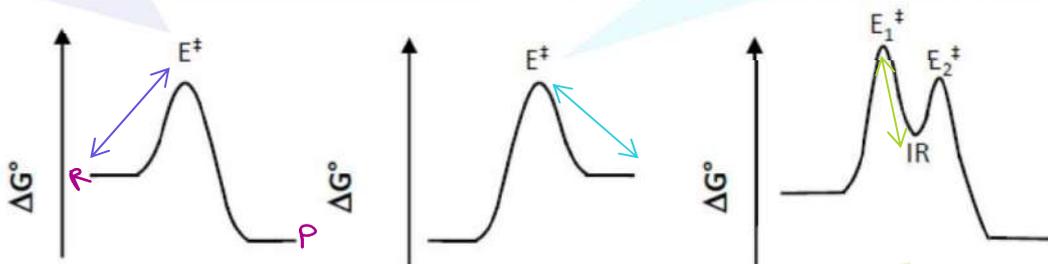
*« La structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie ».*

→ Conséquences du Postulat de Hammond :

#### ➤ Dans une réaction sans intermédiaire réactionnel (IR) :

-  $E^\ddagger$  sera structuralement plus proche des **réactifs** dans le cas d'une réaction **exergonique** (réactifs plus hauts en énergie que les produits et donc plus proches de l'état de transition).

-  $E^\ddagger$  sera structuralement plus proche des **produits** dans le cas d'une réaction **endergonique** (produits plus hauts en énergie que les réactifs et donc plus proches de l'état de transition).



#### ➤ Dans une réaction avec IR :

-  $E^\ddagger$  sera structuralement plus proche des **IR** dans tous les cas (car différence d'énergie toujours plus petite entre  $E^\ddagger$  et IR qu'entre  $E^\ddagger$  et les réactifs ou les produits, que la réaction soit endergonique ou exergonique) (NB : IR = intermédiaire réactionnel, molécule isolable qui se forme comme une étape au cours de la réaction)

Rappel : Coucou la bioch énérg !!!

**Exergonique** : réaction favorable thermodynamiquement, elle n'a pas besoin d'énergie supplémentaire pour se dérouler, elle en libère

**Endergonique** : réaction NON thermodynamiquement favorable, il faut apporter de l'énergie, car la réaction ne se ferait pas spontanément.

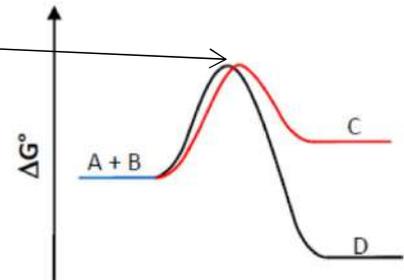
Le tutorat est gratuit, toute reproduction ou vente est interdite

## b) Réactions compétitives

### ❖ Cas 1 :

Voie C endergonique (réactifs plus bas en énergie que les produits) et voie D exergonique (réactifs plus haut en énergie que les produits)

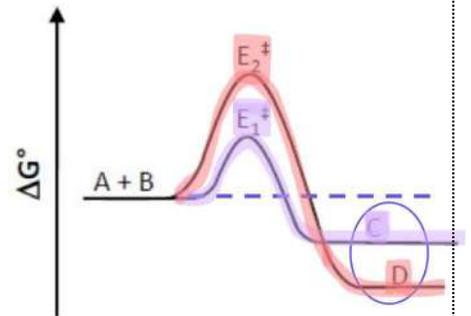
- $E_a$  a le même niveau d'énergie
- $E_a$  est identique
- réactions **cinétiquement** équivalentes
- Le produit C a un niveau d'énergie plus élevé que D
  - $\Delta rG^\circ > 0$  (endergonique) pour  $(A + B \rightarrow C)$  car l'énergie de C est  $>$  à celle de A+B
  - $\Delta rG^\circ < 0$  (exergonique) pour  $(A + B \rightarrow D)$  car l'énergie de D est  $<$  à celle de A+B
- réaction  $(A + B \rightarrow D)$  **thermodynamiquement favorisée**



### ❖ Cas 2 :

Voie C et voie D **exergoniques** avec  $E_a$  différents

- $E_a(C) < E_a(D)$
- voie C **cinétiquement** favorisée
- $\Delta rG^\circ(D) < \Delta rG^\circ(C)$
- voie D **thermodynamiquement** favorisée



On favorise thermodynamiquement la réaction avec le  $\Delta rG^\circ$  le plus négatif car on a un système final plus bas en énergie et donc plus stable.

