



# Principes de réactivité. Acide Base. Nucléophilies et Électrophilies

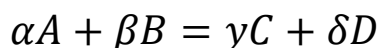
Ce cours c'est BEAUCOUP de théorie et c'est peut-être la partie avec le moins de compréhension. Néanmoins il est super important car il fait le lien avec les autres cours de réactivité. Dans ce cours vous allez donc acquérir les bases théoriques que vous allez réexploiter pour comprendre les autres cours de réactivité !

## I. La réactivité en Chimie Organique

Pour rappel, une molécule c'est une structure qui correspond à un agencement spatial bien défini des atomes qui la composent. Cependant, cet agencement n'est pas immuable et il est possible de le modifier. Cette modification est possible via une **réaction chimique**.

**Réaction chimique** : \* modification de l'agencement spatial des atomes des molécules par une grande instabilité ou un choc avec une autre molécule.

La manière la plus simple de représenter une réaction chimique et de l'écrire sous forme d'équation (et ça vous l'avez vu au moins une fois durant vos années de collège ou lycée) :



Où **A** et **B** sont les réactifs

**C** et **D** sont les produits

$\alpha, \beta, \gamma$  et  $\delta$  sont les coefficients stœchiométriques.

Exemple d'équation :  $1 \text{ NaOH} + 1 \text{ HCl} = 1 \text{ NaCl} + 1 \text{ H}_2\text{O}$  Il faut aussi penser que quand le coefficient stœchiométrique est égal à 1 on n'est pas obligé de le noter.

Ainsi l'évolution de ce système, c'est-à-dire la manière dont on passe des réactifs au produit, est régit par deux principes fondamentaux :

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

Donc dans chaque réaction il faudra impérativement prendre en compte ces deux paramètres.

### A. ASPECT THERMODYNAMIQUE

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, tel que :

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

Qu'est-ce que « l'activité » ?

L'activité c'est la quantité de matière qui va réellement réagir dans votre solution (définition de pharma à **ne pas apprendre** c'est juste pour comprendre). En fonction de l'état dans lequel se trouve votre réactif l'activité peut évoluer :

- Solide elle vaudra 1
- Liquide elle sera égale à la concentration
- Gazeux elle sera égale à la pression partielle

La plupart des réactions sont des **transformations thermodynamiquement réversibles +++**. De plus si on attend un temps plus ou moins long on pourra atteindre **l'état d'équilibre où  $Q_r=K$**  (avec K la constante d'équilibre). Tout cela est très théorique, pour revenir à des choses plus expérimentales, on va voir que cet équilibre est caractérisé par la variation de l'enthalpie libre standard  $\Delta_R G^\circ$  (ou enthalpie de Gibbs) pour cette réaction :

$\Delta_R G^\circ$  : enthalpie libre standard  
 R : constante des gaz parfaits  
 T : température en Kelvin  
 K : constante d'équilibre

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

A température constante, R et T sont des constantes, et  $\Delta_R G^\circ$  ne dépend que de K.

- **Le  $\Delta_R G^\circ$  correspond donc à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final de la réaction**

Si votre K est très grand alors  $\Delta_R G^\circ$  sera très négatif ce qui signifie que l'état final sera plus bas en énergie que l'état initial

- La réaction est donc **thermodynamiquement favorable** car la nature va se diriger vers des produits qui sont faibles en énergie

On peut également calculer notre **enthalpie libre standard** avec une autre formule en prenant en compte **l'enthalpie H (qui sont les forces de liaison)** mais aussi **l'entropie S (désordre)**. Plus on va vers un système ordonné, moins il y a de désordre donc plus on diminue l'entropie.

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \times \Delta_R S^\circ$$

Moment Récap :

**La thermodynamie permet d'étudier les variations d'énergie du système (ici la réaction chimique)**

La plupart des réactions sont des **transformations thermodynamiquement réversibles +++** (ça signifie qu'on peut aller des réactifs vers les produits mais aussi des produits vers les réactifs)

Pour les réactions on va surtout étudier **le  $\Delta_R G^\circ$**  selon différentes formules :

**$\Delta_R G^\circ = -RT \times \ln(K)$**  où pour trouver K on calcule  $Q_r$  car à l'équilibre  $Q_r = K$

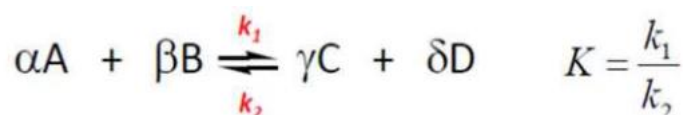
$$Q_r = \frac{a_{(C)}^\gamma \times a_{(D)}^\delta}{a_{(A)}^\alpha \times a_{(B)}^\beta}$$

L'autre formule est  **$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \times \Delta_R S^\circ$**

**Plus  $\Delta_R G^\circ$  est négatif plus la réaction sera favorable**

## B. CINÉTIQUE

Si on repart sur notre équation de réaction du début on peut étudier le **paramètre cinétique** de la réaction. Il faut savoir que pour chaque équilibre il y aura **deux constantes de vitesse k1 et k2**. Ainsi, avec ces **deux constantes** on peut déterminer la **constante d'équilibre du système K** correspond au **quotient des constantes de vitesses k1 et k2**.



A quoi correspondent k1 et k2 ?

- k1 : constante qui influence la vitesse de **formation des produits**
- k2 : constante qui influence la vitesse de **formation des réactifs**

Cette constante de vitesse k va intervenir pour le calcul de la loi de vitesse de la réaction tel que :

- ✓ **v=k[A][B]** : pour une réaction **BI-moléculaire (d'ordre 2)** → la vitesse **dépend de la concentration des 2 réactifs**.
- ✓ **v=k[A]** : pour une réaction **MONO-moléculaire (d'ordre 1)** → la vitesse **dépend de la concentration d'1 seul** des 2 réactifs

Ainsi plus k est grand plus la réaction sera rapide. On voit que k apparaît donc dans la loi de vitesse il faut donc être capable de le calculer. Pour cela on va utiliser la loi d'Arrhenius

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

|    |   |
|----|---|
| A  | facteur pré exponentiel (constante qui dépend de la fréquence de collision et du facteur stérique)                |
| Ea | énergie d'activation (l'énergie qu'il faut apporter au système pour atteindre l'état de transition, vu plus loin) |
| R  | constante des gaz parfaits ( <b>8,314 J.mol.K-1</b> )   |
| T  | température en Kelvin ( $T(K^\circ) = T(C^\circ) + 273,15$ )  |

On va s'intéresser aux variations de k en fonction des différents facteurs de cette loi

- **Plus Ea est élevée, plus k est petit** ce qui a pour conséquence de rendre la **réaction plus lente**. Ea est propre à une réaction donnée. **Pour une réaction donnée, Ea ne change pas !**  
Il faudra apporter plus d'énergie pour atteindre l'état de transition, qui dit plus d'énergie dit plus d'efforts. Quand on fait un effort plus important on est généralement plus lent. Ex : tu dois courir 10m normalement / on rajoute une difficulté : tu dois courir 10m avec un sac de 20kg sur le dos = tu seras forcément plus lent.
- Le seul paramètre que l'on peut modifier dans cette équation c'est **la température**. **Une augmentation de T permettra d'accélérer** la réaction (car on augmente l'agitation)

thermique et donc le mouvement des molécules qui rentrent plus facilement en collision ce qui favorise la réaction) à l'inverse **une baisse de T conduit à son ralentissement**.

- Enfin, une augmentation de **la taille des molécules** qu'on nomme aussi **encombrement stérique** (qui correspond au **facteur A**) aura tendance à **ralentir la réaction** et donc de faire **diminuer la valeur de k**.

Plus les molécules sont grosses, plus elles possèdent une masse élevée et donc leur déplacement prend plus de temps et ça a pour conséquences globales de ralentir la réaction. De plus si elles sont très encombrées, il se peut que le site réactionnel ne soit pas facilement exposé lors des collisions, ainsi on aura moins de chance de le rencontrer et cette baisse de probabilité se traduit par un ralentissement.

Moment Récap :

**La cinétique permet d'étudier la vitesse de la réaction chimique. Il y a deux moyens de calculer cette vitesse :**

**$v=k[A][B]$  : pour une réaction BI-moléculaire OU  $v=k[A]$  : pour une réaction MONO-moléculaire**

Comment calculer K ? Soit avec  $k_1$  et  $k_2$  :  $\alpha A + \beta B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \gamma C + \delta D \quad K = \frac{k_1}{k_2}$

Soit avec **la loi d'Arrhenius** :  $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$

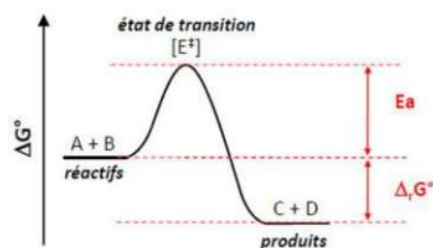
Plus  $E_a$  est élevée, plus  $k$  est petit plus la réaction est lente.

