

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

### **I. Principes de réactivité**

#### A. Aspects thermodynamiques et cinétiques

1. Aspects thermodynamiques
2. Aspects cinétiques
3. Profils réactionnels
  - a. Généralités
  - b. État de transition et postulat de Hammond
  - c. Réactions compétitives

#### B. Réactivité de base

1. Types de réactions
2. Mécanismes réactionnels
  - a. Mécanismes homolytiques
  - b. Mécanismes hétérolytiques
3. Intermédiaires réactionnels
  - a. Carbocations
  - b. Carbanions
  - c. Radicaux
4. Types de sélectivités

### **II. Réactions acido-basiques**

#### A. Équilibre acido-basique selon Brønsted

1. Définitions
2. pKa

#### B. Force d'un acide et d'une base

1. Force d'un acide
2. Force d'une base

#### C. Réactions acido-basiques

### **III. Nucléophilie & électrophilie**

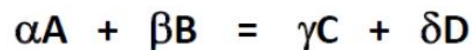
#### A. Définitions

#### B. Ambivalence nucléophilie / basicité

## I – Principes de réactivité

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

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



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

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

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

## A – Aspects thermodynamiques et cinétiques

### 1 – Aspects thermodynamiques

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

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

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

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

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

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

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

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

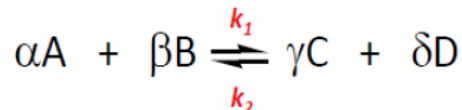
## 2 – Aspects cinétiques

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

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

### → Loi de vitesse :

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



Plus k est grand, plus la réaction sera rapide.

### → Loi d'Arrhenius :

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

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

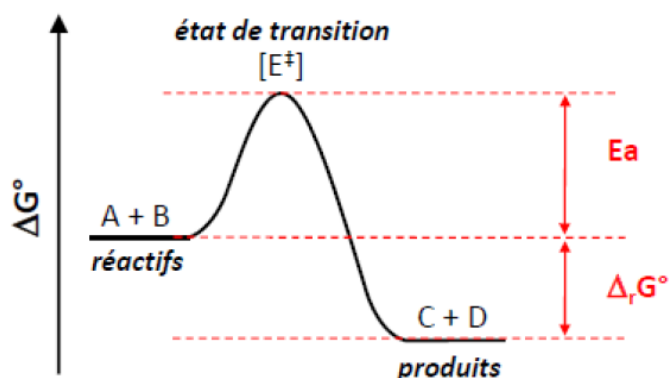
### Interprétation de la loi d'Arrhenius :

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

## 3 – Profils réactionnels

### a) Généralités

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



Deux points sont importants à mettre en évidence :

- La différence d'énergie **entre réactif et état de transition (Ea)** aura une influence sur la cinétique de la réaction.
- La différence d'énergie **entre réactifs et produits (ΔrG°)** aura une influence sur la thermodynamique de la réaction.

## b) Etat de transition et postulat de Hammond

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

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

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

### → Conséquences du Postulat de Hammond :

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

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

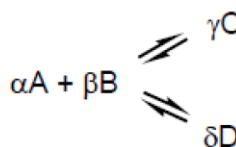
2) Dans une réaction avec IR :

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

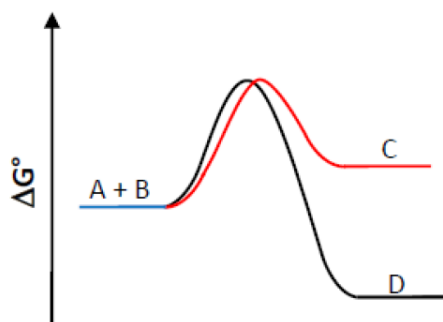


## c) Réactions compétitives

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



### → CAS 1 :

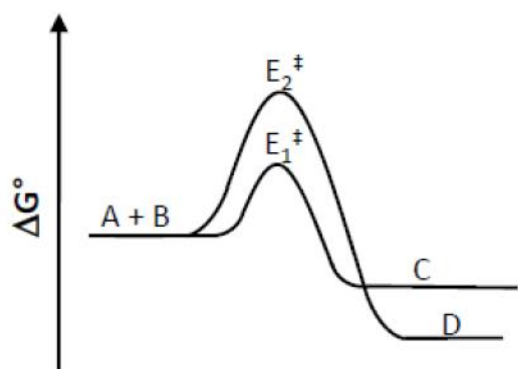


-  $E_a(C) = E_a(D) \rightarrow$  réactions **cinétiquement équivalentes**.

