

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

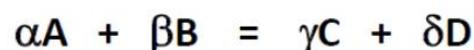
III. Nucléophilie & électrophilie

- 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**
 α , β , γ et δ 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**).

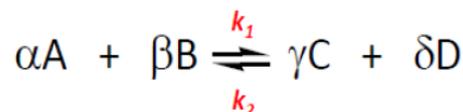
2 – Aspects cinétiques

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_a: énergie d'activation (ou énergie de l'état de transition)
T: température
R: constante des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹)

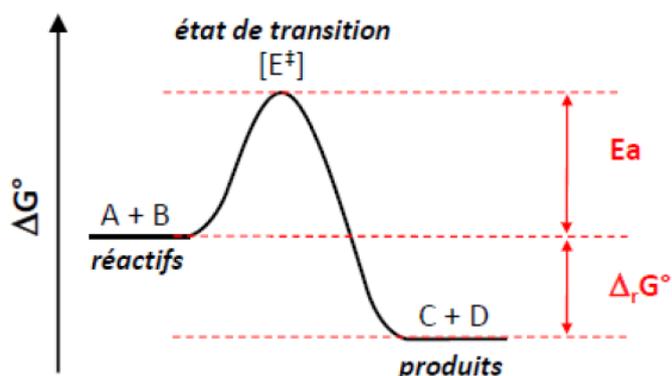
Interprétation de la loi d'Arrhenius :

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

3 – Profils réactionnels

a) Généralités

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



Deux points sont importants à mettre en évidence :

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

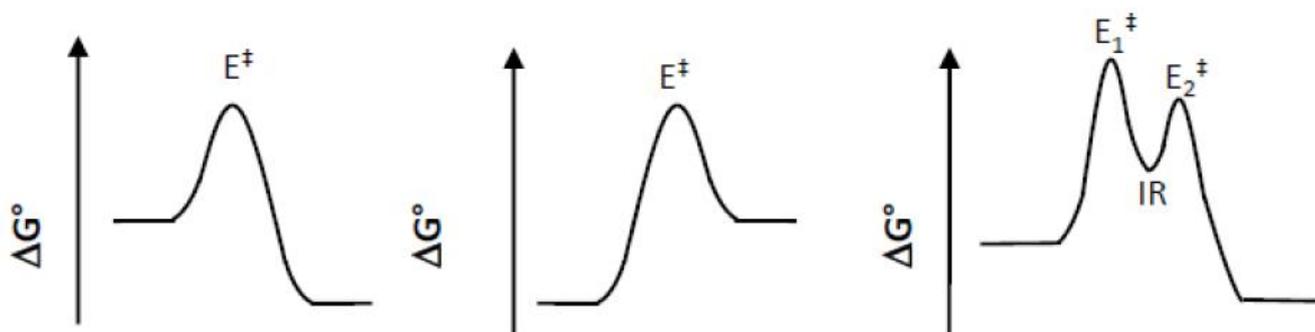
1) Dans une réaction sans intermédiaire réactionnel (IR) :

- 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.

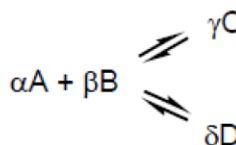
2) Dans une réaction avec IR :

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

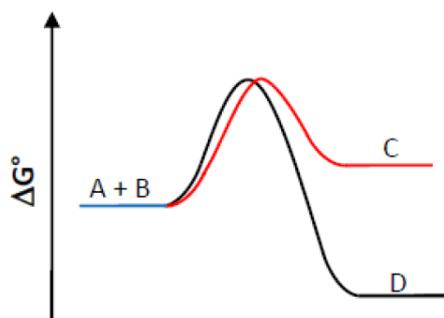


c) Réactions compétitives

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



→ CAS 1 :

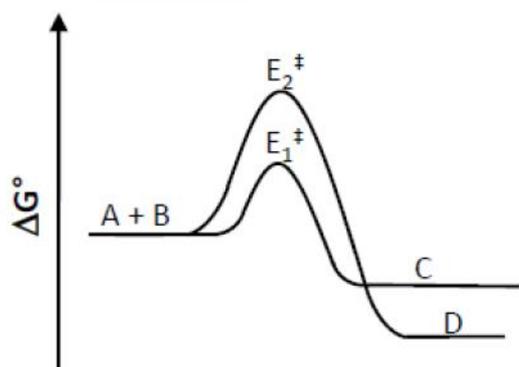


- $E_a(C) = E_a(D) \rightarrow$ réactions **cinétiquement équivalentes**.

- $\Delta_r G(C) > 0$ (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**.