Plus T est grand plus la réaction est rapide

Plus l'encombrement stérique ( $A$ ) est grand plus la réaction est lente

## C. PROFILS RÉACTIONNELS

Si on regarde une réaction d'un point de vue énergétique on aura ce genre de profil :



Qu'est-ce qu'il signifie ? Tout simplement que pour passer des réactifs aux produits il va falloir apporter **une certaine quantité d'énergie pour atteindre l'état de transition  $E^\ddagger$** . Cette énergie apportée **dépend du paramètre cinétique  $E_a$** . La cinétique de la réaction c'est donc une **barrière énergétique** à franchir pour obtenir les produits. Cette fameuse barrière va nous permettre d'atteindre l'état de transition  $E^\ddagger$  **qui n'est ni isolable ni caractérisable** car beaucoup **trop haut en énergie** donc instable. La barrière d'énergie microscopique associée vaut  $E_a$  (l'énergie d'activation)

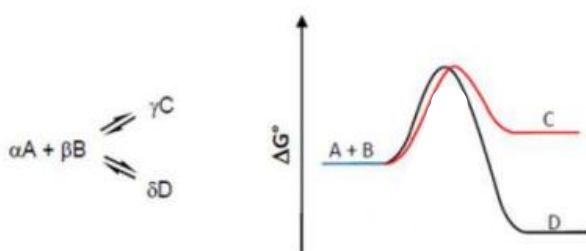
**État de Transition  $E^\ddagger$  : barrière à franchir pour passer aux produits, il n'est ni isolable, ni caractérisable.**

- La différence d'énergie **entre réactif et état de transition  $E_a$**  aura une influence sur la **cinétique** de la réaction
- Tandis que, la différence d'énergie **entre réactifs et produits  $\Delta R G^\circ$**  aura une influence sur la **thermodynamique** de la réaction.

### **L'énergie d'activation $E_a$ : différence entre les réactifs et l'état de transition $E^\ddagger$ .**

Nos deux composants pour observer l'évolution d'une réaction chimique sont donc  **$E_a$**  et  **$\Delta R G^\circ$** . Pour faire une analyse de la réaction on peut étudier plusieurs cas.

#### Cas n°1 :

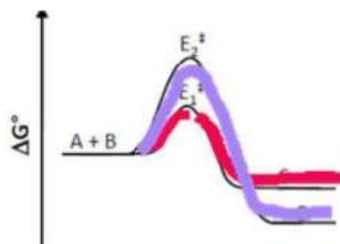


Dans une réaction un peu plus simple avec 2 réactifs qui vont réagir entre eux pour donner un produit. Par exemple : le produit C ou D

Si on a la **même énergie d'activation  $E_a$**  (on remarque que l'état de transition est au même niveau pour les 2 voies). Entre la voie  $A+B \rightarrow C$  et  $A+B \rightarrow D$  on a le **même état de transition**, ainsi, la voie est identique au départ pour les deux réactions. **La cinétique de la réaction est identique dans les deux voies !**

En revanche, dans la voie qui conduit au **produit C** on constate que **l'énergie du produit** est **supérieure** à l'énergie des réactifs, tandis que le **produit D** son énergie **est inférieure** aux réactifs. Il faut savoir que si  **$\Delta R G^\circ > 0$**  la réaction est **endergonique** (consomme de l'énergie), à l'inverse  **$\Delta R G^\circ < 0$**  la réaction est **exergonique** (libère de l'énergie). Le but c'est de produire le produit **le plus stable** possible, avec le **moins d'énergie possible**, donc on va produire préférentielle **le produit D**.

**Comme les  $E_a$  sont égales on dit que la formation de D est thermodynamiquement favorisée.**

Cas n°2

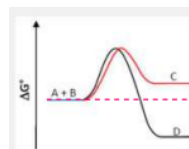
On observe ici que les  $E_a$  sont différentes ce qui a pour impact de créer des états de transition différents tel que  $E_{\ddagger 2} < E_{\ddagger 1}$ .

$E_2$  étant supérieur à  $E_1$  la voie conduisant à C est **cinétiquement favorisé**. D'un point de vue cinétique on va donc **préférentiellement** vers la **synthèse de C** par rapport à celle de D. En revanche, on remarque  **$\Delta R G^\circ$  de D est inférieur** à celui de C. Donc **D est thermodynamiquement favorisé** par rapport à la synthèse de C. Comment faire pour trancher ?

Dans cette situation, les **deux voies sont exergoniques car les  $\Delta R G^\circ$  sont tous deux négatifs**. Ainsi, la différence d'enthalpie entre C et D est **faible** et que ces deux voies de synthèse sont exergoniques on va **préférentiellement s'orienter vers la synthèse de C** car elle est **exergonique + favorisée cinétiquement !**

Comment sait-on si le  $\Delta R G^\circ$  est négatif ? Simplement vous regardez si l'énergie des produits est inférieure ou supérieure à celle des réactifs.

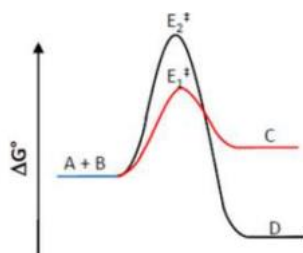
⚡ Si l'énergie est inférieure : exergonique (D)



⚡ Si l'énergie est supérieure : endergonique (C)

La voie qui conduit vers C est donc plus **réactive**.

Qu'est-ce que ça veut dire ? Si on a l'énergie des produits C et D qui est assez similaire, on va alors comparer les deux voies plus tôt, au niveau de l'état de transition, si les états de transitions ont des énergies différentes, alors on choisira celle avec l' $E_a$  la plus faible, c'est la raison pour laquelle dans ce cas-là on favoriserait la voie C qui est cinétiquement favorisée (de par son  $E_a$  inférieure à celle de la voie D)

Cas n°3 :

C'est un peu le bazar car dans ce cas tous les paramètres sont différents :

| Voies           | C   | D   |
|-----------------|---|---|
| Thermodynamique | $\Delta R G^{\circ} > 0 \rightarrow$ défavorisé | $\Delta R G^{\circ} < 0 \rightarrow$ favorisé |
| Cinétique       | $E_{a1} < E_{a2} \rightarrow$ favorisé          | $E_{a1} > E_{a2} \rightarrow$ favorisé        |

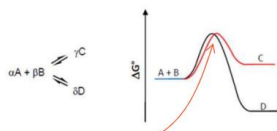
Là on s'intéresse d'abord au paramètre **thermodynamique**. Comme  $\Delta R G^{\circ}(C)$  est **positif** il faut apporter davantage d'énergie pour arriver à C par rapport à D. Il est donc plus facile d'aller vers D que vers C. **La voie D est donc favorisé par rapport à celle de C**. Si on veut encore plus favoriser la voie D, il suffit **d'augmenter la température**, on va diminuer le rapport K (Cf. la loi d'Arrhenius) et donc plus facilement (et plus rapidement, et oui c'est un contrôle cinétique !) franchir la barrière d'activation.

En effet, il est possible d'exercer un contrôle l'évolution de la réaction en jouant sur la température :

- ❖ Augmentation de température  $\rightarrow E_{\ddagger 2}$  sera plus facilement franchi pour aller vers le produit D qui est le plus stable (car moins élevé en énergie)
- ❖ Baisse de température  $\rightarrow$  favorise la voie la moins demandeuse en énergie (d'activation  $E_a$ ), donc ici la voie C

(Gros )Moment Récap :

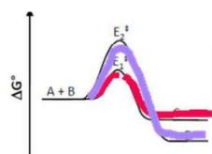
Il y a plusieurs cas possible :



Cas n°1 :

favorisé **thermodynamiquement**

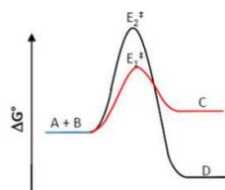
Ea identiques du coup on regarde le  $\Delta R G^{\circ}$  le plus faible (D) donc voie



Cas n°2 :

voie C favorisé **cinétiquement**

Ea différentes +  $\Delta R G^{\circ}$  quasi identique on prend la voie avec le plus petit Ea donc



Cas n°3 :

Tout est différent. On regarde la voie favorisée **thermodynamiquement**

## D. POSTULAT DE HAMMOND

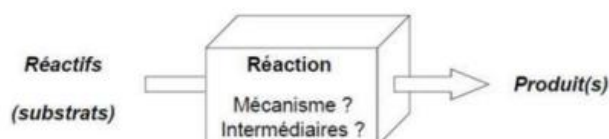
| Dans une réaction sans IR (intermédiaire réactionnels) :                                  |  |
|---|--|
| E‡ sera structurellement proche des <b>réactifs</b> dans une réaction <b>exergonique</b>  |  |
| E‡ sera structurellement proche des <b>produits</b> dans une réaction <b>endergonique</b> |  |
| Dans une réaction avec IR :   |  |
| E‡ sera structurellement proche des <b>IR</b> dans tous les cas.                          |  |

La connaissance du niveau énergétique des états de transition est **indispensable** pour connaître la cinétique de la réaction. Le problème c'est que ces états **ne sont pas isolables**, on ne peut pas définir **leur structure et donc classer leur stabilité**. Ces états de transition ne peuvent être connus, mais on peut émettre des suppositions pour savoir à quoi ils ressemblent via ce postulat.

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

Faites donc attention à ne pas confondre les **intermédiaires réactionnels (IR)** des **états de transition E‡** !

**Réaction** : rupture de certaines liaisons et formation de nouvelles liaisons ( $\pi$  ou  $\sigma$ ), on modifie donc l'arrangement des atomes. Obtention de l'arrangement le plus stable des atomes en présence compte tenu des conditions.