On favorise cinétiquement la réaction avec l' $E_a$  la plus faible car il faut fournir moins d'énergie pour franchir la barrière qu'est l'état de transition, qui est donc plus rapide à atteindre. Si la différence d'enthalpie libre entre les 2 voies est faible  $\rightarrow$  voie C favorisée.

Si la différence d'énergie d'activation  $E_a$  entre les 2 voies est faible  $\rightarrow$  voie D favorisée.

### ❖ Cas 3 :

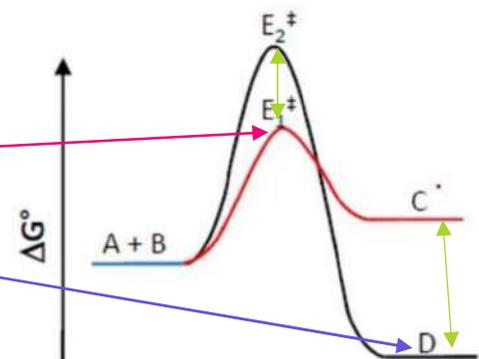
Voie C endergonique et voie D exergonique avec  $E_a$  différents

- $E_a(C) < E_a(D)$
- voie C cinétiquement favorisée
- $\Delta rG^\circ(D) < 0$  et  $\Delta rG^\circ(C) > 0$
- voie D thermodynamiquement favorisée

On peut ici exercer sur le système un réel contrôle de son évolution, en jouant notamment sur la **température** :

↳ Diminution de la température

- diminue l'énergie du système (on a moins d'énergie pour atteindre les états)
- difficile de franchir l'état de transition
- favorise la voie la moins demandeuse en énergie (avec l' $E_a$  la plus faible = voie C)
- contrôle **cinétique** (moins de collisions, car moins d'agitation, la réaction a besoin de + de temps)



↪ Augmentation de la température

- augmente l'énergie du système
- facile de franchir l'état de transition
- favorise la voie aboutissant au produit le plus stable (avec  $\Delta rG^\circ$  le plus négatif = voie D)
- contrôle **thermodynamique** (on a passé l'état de transition facilement grâce à l'augmentation de l'agitation moléculaire, maintenant la seconde étape, on cherche à avoir la plus faible énergie des produit)

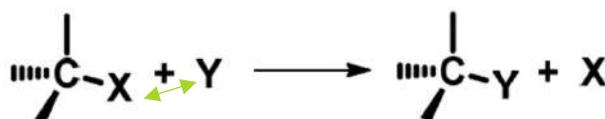
## 2) ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES

Une réaction chimique implique une **rupture de certaines liaisons** et la **formation de nouvelles** (doubles ou simples). On va essayer d'obtenir un arrangement le plus **stable** possible des atomes qui sont présents compte tenu des conditions. On va donc passer d'un état où l'on a des réactifs/substrats à un état où l'on a des produits, et cet état s'obtient par l'intermédiaire de **mécanismes** et potentiellement d'**intermédiaires réactionnels** (IR).

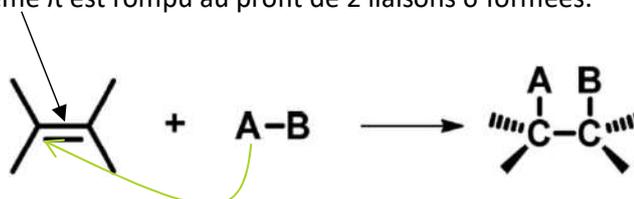
On peut classer les différentes réactions en fonction du type de mécanisme ou du type de réaction.

### A. TYPES DE RÉACTIONS

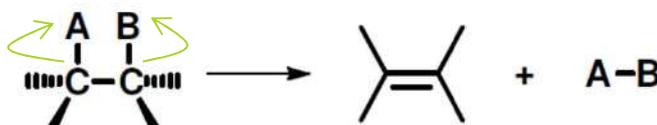
- **Substitution** : un groupement en remplace un autre sans modifier la nature des liaisons.



- **Addition** : un système  $\pi$  est rompu au profit de 2 liaisons  $\sigma$  formées.



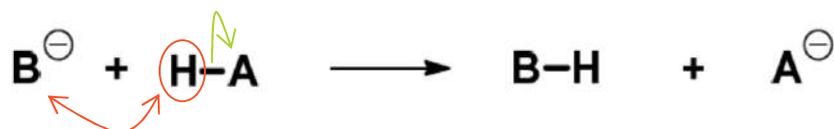
- **Élimination** : deux liaisons  $\sigma$  sont rompues au profit d'un système  $\pi$  formé.