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

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

## → CAS 2 :



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

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

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

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

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

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

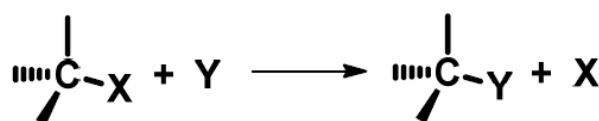
## B – Réactivité

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

### 1 – Types de réactions

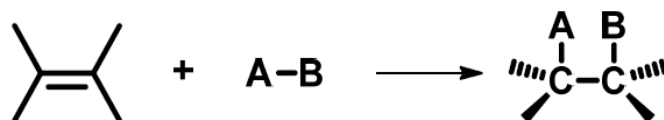
#### Substitution :

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



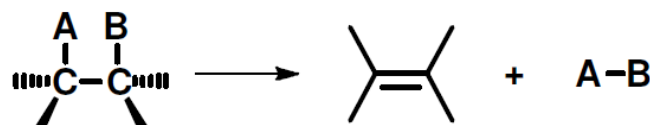
#### Addition :

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



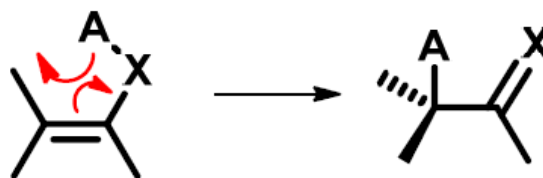
#### Elimination :

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

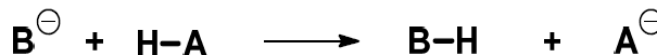


**Réarrangement / Transposition :**

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

**Réaction acido-basique :**

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

**Réaction d'oxydo-réduction :**

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



## 2 – Mécanismes réactionnels

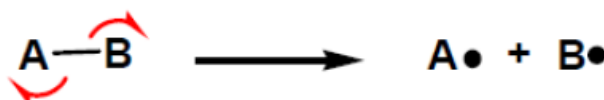
### Mécanisme réactionnel :

→ Description complète des mouvements d'électrons qui se produisent lors du passage du réactif au produit.

→ Description détaillée du déroulement de chaque étape d'une transformation chimique.

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

#### a) Mécanismes homolytiques



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

#### b) Mécanismes hétérolytiques



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

### 3 – Intermédiaires réactionnels

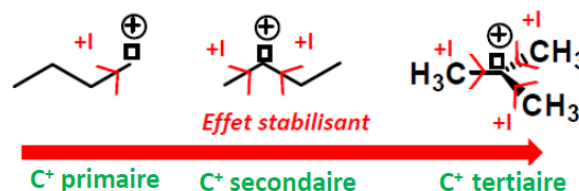
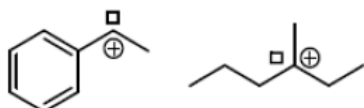
#### Intermédiaire réactionnel (IR) :

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

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

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

#### a) Carbocations



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

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

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

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

#### b) Carbanions



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

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

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

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

#### c) Radicaux



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

-Possèdent un électron libre dans leur cortège électronique.

### 4 – Types de sélectivités

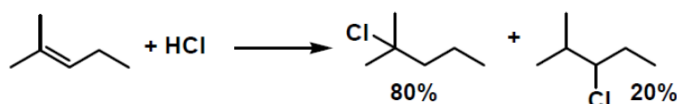
#### Sélectivité :

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

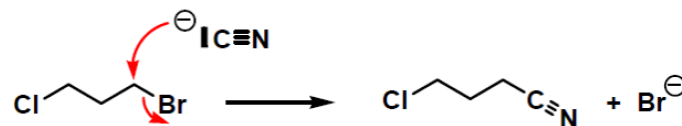
→ Sous **contrôle cinétique** en général (on utilisera le postulat de Hammond pour justifier le niveau énergétique le plus bas d'un chemin réactionnel).

**Régiosélectivité :**

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

**Chimiosélectivité :**

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

**Stéréosélectivité :**

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

**Stéréospécificité :**

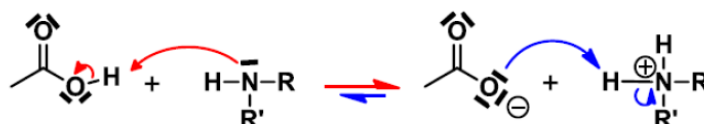
Se dit d'une réaction qui conduit à **un seul stéréoisomère**.