Il existe différents types de réaction que peut subir les molécules :

|              |   |
|--------------|---|
| Substitution | <p>Un groupement en remplace un <b>autre sans modifier la nature</b> des liaisons.</p> $\text{—C—X} + \text{Y}^- \longrightarrow \text{—C—Y} + \text{X}^-$ <p style="text-align: right; font-size: small;">Rupture <math>\sigma</math> C-X<br/>Formation <math>\sigma</math> C-Y</p>                                      |
| Addition     | <p>Un <b>système <math>\pi</math></b> est rompu au profit de <b>2 liaisons <math>\sigma</math> formées</b> :</p> $\text{C=C} + \text{X—Y} \longrightarrow \text{—C—C—}$ <p style="text-align: right; font-size: small;">Rupture <math>\pi</math> C=C<br/>Formation <math>\sigma</math> C-X et <math>\sigma</math> C-Y</p> |
| Élimination  | <b>Rupture de liaisons <math>\sigma</math> et formation d'un système <math>\pi</math> :</b>   |

|                                |  |
|--------------------------------|--|
|                                |  |
| Transposition (=réarrangement) | <p>On garde la même formule brute mais on modifie le squelette carboné</p>   |
| Acide Base                     | <p>Elle correspond le plus souvent à un <b>échange de protons H+</b> (transfert protonique)</p> $B^{\ominus} + H-A \longrightarrow B-H + A^{\ominus}$                |
| Oxydo-Réduction                | <p>Elle modifie l'<b>état d'oxydation</b> de certains atomes dans la molécule. Elle fait appel à <b>2 couples redox</b> c'est plus un échange d'<b>électrons</b></p> |

## II. Mécanismes Réactionnels

Le mécanisme de réaction permet **de décrire avec précision tout les mouvements des électrons lors de la réaction** pour montrer le passage **des réactifs** à **des produits intermédiaires** puis aux **produits finaux**. Un mécanisme décrit donc dans le détail comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique. Ceci inclut :

- Quelles liaisons ( $\pi$ ,  $\sigma$ ) sont rompues et dans quel ordre ?
- Quelles liaisons se forment et dans quel ordre ?
- Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels et états de transition ?
- Quelles sont les vitesses relatives de chaque étape élémentaire ?

Lors d'une réaction on va donc briser des liaisons pour en former de nouvelles. Il y a deux manières de briser des liaisons covalentes :

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Mécanisme Homolytique :</b><br/>Chaque électron récupère son électron qu'il a engagé dans la liaison. On va alors créer des espèces radicalaires (qui sont très réactive)</p>   |  |
| <p><b>Mécanisme Hétérolytique :</b><br/>Passage par des intermédiaires ioniques. En raison de l'électronégativité, une des 2 espèces va récupérer les 2 électrons de la liaison. Ainsi on créera un cation et un anion (mécanisme le plus courant).</p> |  |

### Moment Mnémo :

Homo = (même), chacun des atomes fait la même chose, il récupère son électron, c'est homo car c'est identique  
Hétéro = (différent), le mécanisme est différent entre les 2 atomes, l'un récupère 2 électrons, tandis que l'autre ne récupère rien.

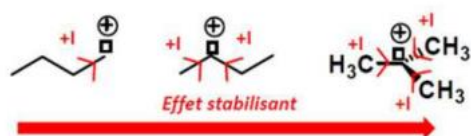
## A. INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

Les réactions chimiques font intervenir des **intermédiaires réactionnels** qui vont permettre de déterminer le **mécanisme de la réaction**. Savoir estimer leur stabilité permet souvent de déterminer quel chemin réactionnel à la plus forte probabilité d'être emprunté. **Plus l'intermédiaire réactionnel est stable, plus le chemin réactionnel est favorisé**. Pour connaître la stabilité des IR **il faut regarder les effets électroniques à savoir mésomère et inductif**. Il existe trois types d'intermédiaires réactionnels. Si on a une coupure **hétérolytique** on va créer des **carbocations** ou des **carbanions**. En revanche si on fait une coupure **homolytique** alors on aura des **radicaux**.

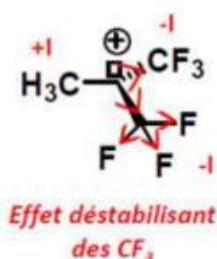
### Les carbocations :

Dans le cas des **carbocations**, plus celui-ci **sera substitué par des groupements alkyl** plus il sera **stable**. En effet, plus on va leur apporter de densité électronique, plus on sera en mesure de combler leurs lacunes, et plus ils seront stables. Ainsi l'ordre de la stabilité des carbocations on a :

**C+ tertiaire (tri substitué à des carbones) > C+ secondaire > C+ primaire**



Au contraire, s'il est substitué par des éléments **très électronégatifs** comme  $\text{CF}_3$  ou  $\text{CCl}_3$  alors ils vont avoir un **effet inductif attracteur (-I)** et ainsi tirer les électrons vers eux et **diminuer la stabilité du carbocation** car on va augmenter son déficit en électron. Savoir estimer la stabilité d'un carbocation permet d'exprimer la probabilité d'un mécanisme réactionnel dans lequel il apparaît <-> effets électroniques.



Explications supplémentaire : Un carbocation finalement c'est quoi ? C'est un carbone à qu'il manque des électrons d'où la lacune et la charge +. Son but ça va donc être de retrouver sa stabilité électronique. Pour cela si vous lui mettez des substituant avec un effet  $1^+$  (les  $\text{CH}_3$ ) il va recevoir des électrons et donc être plus stable. Si vous le substituez une fois avec  $\text{CH}_3$  c'est bien, deux fois c'est mieux, trois fois c'est parfait car vous avez 3 effets  $1^+$ . En revanche si vous lui mettez un substituant qui à un effet  $1^-$  vous lui retirez le peu d'électrons qu'il avait et du coup c'est plus du tout stable !

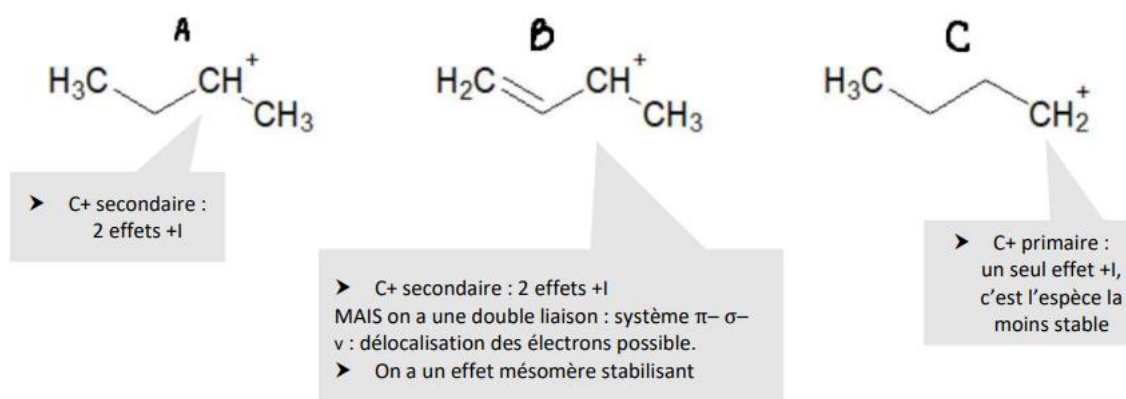
### Les Carbanions

Dans le cas des carbanions c'est l'inverse, il va falloir compenser le surplus de densité électronique, donc moins on aura de densité électronique, plus on sera stable. Ainsi, plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl moins il sera stable. Classement des carbanions du moins stable au plus stable : **C- tertiaire < C- secondaire < C- primaire.**

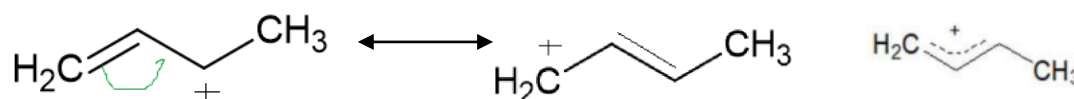
Là il faut raisonner de manière inverser : vous avez un carbone avec une charge -, il veut s'en débarrasser comment faire ? Soit vous lui mettez une espèce qui lui « vole » ses électrons (I-) soit vous évitez de lui donner des électrons avec des I+ ! Pour faire une analogie étrange un carbanion c'est un carbone qui aurait trop manger, comme vous êtes un bon ami vous allez retirer la nourriture de la table (vos électrons) pas lui en rajouter car sinon ça s'appelle du gavage et c'est pas bien !

- Exemple n°1 :

Si on regarde les 3 espèces suivantes, et qu'on demande de les classer par ordre de stabilité croissante. Il faut déterminer quels sont les C+ primaire, secondaire etc... et quels sont les effets électroniques qui favorisent la stabilité :



Si on réécrit la molécule du milieu on peut, avec l'effet mésomère, avoir la molécule suivante :

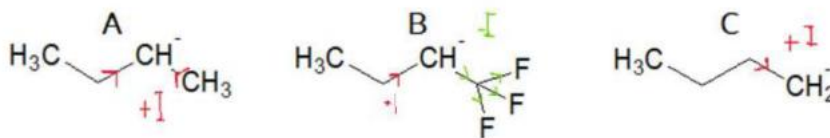


Avec un hybride de résonance ou la charge + est délocalisée sur toute la structure. Contrairement à la molécule A qui ne possède que des effets inductifs, la mésomérie en plus sur la molécule B va permettre de délocaliser la charge et faire en sorte d'augmenter la stabilité. En effet, cette délocalisation aura pour conséquence d'atténuer la lacune en densité électronique.