- **Réarrangement** = Transposition : on garde la même formule brute mais on modifie le squelette carboné (change l'agencement et le type de liaison au sein de la molécule).



→ **Acido-basique** : correspond le plus souvent à un échange de proton  $H^+$  (échange prototropique). Un composé basique capte le proton libéré par un composé acide.



→ **Oxydo-réduction** : modification de l'état d'oxydation de certains atomes de la molécule. Elle fait appel à deux couple RedOx.



## B. MÉCANISMES RÉACTIONNELS

On appelle **mécanisme réactionnel** la description complète des mouvements d'électrons qui se produisent lors du passage d'un réactif à un produit. Un mécanisme de réaction décrit dans le détail comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique, incluant les interrogations suivantes :

- Quelles liaisons sont rompues / formées et dans quel ordre ?
- Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels et états de transition ?
- Quelles sont les vitesses relatives de chaque étape élémentaire ?

Il existe deux grands types de rupture de liaison :

→ **Mécanisme homolytique** : chaque espèce recupère son électron, on va passer par des espèces radicalaires.



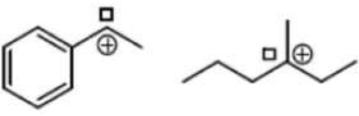
→ **Mécanisme hétérolytique** : une seule espèce recupère les 2 électrons de la liaison, on va passer par des espèces ioniques. C'est le mécanisme le plus courant. On va donc avoir un composé avec un excès d'électrons (chargé négativement avec un DNL) et un autre composé avec un défaut d'électrons (chargé positivement avec une case vacante).



## C. INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

Les mécanismes réactionnels font intervenir des intermédiaires réactionnels. En chimie organique, on en rencontre 3 types. Savoir estimer leur stabilité permet souvent de déterminer (s'il y a potentiellement plusieurs IR) quel chemin réactionnel a la plus forte probabilité d'être emprunté.

On distingue :

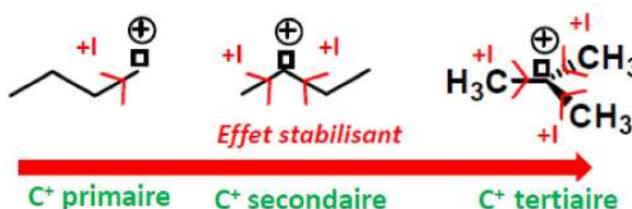
	<b>Les carbocations (C+)</b>	chargés positivement	Ils ont perdu leur électron lors d'une <u>rupture hétérolytique</u>
	<b>Les carbanions (C-)</b>	chargés négativement	Ils ont récupéré les 2 électrons lors d'une <u>rupture hétérolytique</u> .
	<b>Les radicaux</b>	non chargés	Ils ont récupéré leur électron lors d'une <u>rupture homolytique</u> . Leur stabilité correspond à celle des carbocations

Plus l'**intermédiaire réactionnel** est **stable**, plus le chemin réactionnel est **favorisé**. La stabilité des IR peut être déterminée par examen des effets électroniques (mésomères et inductifs).

→ Dans le cas des **carbocations (C+)**, plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl, plus il sera stable. En effet, un groupement alkyl génère des effets **inductifs donneurs** d'électrons et va donc avoir tendance à atténuer la charge positive du carbocation.

Plus on a de groupements alkyl, plus on a d'effets inductifs donneurs et plus on a une forte atténuation de la charge positive.

Ainsi, un carbocation tertiaire va être plus stable qu'un carbocation secondaire lui-même plus stable qu'un carbocation primaire.