STEREOSPECIFICITE  
=  
100 % STEREOSELECTIVITE

(Ne vous prenez pas trop la tête avec les notions de stéréosélectivité et stéréospécificité. On lui a posé la question pour les PACES au S1 et il nous a clairement dit qu'il ne fallait pas s'y attarder.)

## II – Réactions acido-basiques

On distingue 2 types d'acidité :

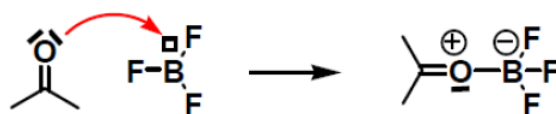


### → Selon Brønsted (plus fréquente) :

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

### → Selon Lewis (peu utilisée) :

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



## A – Equilibre acido-basique selon Brönsted

### 1 – Définitions

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

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

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

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

Après quelques manipulations mathématiques (*dont on se fiche*), on trouve :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

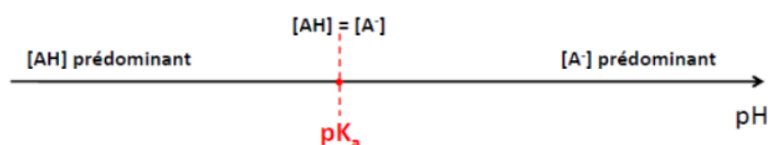
Quand  $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$ , on a **pH = pK<sub>a</sub>**. Le pK<sub>a</sub> correspond donc au pH à la demi-équivalence.

### 2 – pK<sub>a</sub>

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

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

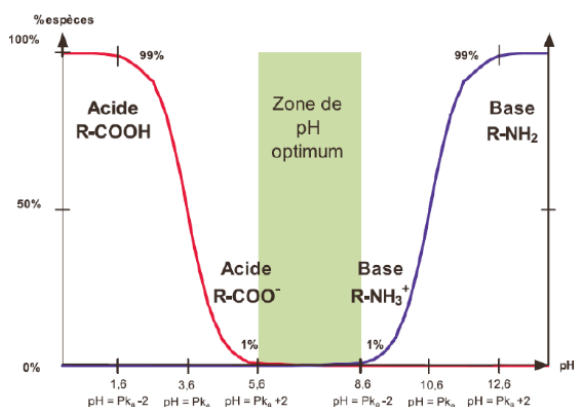
Le pK<sub>a</sub> lui a une très grande fourchette de valeurs, et permet de définir les **domaines d'existence préférentiels** entre un acide et une base. On peut d'ailleurs élaborer un **diagramme de prédominance** des espèces :



Conséquences de ce diagramme :

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

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

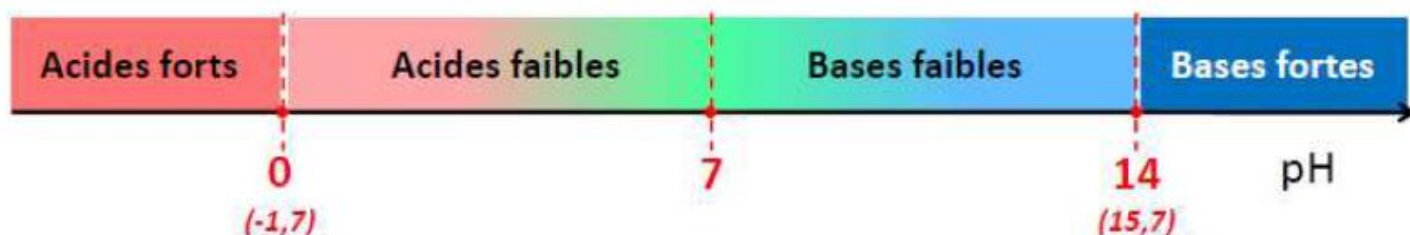


- **pH = pK<sub>a</sub> - 2** : on ne retrouve presque que la forme acide (protonée).

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

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

## B – Force d'un acide et d'une base



### 1 – Force d'un acide

On l'apprécie grâce au  $pK_a$  :

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

→ **Acide fort** :  $pK_a < 0$ . Plus le  $pK_a$  est faible, plus *l'acide* est **fort** et sa base conjuguée est **faible**. Il est **totalelement dissocié** en milieu aqueux.