**Bilan : C < A < B**

- Exemple n°2 :

Si on regarde cette série de carbanions :



Dans l'absolu on a vu que c'était l'inverse des carbocations, plus un carbanions est substitué, moins il sera stable car ça risque d'augmenter sa densité électronique déjà élevée.

- A : moins stable, 2 effets +I déstabilisants
- B : 1 effet +I déstabilisant mais un fort effet attracteur -I (CF<sub>3</sub>) stabilisant car il appauvri en densité électronique le carbanion.
- C : 1 seul effet +I déstabilisant

Bilan : A < C < B

**Il faut se rappeler que plus l'IR est stable, plus les états de transition qui lui sont proches sont bas en énergie (E<sub>a</sub> diminue).**

#### Moment Récap :

Trois types d'intermédiaires réactionnels possibles : **carbocations**, carbanions et radicaux :

**Carbocations** : carbone avec un + pour le stabiliser effet I+ donc plus il est substitués d'I+ plus il est stable

**Carbanions** : Carbone avec un - pour le stabiliser pas d'effet I+ donc moins il est substitué par des groupes avec effet I+ plu sil est stable

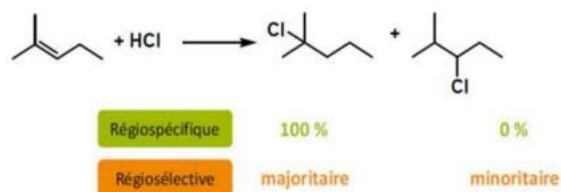
**Radicaux** : IR obtenus par coupure homolytique

## B. SÉLECTIVITÉ ET SPÉCIFICITÉS

En fonction de la réactivité au sein d'une molécule, on pourra observer différents types de **sélectivité** voir de **spécificité**. Ces notions sont étroitement liées 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. Ces différents chemins de réaction vont permettre de déterminer une **spécificité** ou une **sélectivité** de la réaction. Les termes « **sélective** » et « **spécifique** » concernent des réactions qui peuvent, à partir d'un réactif unique, conduire à plusieurs **régioisomères** ou **stéréoisomères**.

**spécificité : conduit à la formation exclusive (100%) d'un isomère.**

**sélectivité : conduit à la formation préférentielle d'un isomère.**



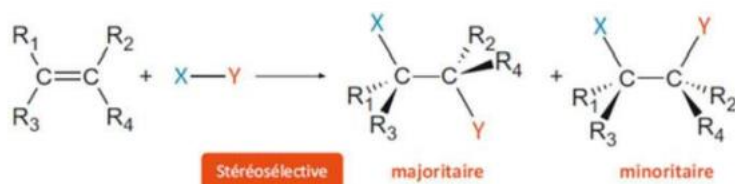
Si on regarde la réaction suivante, on a la possibilité d'avoir 2 produits différents.

- On parle de **régiospécificité** si on **obtient exclusivement** (seulement, uniquement) 1 des produits sur les 2 possibles.
- On parle sinon de **régiosélectivité** si on obtient les 2 mais avec un qui est **majoritaire sur l'autre**.

Il faut donc voir la régiospécificité comme étant le cas extrême de la régiosélectivité

- ✓ **Régiosélective/spécificité** : se dit d'une réaction qui conduit à des isomères de positions dans des proportions différentes.
- ✓ **Stéréosélective/spécifique** : se dit d'une réaction qui conduit à des stéréoisomères dans des proportions différentes.

Prenons un exemple pour mieux visualiser le phénomène :



On peut avoir l'addition qui se fasse du côté opposé de la double liaison, ou du même côté. Si la réaction conduit à un **mélange** : on aura les 2 dans des proportions différentes, on sera **stéréosélectif**.

Moment Mnémo (de ma vieille) :

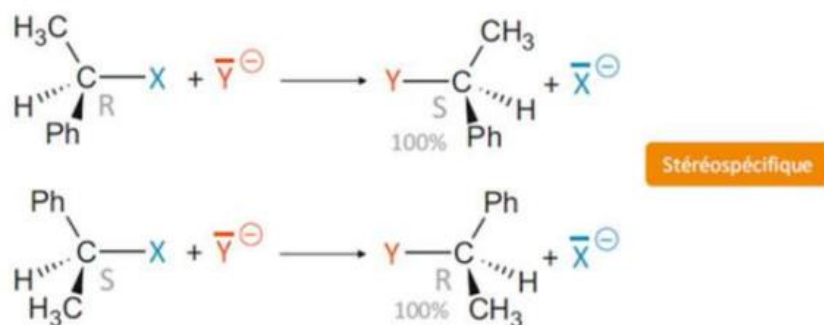
**Spécifique** : c'est spécial, quelque chose de spécial c'est un peu unique, donc si il est unique il est tout seul, donc on retrouve exclusivement lui.

**Sélectif** : pour pouvoir faire une sélection, un choix, il faut avoir 2 propositions minimum. Donc on aura les 2 molécules mais juste en proportions différentes.

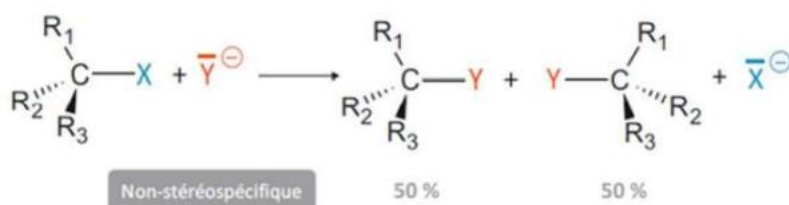
Si par contre, la réaction conduit **EXCLUSIVEMENT** à une addition :

- Soit du même côté
- Soit en anti (côté opposé)

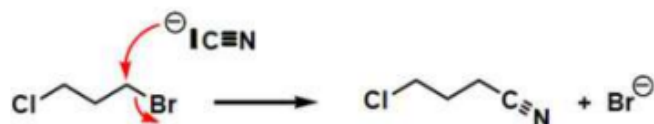
On est **stéréospécifique** On peut aussi définir la **stéréospécificité** au regard d'une réaction de substitution :



En revanche, si la réaction (ici de substitution) conduit à un **mélange racémique**, on est **NON-stéréospécifique**.



On a la même notion avec la chimiosélectivité et la chimiospécificité en fonction de si l'ion cyanure (CN<sup>-</sup>) peut se substituer à un brome ou un chlore. Si par exemple, le CN va réagir exclusivement avec le Br on sera chimiospécifique, sinon s'il réagit aussi parfois avec le Chlore on sera chimiosélectif.



**Chimiosélective/spécifique** : se dit d'une réaction qui ne modifie qu'une fonction/partie de la molécule sur toutes celles pouvant réagir

### III. notions de Nucléophilie et d'Électrophilie

#### A. NUCLÉOPHILE

**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.

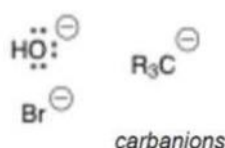
## Moment Mnémo :

C'est le moment un peu étymologique **nucléophilie = nucléo (=noyau) et philie (=amour)** donc un **nucléophile** c'est **littéralement qui aime les noyaux donc les charges + donc qui aimera les espèces en déficit d'électrons comme les carbocations**. Dans les réactions chimiques c'est lui attaquera les espèces chimiques.

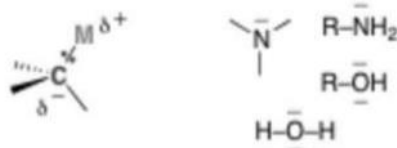
Un nucléophile possède donc des électrons nécessaires à la formation d'une liaison. Ces électrons seront soit sous la forme **d'un doublet libre** soit d'un **doublet facilement mobilisable** au cours d'un mécanisme concerté. (nucléophile neutre ou chargé négativement, faible ou fort). Il possède aussi une densité électronique forte. Ceci lui permettra de donner des électrons à un site électroniquement pauvre.

On peut avoir :

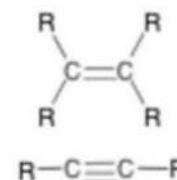
Espèces chargées négativement (anions)



Espèces neutres possédant un ou plusieurs doublets non liants



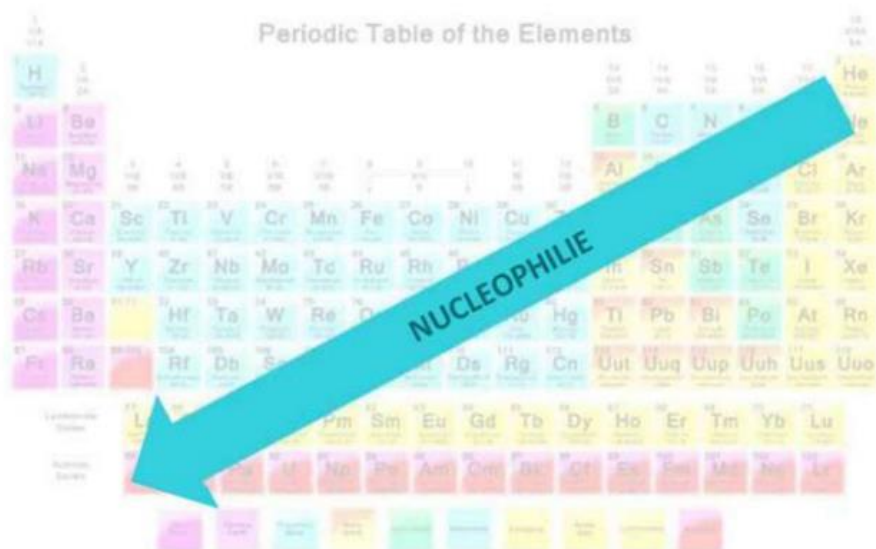
Espèces possédant des doubles ou triples liaisons (électrons π)