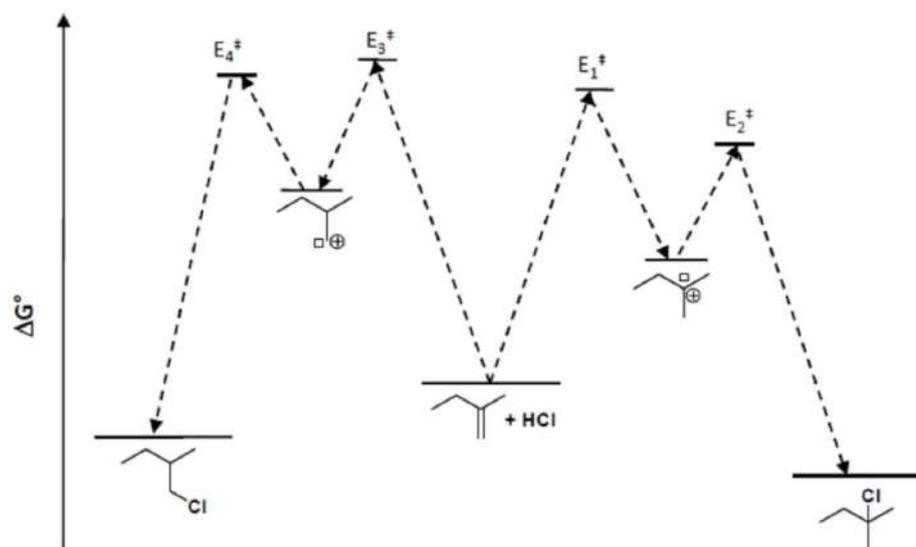


De manière opposée, tout groupement qui va avoir un effet inductif attracteur va déstabiliser le carbocation. En effet, il accroît son déficit en électrons, son caractère électropositif.

→ Dans le cas des **carbanions (C-)**, c'est exactement l'inverse : plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl, plus il sera instable. En effet les groupements alkyl, par leurs effets inductifs donneurs, vont enrichir la charge négative du carbanion et le déstabiliser. Ainsi, un carbanion tertiaire va être moins stable qu'un carbanion secondaire lui-même moins stable qu'un carbanion primaire.

En l'occurrence, tout groupement qui va avoir un effet inductif attracteur va stabiliser le carbanion.

❖ **Exemple d'un mécanisme réactionnel** : addition nucléophile du HCl sur le 2-éthylpropène.



☞ **1<sup>ère</sup> étape** : H<sup>+</sup> s'additionne sur la double liaison et génère 2 IR :

- **1<sup>er</sup> IR** : addition du H sur C1 avec formation du C<sup>+</sup> en 2<sup>ème</sup> position
  - C<sup>+</sup> tertiaire plus stable (niveau d'énergie plus faible)
  - $E_1^\ddagger$  et  $E_2^\ddagger$  plus bas en énergie ( $E_a$  plus faibles)
  - voie favorisée
- **2<sup>ème</sup> IR** : addition du H sur C2 avec formation du C<sup>+</sup> en 1<sup>ère</sup> position
  - C<sup>+</sup> primaire moins stable (niveau d'énergie plus élevé)
  - $E_3^\ddagger$  et  $E_4^\ddagger$  plus hauts en énergie ( $E_a$  plus élevées)
  - voie défavorisée

☞ **2<sup>ème</sup> étape** : formation des produits finaux.

C'est donc bien la connaissance des IR qui a permis de comprendre quelle voie va être favorisée plutôt que l'autre.

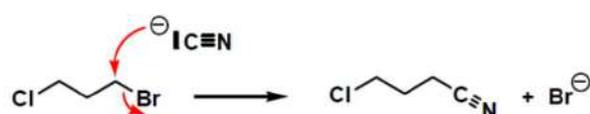
## D. SÉLECTIVITÉS

Nous allons maintenant aborder la notion de sélectivité.

En effet, on a vu que pour un même mécanisme réactionnel, on peut observer des produits différents. Cette notion est liée à la possibilité qu'a un système chimique d'emprunter un chemin réactionnel particulier, ce qui est souvent dépendant de la **stabilité relative des IR**.

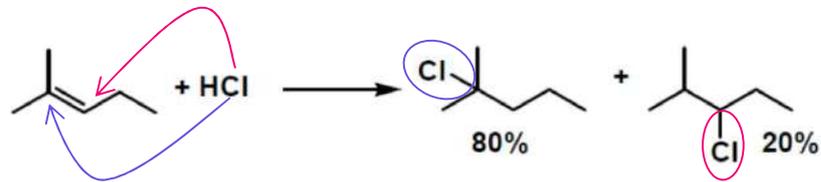
Une réaction peut être :

- **Chimiosélective** : ne modifie **qu'une fonction** de la molécule sur toutes celles pouvant réagir  
*Exemple* : le groupement nitrile CN<sup>-</sup> va régir préférentiellement avec le Br plutôt qu'avec le Cl.