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

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

### 2 – Force d'une base

On l'apprécie grâce au  $pK_a$  :

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

→ **Base forte** :  $pK_a > 14$ . Plus le  $pK_a$  est élevé, plus *la base* est **forte** et son acide conjugué est **faible**. Elle est **totalelement protonée** en milieu aqueux.

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

## C – Réactions acido-basiques

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

Deux couples acido-basiques sont mis en jeu :

- $\text{AH}/\text{A}^-$  défini par  $\text{pK}_{\text{a}1}$  et jouant le rôle d'acide.

- $\text{BH}^+/\text{B}$  défini par  $\text{pK}_{\text{a}2}$  et jouant le rôle de base.

→ Pour que la réaction ait lieu, il faut que le  $\text{pK}_{\text{a}}$  du couple jouant le rôle de base soit plus élevé que le  $\text{pK}_{\text{a}}$  du couple jouant le rôle d'acide ( $\text{pK}_{\text{a}2} > \text{pK}_{\text{a}1}$ ).

→ Pour que la réaction soit quasi-totale, il faut que la différence entre les  $\text{pK}_{\text{a}}$  de chaque couple soit d'au moins 3 ( $\text{pK}_{\text{a}2} - \text{pK}_{\text{a}1} \geq 3$ ).

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

## III – Nucléophilie & Électrophilie

### A – Définitions

Les réactions hétérolytiques :

-Sont principalement dues à la polarisation des liaisons.

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

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

### → NUCLÉOPHILE :

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

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

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

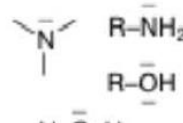
-**Plus faible** si augmentation de l'encombrement de la MOLECULE (cause : électrons moins accessibles pour former une liaison).

#### Possède :

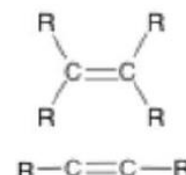
- une charge formelle
- un doublet libre / un doublet facilement mobilisable suite un à un mécanisme concerté
- une double/triple liaison



CHARGE FORMELLE



DNL



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

## → ÉLECTROPHILE :

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

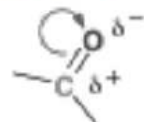
-Peut recevoir une paire d'électrons d'un **nucléophile** pour former une liaison.

### Possède :

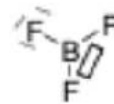
- une charge formelle
- une case (orbitale) susceptible de se libérer suite un à un mécanisme concerté
- une lacune électronique



CHARGE FORMELLE



CASE SUCCEPTIBLE DE SE LIBERER



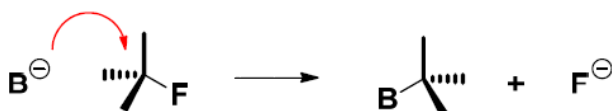
LACUNE ELECTRONIQUE

## B – Ambivalence Nucléophilie / Basicité

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

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

→ Réagir avec une espèce électrophile :

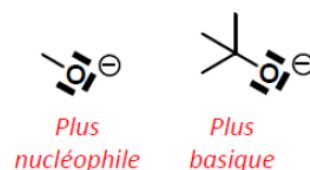


NUCLÉOPHILIE	BASICITÉ
-Ne dépend que de la <u>structure électronique</u> des réactifs (disponibilité des électrons) -Paramètre <b>cinétique</b>	-Ne dépend que de la <u>stabilité</u> des espèces (pKa d'un couple) -Paramètre <b>thermodynamique</b>

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

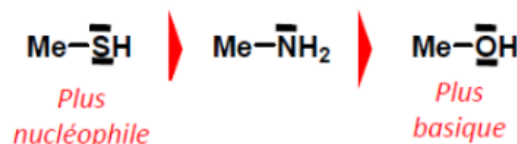
### - Encombrement stérique :

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



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

- Plus l'atome est volumineux, *plus* il est nucléophile et *moins* il est basique.
- Plus la molécule est électronégative, *moins* elle est nucléophile et *plus* elle est basique.



### Dédicaces

Dédi à Lafayette, mon animal toujours aussi paisible, aux boullards, à toutes mes conquêtes (c'est faux), à la cardio et à Simon Brezault, qui n'est définitivement pas bon au foot.