Plus le doublet d'électron est disponible plus le site est nucléophile :

- Les **atomes volumineux sont plus nucléophiles** (s'ils sont volumineux on va avoir beaucoup d'électrons qui seront répartis sur des couches de plus en plus éloignées du noyau, les électrons des couches externes seront beaucoup plus facilement mobilisables car ils seront loin du noyau, les interactions entre les électrons et le noyau seront diminuées)
- **L'encombrement diminue la nucléophilie** (si la molécule est encombrée, les électrons seront moins facilement atteignables, on galèrera plus à les mobiliser, ex : si tu es en t-shirt et qu'on te demande d'attraper un collier(=électron) c'est plus facile que si le collier est sous 3 couches de pulls, manteaux (=encombrement) et tout)

**La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique.**



## B. ÉLECTROPHILE

A l'inverse des **nucléophiles** qui sont riches en électrons il existe des **espèces pauvres en électrons** qu'on appelle les **électrophiles**

Moment Mnémo :

C'est le retour de l'étymologie ! **Électrophilie = électro (=électron) et philie (=amour) donc un électrophile c'est littéralement qui aime les électrons donc les charges - donc qui aimera les espèces en excès d'électrons comme les carbocations.** Dans les réactions chimiques c'est lui qui subira les attaques.

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

Les espèces électrophiles vont donc posséder un déficit en électrons qui peut se manifester par une **case vacante (=lacune électronique)**, ou **susceptible de se créer** au cours d'un mécanisme concerté (on peut avoir un groupement qui se libère pour laisser la place à une case vacante)

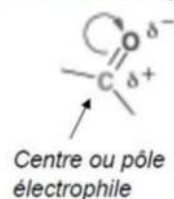
Par exemple on peut avoir :

Ex : les carbonyles C=O

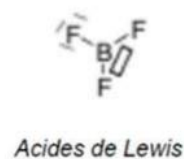
Espèces chargées positivement (cations)



Espèces neutres pouvant libérer une lacune électronique



Espèces neutres possédant une lacune électronique (orbitale vacante)



Lorsque vous réalisez une réaction chimique hétérolytique il est fondamentale de savoir que c'est le **site nucléophile d'une molécule qui attaque (réagit) avec le site électrophile d'une autre molécule. L'inverse est donc FAUX ! Ce ne sont PAS les électrophiles qui réagissent SUR les nucléophiles. Mais ce sont bien les nucléophiles qui réagissent SUR les électrophiles !!!!**

Vous vous doutez que si je le répète autant de fois c'est parce que c'est l'objet de beaucoup de piège et donc qu'il faut savoir ça sur le bout des doigts. Si dans cette série on vous demande d'identifier les électrophiles et/ou les nucléophiles il faut donc trouver les molécules riches en électrons et les molécules appauvries en électrons. Lorsqu'on a un doute, il faut toujours regarder l'atome de carbone, c'est lui qui donnera la nature de l'espèce nucléophile/électrophile en chimie organique.

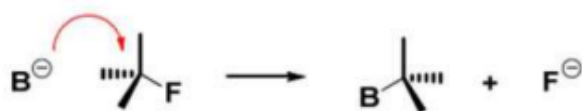
|   |  |
|---|--|
| <b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl</b> | On a une liaison C – Cl. Du fait de la différence d'électronégativité entre C et Cl, on a le Cl beaucoup plus électronégatif que le C. Le Cl va donc attirer les électrons et créer un déficit en électrons au niveau de l'atome de carbone qui prend une charge partielle δ+<br><b>Electrophile</b><br>Car déficit d'électrons au niveau du carbone |
| <b>AlCl<sub>3</sub></b>                             | L'aluminium Al possède une case vacante, donc une lacune électronique. ON a de nouveau un déficit d'électrons. Il va accepter un DNL.<br><b>Electrophile</b>   |
| <b>HC≡C-</b>  | C'est un alcynure. Cette espèce est très chargée en électrons (triple liaison, charge négative) →<br><b>Nucléophile</b>  |
| <b>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -</b>              | C'est un alcoolate (=alcool auquel on a arraché son proton), l'espèce est très riche en électrons<br><b>Nucléophile</b>  |
| <b>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></b>                 | Aucun effet électronique particulier, les électrons sont bien repartis le long de la liaison. Cette molécule n'est <b>ni nucléophile ni électrophile</b>   |
| <b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>                 | Le doublet non-liant de l'amine NH <sub>2</sub> va faire qu'on aura une forte densité électronique →<br><b>Nucléophile</b>   |
| <b>NH<sub>4</sub> +</b>                             | Charge positive par déficit d'électrons →<br><b>Electrophile</b>   |
| <b>CH<sub>3</sub>MgBr</b>                           | Mg est un organométallique très peu électronégatif, il sera plutôt classé comme électropositif. Entre les 2, le carbone sera beaucoup plus électronégatif que le Mg. Ainsi dans ce cas présent c'est le carbone qui attirera les électrons et qui sera δ-, tandis que le Mg sera δ+. au regard du carbone on a une espèce.<br>→ <b>Nucléophile</b>   |
| <b>PI<sub>3</sub></b>                               | Sur le phosphore P on a normalement un DNL, donc une forte densité électronique →<br><b>Nucléophile</b>  |

Dans ce tableau il faut apprendre les molécules et savoir si c'est nucléophile ou électrophile mais pas le détail du pourquoi c'est comme ça. Pour vous aider dans votre apprentissage regarder s'il y a des charges. S'il y a un **+ c'est électrophile**, un **- c'est nucléophile** et connaissez les atomes ça peut aussi vous aider !

## C. AMBIGUÏTÉ NUCLÉOPHILIE / BASICITÉ

Avec toute ce qu'on vient de voir il peut être compliqué de faire la différence entre une espèce nucléophile et une espèce basique. En effet une espèce riche en électrons à deux manières de se comporter :

- **BASE** : Capter un proton :  $B^- + H^+ \Delta BH$ .
- **NUCLEOPHILE** : Réagir sur un site déficitaire en électron.



- 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**.
- La **basicité de Brönsted** est par contre une grandeur **liée uniquement au pKa et à la stabilité d'un couple et donc à un équilibre thermodynamique**.

Ainsi, une espèce riche en électrons pourra soit agir en tant que base (dirigée par des paramètres thermodynamiques) soit en tant que nucléophile (suivant des paramètres cinétiques). L'étude des paramètres stériques et/ou électroniques permet généralement de déterminer le caractère dominant :

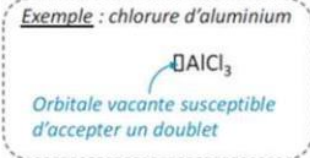
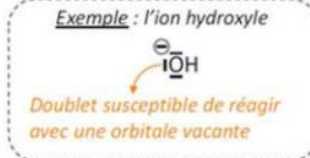
|                   | Nucléophilie  | Basicité   |
|-------------------|---|--|
| Encombrement      | Diminue avec l'encombrement stérique. A charge équivalente, une petite molécule réagira plus vite (contrôle cinétique)<br><br><i>Plus nucléophile</i> | Augmente avec l'encombrement stérique<br><br><i>Plus basique</i>   |
| Taille De l'atome | Augmente avec la taille de l'atome. Un nuage électronique plus gros augmentera la disponibilité des doublets.<br>                                     | Diminue avec la taille de l'atome. Plus l'atome porteur est électro-négatif, moins ses doublets sont nucléophiles. |

Moment Récap :

|   |                     |
|---|---------------------|
| BASE                                      | NUCLEOPHILE         |
| Thermodynamique ( $\Delta rG$ )           | Cinétique ( $E_a$ ) |
| Encombrement stérique +<br>électronégatif | Volumineux          |

## IV. Les Réactions Acides/Bases

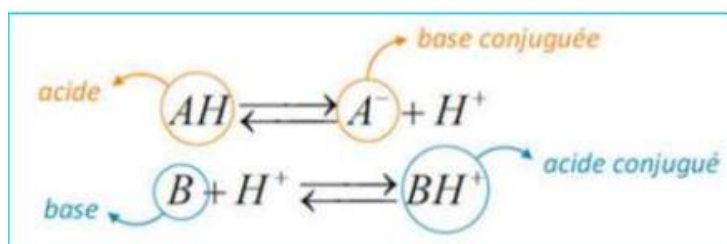
### A. DÉFINITIONS

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Théorie de Brønsted et Lowry</b><br/>(surtout connue sous le nom de Brønsted)</p>         | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>ACIDE</b> Donneur de proton <math>H^+</math><br/>noté <b>AH</b></p> <p><i>Exemple : acide nitrique <math>HNO_3</math></i><br/><math>HNO_3 \rightleftharpoons NO_3^- + H^+</math></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>BASE</b> Accepteur de proton <math>H^+</math><br/>noté <b>B</b></p> <p><i>Exemple : ammoniac <math>NH_3</math></i><br/><math>NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+</math></p> </div> </div> <p>○ Ici : 2 exemples d'acides forts<br/>L'acide nitrique <math>HNO_3</math> va libérer un proton <math>H^+</math> qui sera par la suite récupéré par <math>NH_3</math> pour donner <math>NH_4^+</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ils vont alors former le couple : AH donne <math>H^+</math> et une base B accepteur de ce proton <math>H^+</math>.</li> <li>▪ La notion d'acidité au sens de Brønsted et Lowry est donc un échange de proton.</li> </ul> |
| <p><b>Théorie de Lewis</b><br/>Elle inclut la théorie de Brønsted mais va un peu plus loin.</p> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p><b>ACIDE</b> Accepteur de doublet</p> <p><i>Exemple : chlorure d'aluminium</i></p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p><b>BASE</b> Donneur de doublet</p> <p><i>Exemple : l'ion hydroxyle</i></p>  </div> </div> <p>○ Exemple : <math>AlCl_3</math> a une case vacante, il va pouvoir accepter un doublet<br/>Tandis que <math>HO^-</math> va pouvoir donner un doublet et réagir avec une orbitale vacante ou piéger un proton.</p>  |

La plupart du temps vous aurez des réactions qui utiliseront des acides de Brønsted. Cependant dans certaines réactions, notamment sur aromatique possédant un chlore on peut utiliser l'acide de Lewis  $AlCl_3$  pour retirer le Cl du cycle aromatique.