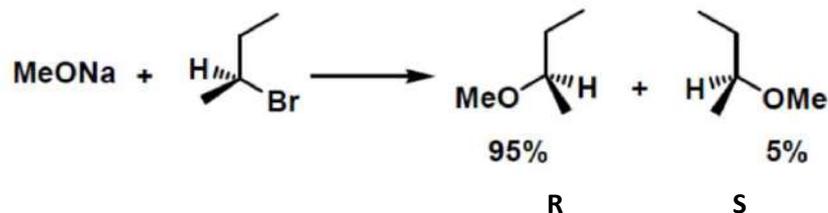


- **Régiosélective** : conduit à des **isomères de positions** (on se rappelle, ce sont des molécules qui ont la même formule brute, la même fonction, le même squelette carboné mais la position de la fonction est différente entre les 2 isomères) dans des proportions différentes (jusqu'à 100% de sélectivité).

Exemple : addition du HCl sur le 2-éthylpropène où le Cl s'ajoute à des endroits différents de la molécule



- **Stéréosélective** : conduit à des **stéréoisomères** (molécules qui diffèrent par la position des atomes dans l'espace) dans des proportions différentes (jusqu'à 100% de sélectivité).  
La plupart des **sélectivités** seront donc observées sous **contrôle cinétique** et l'on pourra donc, en faisant varier la température, jouer sur la sélectivité de la réaction. On en termine avec les notions de réactivité de base.



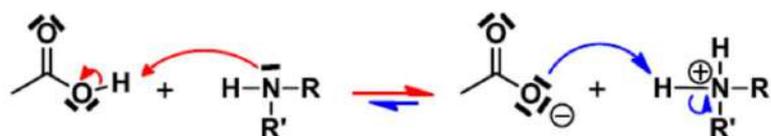
Allez les loulous, prenez un petit break, on y est presque, vous êtes les + forts et on repart, vous serez fier d'avoir terminé ce cours <3

## B. Réactions acido-basiques

On distingue 2 types d'acido-basicité :

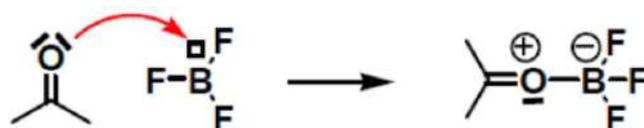
☞ **Selon Brönsted** : correspond à un **échange de protons H+** entre deux molécules. ++++

Exemple : transfert de H+ entre un acide carboxylique à une amine.



☞ **Selon Lewis** : correspond à une liaison de coordination résultant d'une **interaction charge-charge** entre un **doublet non-liant** et une **orbitale vacante**. ++++

Exemple : liaison de coordination entre le DNL de l'oxygène et l'orbitale vacante du BF<sub>3</sub>.



## 1) ÉQUILIBRE ACIDO-BASIQUE SELON BRÖNSTED

### A. DÉFINITIONS

♥ **Acide** : espèce capable de céder un proton à une autre espèce susceptible de la récupérer.

On peut écrire :  $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$

Quand on met un acide en solution dans l'eau, on peut écrire l'équilibre suivant :



L'acide (AH) va libérer un  $\text{H}^+$  qui va interagir avec l'eau pour former la base conjuguée de l'acide et un ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (proton hydraté).

La **constante d'équilibre  $K_a$** , aussi appelée constante d'acidité, s'écrit : 
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Pour toute solution aqueuse, on définit le pH de la manière suivante : 
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On peut exprimer la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  sous la forme : 
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

Ainsi : 
$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

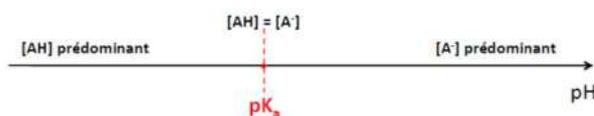
Soit : 
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Quand  $[\text{A}^-] \text{ (base conjuguée)} = [\text{AH}] \text{ (acide)}$ , on a  $\log 1 = 0$  et  $\text{pH} = \text{p}K_a$ .