Lors d'une réaction on fait donc réagir **deux couples d'acide bases**. La notion du couple acide base est donc une notion fondamentale. C'est-à-dire qu'un **acide** aura forcément sa **base conjuguée** (ex :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ )

On note systématiquement un couple : **AH/A<sup>-</sup>** et **BH<sup>+</sup>/B** Ces couples sont liés par un équilibre formel.



Donc selon le sens de réaction on produira la base conjuguée ou inversement :

- $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$
- $A^- + BH^+ \rightarrow AH + B$

Moment Mnémo :

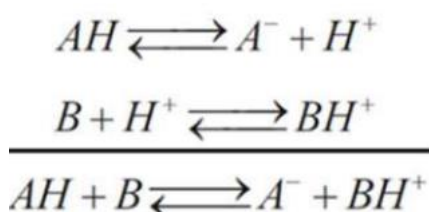
| Espèce | Rôle                    | Stabilisé par   | Augmente                         | Équation                          |
|--------|-------------------------|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| Acide  | <b>céder un proton</b>  | La base conjuguée est stabilisée par effets électroniques, <b>plus elle sera stable, plus on sera acide</b> | l'acidité (la force) de l'acide. | $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ |
| Base   | <b>capter un proton</b> | Tous les effets électroniques qui auront tendance à <b>enrichir le doublet électronique</b>                 | La basicité du composé           | $B + H^+ \rightleftharpoons BH^+$ |

**Il faut retenir que plus un acide est fort plus sa base conjuguée est faible et inversement.**

- Pour les acides organiques, on aura donc des phénomènes (**effets électroniques mésomères ou inductifs**) qui vont stabiliser la base conjuguée.
- Plus on aura un doublet électronique riche en électron, **plus il sera disponible** pour capter des  $H^+$  et plus on aura tendance à déplacer l'équilibre vers la droite et **augmenter la force de la base**.

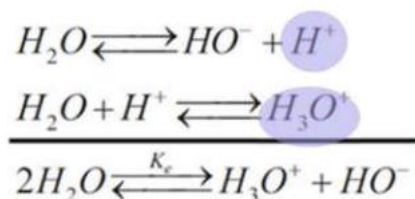
## B. LES RÉACTIONS ACIDOBASIQUES

**Réaction acidobasique : transferts de protons entre 2 couples acide-base. L'acide AH libère un proton qui est ensuite capté par la base B.**



Toutes les réactions acidobasiques que vous allez voir cette année se feront en milieu aqueux. Il faut savoir que dans l'eau un  $H^+$  seul ça n'existe PAS ! Le proton sera soit capté par une base soit par de l'eau. On va donc étudier les propriétés acide/base de l'eau :

L'eau peut être un **acide** ou une **base** c'est ce qu'on appelle **une espèce amphotère**.



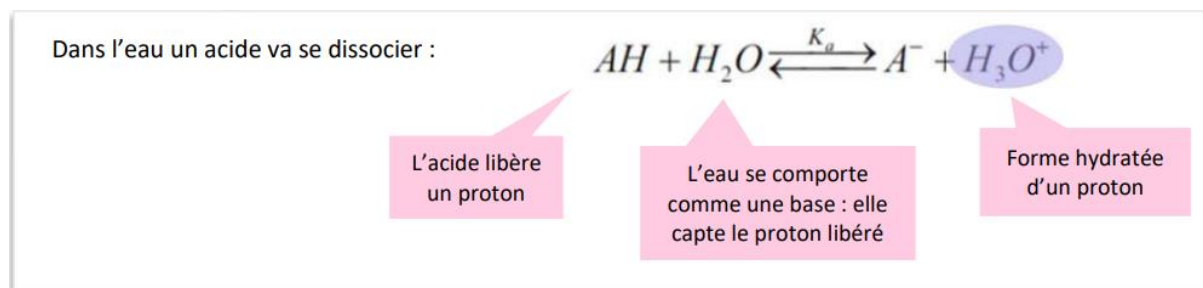
Ce phénomène est appelé **l'autoprotolyse de l'eau**. On peut donc en déterminer deux équations :

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14} \text{ et } pK_e = -\log(K_e) = -\log(10^{-14}) = 14$$

$K_e$  : constante d'équilibre de l'eau

On a en **permanence** dans l'eau cet **équilibre d'autoprotolyse de l'eau**. Cependant il est très faiblement déplacé car la forme principale que l'on retrouve est  $H_2O$ , mais on va retrouver des traces de  $H_3O^+$  et  $HO^-$ . Cet équilibre sera en revanche déplacé lorsqu'on mettra des acides ou des bases dans l'eau. A tout équilibre correspond **une constante d'équilibre  $K_e$** .

### C. LA DISSOCIATION D'UN ACIDE DANS DE L'EAU



Par soucis de simplification, on écrit souvent ceci :  $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$

**Attention dans l'eau ce n'est jamais vrai ! Un proton ne peut JAMAIS circuler librement dans l'eau et on a systématiquement formation d'un ion  $H_3O^+$  (oxonium).**

Cette réaction équilibrée est régie par un équilibre : la **constante d'acidité  $K_a$**  qui peut être déterminée expérimentalement en mesurant les **concentrations à l'équilibre**.

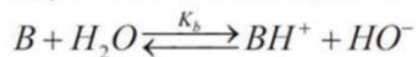
$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

Comme les résultats de  $K_a$  ne sont pas très intuitif (avec plein de puissance de 10) **on va utiliser le logarithme de  $K_a$  qui est le  $pK_a$** . La valeur du  $pK_a$  va nous donner **la force des acides et des bases** puisqu'elle va nous indiquer si **l'équilibre est fortement (ou non) déplacé vers droite**.

$$pK_a = -\log K_a$$

## D. PROTONATION D'UNE BASE DANS DE L'EAU

Dans le cas d'une base, l'eau se comporte comme un acide (elle cède un proton) :



La base va se protoner et capter le proton de l'eau

L'eau se comporte comme un acide : elle cède un proton

**C'est la formation d'H3O+ ou de HO- qui va conférer l'acidité ou la basicité au milieu.**

La constante de cet équilibre est appelée **constante de basicité Kb**. Elle peut être déterminée expérimentalement en mesurant **les concentrations à l'équilibre**.

$$K_b = \frac{[BH^+]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}}$$

Comme pour Ka il est plus intuitif le logarithme de Kb à savoir pKb :

$$pK_b = -\log K_b$$

On peut alors écrire l'équation suivante en utilisant le pKa et le pKb :

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14$$

Il faut savoir que si le Ka et Kb se valent d'un point de vue théorique les chimistes utilisent davantage le Ka. Le Kb est donc moins important à savoir que le Ka car beaucoup utilisé ça ne veut pas dire qu'il faut complètement ignorer cette partie !

## E. DÉFINITION ET ÉCHELLE DE PH

Le pH renseigne sur la concentration en ions oxonium/ hydronium (H3O+) dans une solution. La formule de calcul du pH est donc :

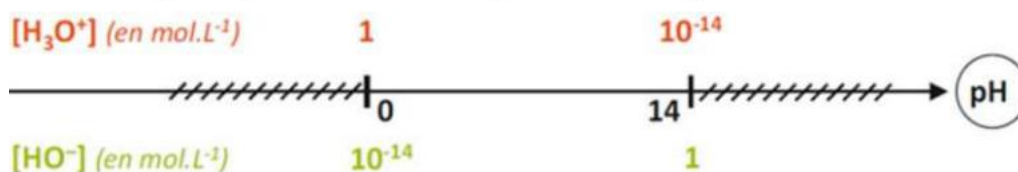
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

|                |        |  |
|----------------|--------|--|
| Eau pure       | pH = 7 | $[H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e = 10^{-14} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| Milieu acide   | pH < 7 | $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  |
| Milieu basique | pH > 7 | $[HO^-] > 10^{-7}$ donc $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$                                |

↳ L'eau pure (aussi appelée eau neutre), c'est aussi à peu près le pH physiologique de 7.

On peut alors créer **une échelle de pH pour savoir si c'est la forme acide ou basique qui prédomine**. L'échelle suivante est uniquement valable dans l'eau, pas dans les solvants organiques (on aura d'autres échelles de pH). Pour chaque solvant on aura une échelle différente. :

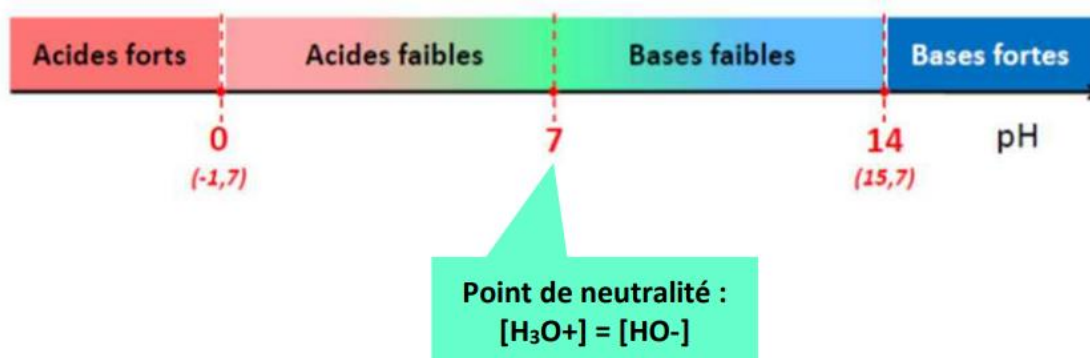
- $[H_3O^+]_{\text{max}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire **pH = 0**.
- $[HO^-]_{\text{max}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , c'est-à-dire **pH = 14**.



Afin de simplifier nos calculs on suppose qu'on est en **milieu diluer**. C'est-à-dire que la **concentration de l'acide ou la base sera toujours bien inférieure à celle du solvant (l'eau)**. A partir de cette échelle, on va pouvoir définir la **force d'un acide par la valeur de son pKa**.

- Plus le **pKa d'un couple est faible**, plus l'acide est **fort** (**base conjuguée faible**)
- Plus le **pKa d'un couple est fort**, plus l'acide est **faible** (**base conjuguée forte**)

C'est une question d'équilibre, si **le pKa est faible, le Ka est grand**, l'équilibre est forcément déplacé vers la **droite** (**vers la base sur l'échelle**), et inversement.



- Dans le cas **d'un acide fort**, lorsque celui-ci **est totalement dissocié dans l'eau** on n'a plus du tout cette situation d'équilibre (avec une double flèche qui indique la réversibilité) mais on obtient ceci : l'équilibre est **totalement déplacé vers la droite** car il y a une



**flèche simple.**

- Par contre pour les **acides faibles**, on **conserve cette notion d'équilibre** et donc on garde la double flèche.



Il se passe la même chose pour les bases. Au-dessus de  $\text{pH} = 14$ , on a plus d'équilibre, la base est trop forte elle va forcément capter le proton.

|       |        |                                   |   |
|-------|--------|-----------------------------------|---|
| Acide | Fort   | Totalement dissocié dans l'eau    | $\text{pKa} < 0$<br>$K_a > 1$                       |
|       | Faible | Partiellement dissocié dans l'eau | $0 < \text{pKa} < 7$<br>$10^{-7} < K_a < 1$         |
| Base  | Faible | Partiellement dissocié dans l'eau | $7 < \text{pKa} < 14$<br>$10^{-14} < K_a < 10^{-7}$ |
|       | Forte  | Totalement dissocié dans l'eau    | $\text{pKa} > 14$<br>$K_a < 10^{-14}$               |

L'échelle des pH permet donc de déterminer la nature des espèces rencontrées.

**Diagramme de prédominance des espèces :**

**Relation entre pH et pKa (Henderson – Hasselbalch) :**

Pour un couple acide base AH/A<sup>-</sup>, on peut écrire :

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \Leftrightarrow [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[AH]}{[A^-]} \text{ et } \text{pH} = -\log[H_3O^+]$$

On en déduit la relation d'Henderson-Hasselbalch :

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

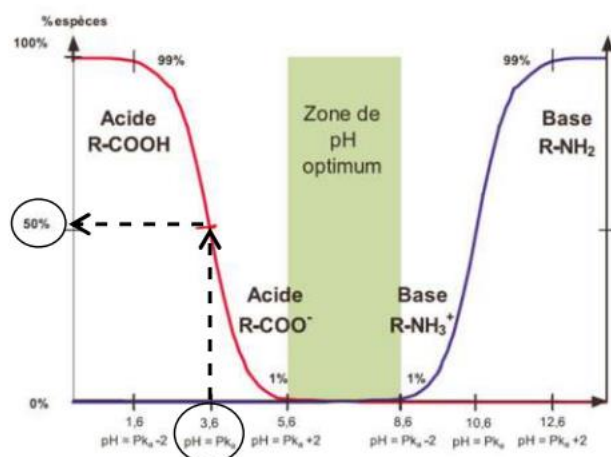
Le pKa définit aussi la frontière entre les domaines d'existence préférentiels des 2 espèces AH et A<sup>-</sup> (ou BH<sup>+</sup> et B). A partir du diagramme + de la relation :

- Si  $\text{pH} > \text{pKa}$  alors  $[A^-] > [AH]$  : la base prédomine
- Si  $\text{pH} = \text{pKa}$  alors  $[AH] = [A^-]$  : il y a autant d'acide que de base
- Si  $\text{pH} < \text{pKa}$  alors  $[AH] > [A^-]$  : l'acide prédomine

$$\frac{[A^-]}{[AH]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

Ça c'est à maîtriser et à connaître par cœur !

Si on utilise un diagramme qu'est-ce que ça donne ?



Ce graphique donne le pourcentage relatif des espèces. Ainsi, pour un acide de type R-COOH (acide carboxylique) qui est un acide faible. Lorsque  $\text{pH} = \text{pKa}$  (ici le  $\text{pKa}$  vaut 3,6), on a bien les 2 espèces à la même concentration. En se déplaçant on aura augmentation d'une espèce par rapport à l'autre. On a une courbe sigmoïde, et on s'aperçoit que lorsque le  $\text{pH}$  est  $>$  au  $\text{pKa} + 2$  unités, il ne reste quasiment plus d'acide, il ne reste exclusivement que la base conjuguée R-COO<sup>-</sup>. Inversement, si on regarde une base et que l'on se retrouve à  $\text{pH} = \text{pKa} - 2$  unités, on a exclusivement la présence de la forme protonée de la base : BH<sup>+</sup>.

**En conclusion, lorsque le  $\text{pH}$  est  $>$  ou  $<$  à 2 unités du  $\text{pKa}$ , on est dans une zone avec exclusivement 1 seule des 2 espèces.**

Il faut également savoir qu'avec la mesure des  $\text{pH}$ , on sera en mesure de déduire la prédominance et à quel moment on passe exclusivement avec telle ou telle espèce.

→ Table des  $\text{pKa}$  rencontrés :

Bien sûr vous n'apprenez pas toutes les valeurs des  $\text{pKa}$  !

Ce qu'il faut retenir c'est que :

- On a des  $\text{pKa}$  très forts pour les acides **inorganiques** = **acides forts**.

Ex : l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique sont des acides forts.

- Du côté des acides **organiques**, on a des  $\text{pKa}$  plus faibles.
- On peut éventuellement considérer le  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et le  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  comme des acides forts, en effet, leur  $\text{pKa}$  se rapproche de zéro.
- En revanche, tous les autres acides organiques sont plutôt des acides faibles.

Table de  $\text{pKa}$  des espèces organiques

| Acides inorga                    | $\text{pKa}$ | Acides Orga                                  | $\text{pKa}$ |
|----------------------------------|--------------|--|--------------|
| H-I                              | -9           | $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$             | 0            |
| H-Br                             | -8           | $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$             | 0,2          |
| H-Cl                             | -7           | $\text{HCO}_2\text{H}$                       | 3,8          |
| H-HSO <sub>4</sub>               | -3           | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$    | 4,2          |
| H-NO <sub>3</sub>                | -1,5         | $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$             | 4,8          |
| H-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   | 2            | $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH-H}$        | 9            |
| H-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> | 2,2          | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$              | 10           |
| H-F                              | 3,2          | $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{-H}$            | 10,2         |
| H-HCO <sub>3</sub>               | 3,9          | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$              | 10,6         |
| H-HS                             | 7,0          | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$              | 15,9         |
| H-CN                             | 9,2          | $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-H}$          | 20           |
| H-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | 9,2          | HCC-H  | 26           |
| H-OH                             | 15,7         | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$   | 41           |
| H-NH <sub>2</sub>                | 33           | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$ | 50           |

Moment Récap :

Un acide **faible** est un acide **Organique**

Un acide **fort** est un acide **Inorganique**

De façon générale, on aura les espèces de **types R-COOH** (ou R est un groupement alkyl = avec des carbones) qui sont des **acides organiques faibles**, leur **pKa oscille entre 4 et 5**, ce sont des **acides carboxyliques**.

Si on regarde le bas du tableau on retrouve des **bases fortes comme : H-O-** (du couple H<sub>2</sub>O/HO<sup>-</sup>) et H-NH<sub>2</sub> (l'ammoniac) et des bases un peu plus faibles. Cependant, ce qui est important de noter c'est que parmi les **espèces organiques** on peut retrouver **des espèces très basiques avec des pKa très élevés**.