**! Le pKa correspond donc au pH à la demi-équivalence !**

### B. PKA

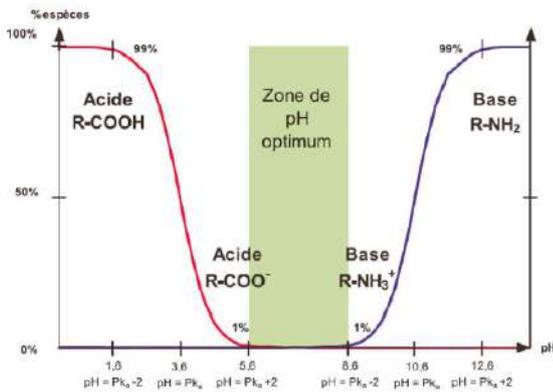
Le pKa définit une frontière entre les domaines d'existence préférentiels de deux espèces (l'acide et sa base conjuguée). Ainsi, on peut définir un diagramme de prédominance des espèces :



Conséquences de ce diagramme :

- $\text{pH} = \text{p}K_a$  : autant d'acide que de base
- $\text{pH} < \text{p}K_a$  : plus d'acide que de base
- $\text{pH} > \text{p}K_a$  : plus de base que d'acide

On a maintenant la répartition en fonction du pH de la proportion acide / base conjuguée.



Pour un composé, on considère généralement que lorsque :

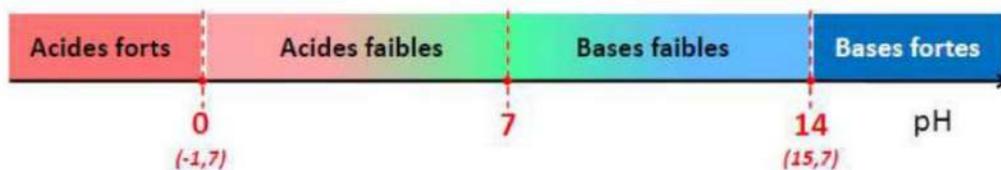
- $\text{pH} = \text{pKa} - 2$  : on ne retrouve presque que la forme acide.
- $\text{pH} = \text{pKa} + 2$  : on ne retrouve presque que la forme basique.

## 2) FORCE D'UN ACIDE ET D'UNE BASE

De manière générale, les **acides inorganiques** sont des acides plutôt **forts** alors que les acides organiques sont des acides plutôt faibles. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'il existe des acides inorganiques faibles et des acides organiques forts.

Valeurs de pKa très importantes :  
 → pKa (**acides carboxyliques**) = [4-6]  
 → pKa (**amines**) = 9

Acide fort	Acide faible	Base faible	Base forte
totalément dissocié dans l'eau	<u>partiellement</u> dissocié dans l'eau	<u>partiellement</u> dissociée dans l'eau	totalément dissociée dans l'eau
$\text{pKa} < 0$	$0 < \text{pKa} < 7$	$7 < \text{pKa} < 14$	$\text{pKa} > 14$



La force d'un acide se mesure par son pKa :

- Plus le pKa d'un couple est **faible**, plus **l'acide est fort** et sa base conjuguée est faible
- Plus le pKa d'un couple est **élevé**, plus **l'acide est faible** et sa base conjuguée est forte

↪ Au sens de Brönsted :

ACIDE	BASE
<p>🔗 composé capable de <b>libérer</b> des protons</p> <p>On caractérise la force d'un acide en étudiant la <b>stabilité de sa base conjuguée</b>.</p> <p>En effet :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ plus la base conjuguée est <b>stable</b> (La stabilité de la base conjuguée est contrôlée par des <b>effets électroniques</b> (<i>inductifs et/ou mésomères</i>))</li> <li>→ plus le <b>relâchement d'un proton</b> par l'acide est favorisé</li> <li>→ plus l'acide est <b>fort</b>.</li> </ul>	<p>🔗 composé capable <b>d'accepter</b> des protons</p> <p>On caractérise la force d'une base en étudiant <b>l'enrichissement en électrons</b> de la base elle-même.</p> <p>En effet :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ plus la base est <b>enrichie en électrons</b> (L'enrichissement en électrons de la base conjuguée est également contrôlé par des effets électroniques (<i>inductifs et/ou mésomères</i>). )</li> <li>→ plus le <b>recrutement d'un proton</b> par la base est favorisé</li> <li>→ plus la base est <b>forte</b>.</li> </ul>
$AH \rightleftharpoons A^- + H^+$	$B  + H^+ \rightleftharpoons BH$

🔗 Potite explication de cam :

Pour les **acides**, si vous avez un effet inductifs attracteurs d'électrons dans la molécule, par exemple vous avez un O (atome +++ électronégatif) lié à un H, cet O va tirer sur les électrons de l'H, ce qui va avoir comme conséquence parfois de rompre la liaison et de libérer le H<sup>+</sup> car l'O aura tiré tellement fort qu'il aura volé l'électron de l'H. C'est donc dans ces conditions qu'on peut qualifier un acide de fort. En parallèle, si on imagine que l'H<sup>+</sup> s'en va et qu'on observe un effet mésomère, il y a là une stabilisation de la base conjuguée, l'acide est donc aussi fort.