**Moment Mnémo :**

Si jamais en QCM vous voyez une espèce avec un **groupe hydroxyle + ion de type KOH, NaOH Ca(OH)<sub>2</sub>** sachez que ce sont des **BASE FORTES !!**

**Le pKa**, comme vous pouvez le constater, peut avoir **des valeurs qui vont sortir de l'échelle** (on a des pKa inférieurs à zéro et supérieur à 14). Par contre, dans l'eau le **pH varie UNIQUEMENT entre 0 et 14**, il n'ira pas au-delà. En effet, c'est l'eau qui détermine les bornes du pH !

▪ On peut définir les conditions nécessaires au déroulement de la réaction acide-base :

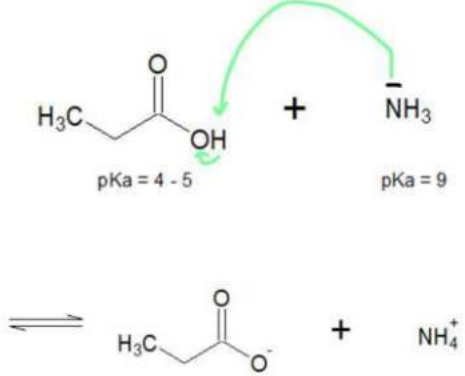
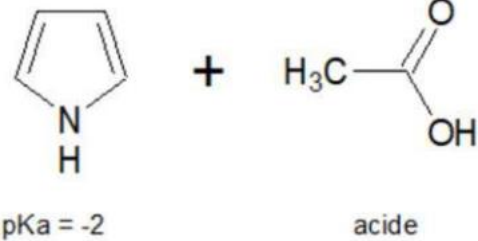
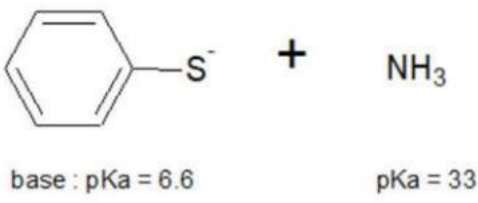
- Le pKa du couple jouant le rôle de **base** doit être **>** au pKa du couple jouant le rôle de **l'acide** = la réaction peut avoir lieu
- Si on veut que la réaction soit totalement déplacée vers la droite (*vers la formation des produits*), soit **quasi-totale**. La différence entre les deux couples doit être d'au moins **3 unités de pKa** +++.
- **Toutes ces réactions sont réversibles !!!! Les réactions acide-base NE sont JAMAIS IRREVERSIBLES !!**  
*L'équilibre peut être très déplacé, mais on peut toujours revenir en arrière.*
- Elles ne sont pas sous contrôle **cinétique**, simplement sous un contrôle **thermodynamique**.

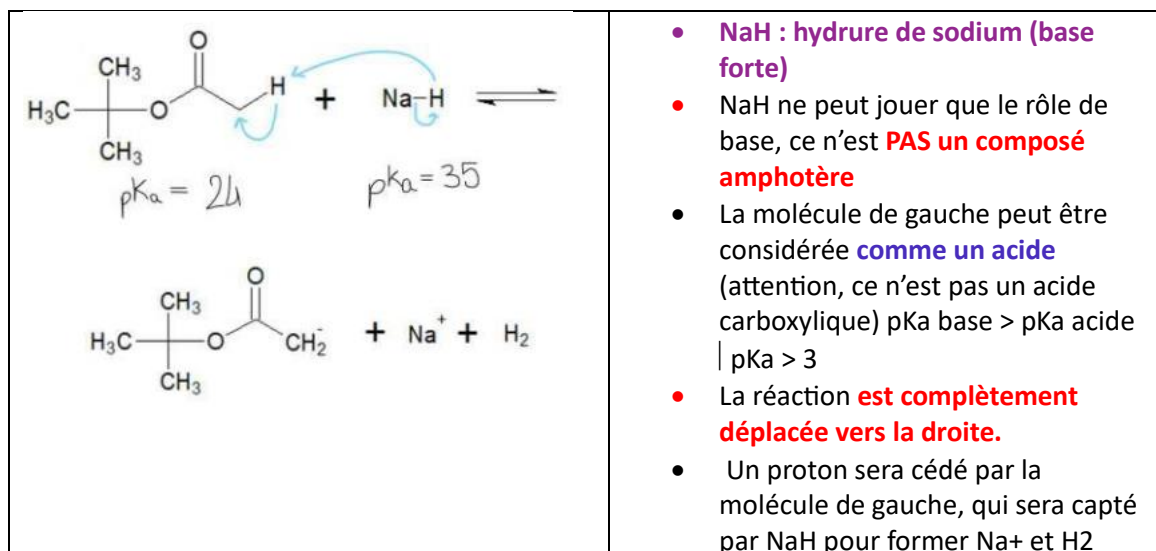
Pour estimer la faisabilité d'une réaction acide-base, il faudra donc :

- ❖ Savoir estimer **la force relative** des acides et des bases
- ❖ **Connaître le pKa** des acides et des bases les plus courants

| Espèce |                                     | pKa   |
|--------|-------------------------------------|-------|
| Acide  | Acide carboxylique <b>R-COOH</b>    | 4 – 5 |
| Base   | Ammoniac <b>NH<sub>3</sub></b>      | 9     |
|        | Ion hydroxyle <b>HO<sup>-</sup></b> | 15    |

Ai-je besoin de dire que **ça c'est sur le bout des doigts** et que si je vous attrape par le bras pour vous demander le pKa de l'ammoniac au lieu de partir en courant pour appeler la police vous me dites pKa = 9 ?

|  |  |
|--|--|
|  <p> <math>\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}</math> (pKa = 4 - 5) + <math>\text{NH}_3</math> (pKa = 9)         </p> <p> <math>\rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{NH}_4^+</math> </p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• On a ici un <b>acide carboxylique</b> dont le pKa varie entre 4 et 5, et l'ammoniac, qui lorsqu'il joue le rôle de base a un pKa = 9. <b>L'espèce R-COOH ne peut jouer QUE le rôle d'acide !</b></li> <li>• L'eau est certes amphotère... mais pas l'acide carboxylique, lui est seulement acide !</li> <li>• Ainsi, <b>pKa base &gt; pKa acide</b>, la réaction est possible.</li> <li>• Si on fait la différence des pKa : <b>9 - 5 = 4 &gt; 3</b></li> <li>• <b>La réaction est largement déplacée vers la droite.</b></li> <li>• On aura donc non-pas un véritable équilibre, mais une <b>réaction quasi-totale.</b></li> </ul>   |
|  <p> <math>\text{Pyrrole}</math> (pKa = -2) + <math>\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}</math> (acide)         </p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Quand on a un <b>acide carboxylique = pas le choix, ce sera forcément un acide !</b></li> <li>• Pour notre « base » le pKa est de -2 (information donnée)</li> <li>• Ainsi pKa « base » &lt; pKa acide (4 - 5)</li> <li>• <b>La réaction est IMPOSSIBLE !</b></li> </ul>  |
|  <p> <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-</math> (base : pKa = 6.6) + <math>\text{NH}_3</math> (pKa = 33)         </p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• On sait que pKa (NH3) = 9</li> <li>• En effet c'est valable pour le couple             <math display="block">\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+</math> </li> <li>• <b>ATTENTION : ici le pKa est de 33 !</b></li> <li>• On est donc <b>pas dans le même couple</b></li> <li>• NH3 est un <b>composé amphotère</b>, il peut être <b>acide</b> ou <b>base</b>, ici on est dans le cas où NH3 se comporte comme un <b>acide très faible</b> :             <math display="block">\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_2^-</math> </li> <li>• A partir de ces 2 composés, si on cherche l'acide et la base, même sans connaissance du pKa de NH3, on constate tout de même que le composé de gauche ne peut pas donner d'H+ (de proton).</li> <li>• Il possède une forte densité électronique, tout ce qu'il veut c'est récupérer un proton pour avoir <b>SH</b> = c'est <b>forcément notre base.</b></li> <li>• De nouveau le pKa base &lt; pKa acide</li> <li>• <b>La réaction est impossible !</b></li> </ul> |



Ces réactions sont plutôt appliquées à la chimie organique, elles n'auront pas vraiment lieu dans l'eau, mais le concept est toujours le même

Et voilà c'est la fin de cette (ces) fiche(s). Alors déjà petit conseil pour les apprendre :

Histoire de pas avoir envie de pleurer quand vous allez voir 28 PAGES on commence par les apprendre partie par partie. Une fois que c'est fait vous pouvez regarder l'énorme fiche complète

Dédi à tous ce qui sont venus au Among Us Halloween c'était très drôle et ce qui a commencé par un flop c'est fini en franc succès (selon moi)

Dédi à Joris camarade d'Anglais et aussi passionné de chimie que moi...c'est beau et rare

Dédi à Caméra\_Cachée votre CT Geek qui au moment où j'écris à réparer notre CT alors qu'il était sans dessus-dessous.

Dédi au Tut' de S2 qui vous prépare une TTR et même au-delà un semestre de Klité rempli de savoir et de fun !

Dédi encore une fois à vous qui êtes allez au bout de cette fiche, vous pouvez déjà être fier de vous car c'est pas la partie la plus fun de la chimie. Bravo à vous, soyez fier de vous, ne lâchez rien et croyez en vous car je crois en vos capacités ! Vous n'allez en faire qu'une bouchée de cet examen classant !