Par contre, pour une **base**, si celle-ci possède une grande charge électronégative par effet I+ par exemple, ou qu'elle présente une double liaison (enrichissement électronique), la zone riche en électrons pourra partager un des ses électrons supplémentaires avec un proton H<sup>+</sup>, faisant d'elle une base forte. 😊

### 3) RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

Dans une réaction acido-basique, 2 couples acido-basiques sont mis en jeu :

- **AH / A<sup>-</sup>** défini par pKa1
- **BH<sup>+</sup> / B** défini par pKa2

On met l'acide avant la base

L'acide du couple 1 va réagir avec la base du couple 2 pour donner la base conjuguée de l'acide du couple 1 et l'acide conjugué de la base du couple 2. Cet équilibre se note :



Notons deux propriétés :

- ♥ Pour que la réaction soit réalisable, il faut que pKa du couple jouant le rôle de base soit plus élevé que le pKa du couple jouant le rôle d'acide. Il faut donc  $pK_a 2 > pK_a 1$  pour que la réaction ait lieu.
- ♥ Pour que la réaction soit quasi-totale (largement déplacée vers les produits), il faut que la différence de pKa entre les 2 couples soit d'au moins 3 unités. Il faut donc  $pK_a 2 - pK_a 1 \geq 3$  pour une réaction quasi-totale.

Cependant, ces réactions restent **renversables** et sont donc sous contrôle **thermodynamique** (pas de contrôle cinétique).

→ On retiendra que lorsqu'un **acide carboxylique (-COOH)** est présent dans une réaction acido-basique, il jouera **toujours le rôle de l'acide**.

Pour estimer la faisabilité d'une réaction acido-basique, il sera donc nécessaire de :

- ✓ Savoir estimer la force relative des acides et des bases
- ✓ Connaître les pKa des acides et des bases les plus courants

## C. Nucléophilie et Électrophilie

Lors des réactions **hétérolytiques**, (un atome récupère les 2 électrons, on obtient alors des espèces ioniques) liées à la polarisation des liaisons, on a la formation de deux espèces ioniques (une chargée positivement et l'autre chargée négativement). Une caractéristique fondamentale des réactions hétérolytiques est que l'on a toujours un mouvement d'électrons des sites riches en électrons (nucléophiles) vers les sites pauvres en électrons (électrophiles).

### 1) DÉFINITIONS

#### A. NUCLÉOPHILIE

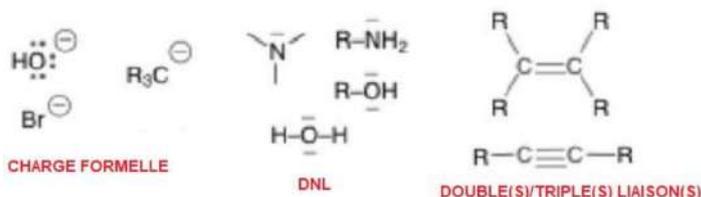
- ♥ **Nucléophile** : réactif possédant un **atome central** relativement riche en électrons (à forte densité électronique) pouvant former une liaison en donnant une paire d'électrons à un atome électroniquement pauvre (électrophile).

Un nucléophile possède les électrons nécessaires à la formation d'une liaison, sous la forme :

- D'un doublet libre
- D'un doublet facilement mobilisable au cours d'un mécanisme

On observe différents types de nucléophiles :

- Espèces chargées **négalement** (*anions, carbanions*)
- Espèces neutres possédant un ou plusieurs **DNL**
- Espèces neutres possédant des **doublets ou triples liaisons**



☞ Une espèce nucléophile va avoir en fait une grande densité électronique, il veut trouver des nucléons (*nucléo (nucléons)-phile (aimer)*) pour équilibrer cette surcharge négative (les nucléons sont les protons et les neutrons du noyaux, donc ils ne sont pas chargés négativement). Ainsi il va chercher à aller donner une partie de sa densité électronique pour apaiser ce surplus.

Plus le doublet d'électrons est disponible, plus le site est nucléophile.

- ✓ Ainsi, plus les atomes sont **volumineux**, plus ils sont nucléophiles (en effet, leurs électrons sont plus loin du noyaux, les forces d'attractions du noyau sont alors + faibles, ces électrons + diffus vont alors être plus facilement mobilisable pour former des liaisons).
- ✗ De plus, la nucléophilie est sensible à **l'encombrement** : plus une molécule est encombrée, moins elle est nucléophile. Logique, l'encombrement va rendre moins disponibles les électrons, imaginez que dans votre chambre vous avez des billes par terre (les électrons), votre chambre est giga encombrée (c'est mal rangé oh lala) vous allez galérer à accéder aux billes, bah là c'est pareil 😊

La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique (contrairement à l'électronégativité).

Periodic Table of the Elements

## B. ÉLECTROPHILIE

- ♥ **Électrophile** : réactif possédant un **atome central** relativement pauvre en électrons (à faible densité électronique) pouvant former une liaison en **acceptant** une paire d'électrons provenant d'un atome électroniquement riche (nucléophile).

Un électrophile dispose :

→ D'une case vide (lacune électronique)

→ D'une case susceptible de se libérer au cours d'un mécanisme

On observe différents types d'électrophiles :

- Espèces chargées **positivement** (cations, carbocations)
- Espèces neutres possédant une **lacune électronique**
- Espèces neutres **pouvant libérer** une **lacune électronique** (acides de Lewis)



## 2) AMBIVALENCE NUCLÉOPHILIE / BASICITÉ

Une espèce riche en électrons va avoir la possibilité de se comporter de 2 façon différentes :

BASE	NUCLEOPHILE
Capter un proton	Réagir avec un site déficitaire en électrons
$B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$	

La **nucléophilie** correspond à la disponibilité des doublets électroniques.

C'est une grandeur qui ne dépend que de la structure électronique des réactifs et qui est donc purement **cinétique**.

En revanche, la **basicité** au sens de Brönsted est une grandeur liée uniquement au pKa d'un couple et à la stabilité des espèces. C'est donc un paramètre lié à un équilibre **thermodynamique**.

→ *Il y aura potentiellement, dans les réactions, une compétition entre ces 2 caractères et il faudra contrôler ou identifier quelle est la dominante entre le caractère basique et nucléophile.*

L'étude des paramètres stériques et/ou électroniques permet généralement d'identifier ce caractère dominant :

### ➤ L'encombrement stérique :

Plus une espèce va être **encombrée** stériquement, plus elle va perdre son caractère nucléophile au profit de son caractère **basique**. À charge équivalente, une molécule **moins encombrée** réagira plus vite, et donc aura un caractère plus **nucléophile**.

### ➤ La taille de l'atome et l'électronégativité :

Plus le **nuage électronégatif est gros** (plus l'atome est volumineux), plus il va augmenter la disponibilité du doublet, plus l'atome est **nucléophile** et moins il est basique.

Plus l'atome porteur est **électronégatif**, moins il est nucléophile et plus il est **basique** (et oui, l'électronégativité évolue en sens inverse à la nucléophilie)

Petit tableau récap qui fait zizir' pour pas s'emmêler les pinceaux :

BASE	NUCLEOPHILE
Thermodynamique ( $\Delta rG$ )	Cinétique ( $E_a$ )
Encombrement stérique + électronégatif	Volumineux
Diminuer la température	Augmenter la température

♥ Imprimez pas la page suivante, pensez à la planète svp <3

Les dédis (enfinnn ça fait +1 semaine que je suis sur cette fiche les gars)

Dédis à mon parrain dydou et à paupau les plus beaux et les plus gentils

Dédis à Alex et Colin, des vieux de qualité

Dédis à mes fillots, vous êtes des bêtes, vous allez tout déchirer, en plus vous avez la mascotte de la victoire #bob

Dédis à Othmane, mais pas dédis aux rats lol

Dédis à Anis et à ma carte ronéo (enfin ptdr)

Dédis à Clara et Ilona, mes kinés préférées

Dédis à Nath et à sa lavande, aussi à Noé et son ballon rouge

Dédis à Charlotte, Carla et Victor qui ont perdu leur voix avec moi

Pas dédis au séminaire de rentrée lol #lessériescestmal

Dédis à Lila (ancienne tut de philo) une personne formidable vraiment, trop belle rencontre

Dédis à vous les P1, parce que vous méritez votre place en P2, ne vous comparez pas, avancez à votre rythme, pensez à votre rêve, faites ça pour vous, pour votre avenir, appréciez vos cours, soyez curieux, dormez bien, et hésitez pas à poster des questions sur le forum.

Le tutorat vous embrasse et vous envoie plein de force et de courage !

Bonne chance pour l'EB les zouzous