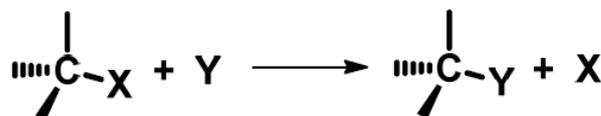
B – Réactivité

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

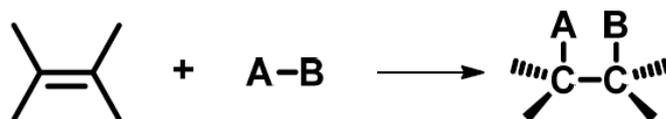
Substitution :

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



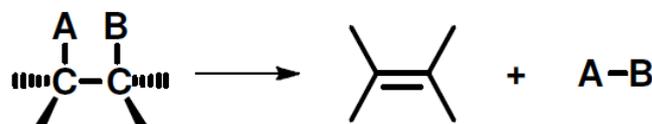
Addition :

Un système π est rompu au profit de deux liaisons σ formées.



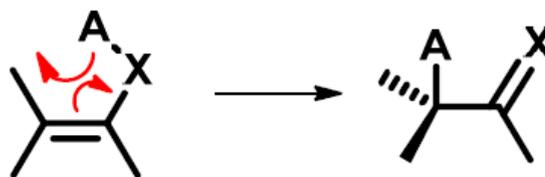
Elimination :

Deux liaisons σ sont rompues au profit d'un système π formé.

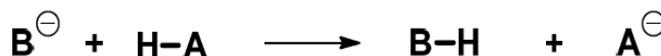


Réarrangement / Transposition :

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

**Réaction acido-basique :**

Echange de H⁺ entre un acide et base.

**Réaction d'oxydo-réduction :**

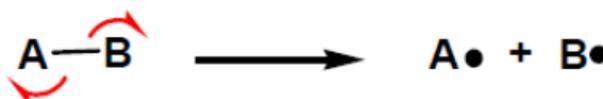
Modification de l'état d'oxydation de certains atomes d'une molécule en faisant appel à 2 couples RedOx.

**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- 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- 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

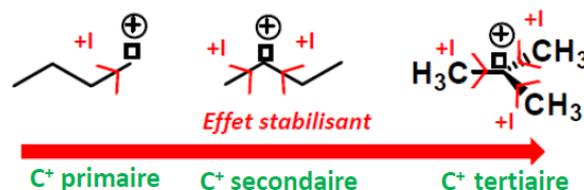
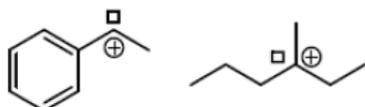
Intermédiaire réactionnel (IR) :

→ *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

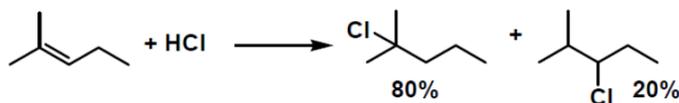
Sélectivité :

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

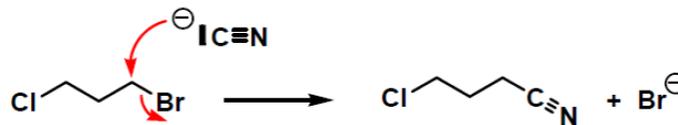
→ Sous **contrôle cinétique** en général (on utilisera le postulat de Hammond pour justifier le niveau énergétique le plus bas d'un chemin réactionnel).

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

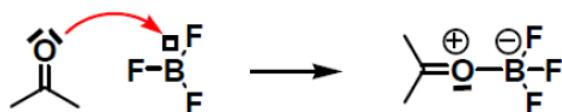
On distingue 2 types d'acidité :

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

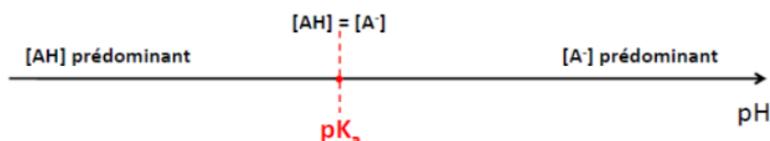
Quand $[\text{A}^-] = [\text{AH}]$, on a **pH = pK_a**. Le pK_a correspond donc au pH à la demi-équivalence.

2 – pK_a

pK_a (acides carboxyliques) : 4/5
pK_a (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).

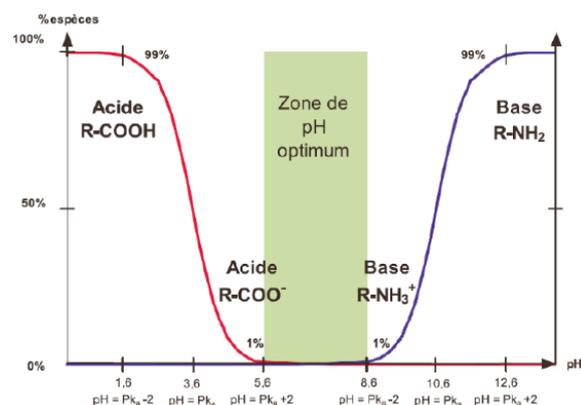
Le pK_a lui a une très grande fourchette de valeurs, et permet de définir les **domaines d'existence préférentiels** entre un acide et une base. On peut d'ailleurs élaborer un **diagramme de prédominance** des espèces :



Conséquences de ce diagramme :

- **pH = pK_a** : autant d'acide que de base
- **pH < pK_a** : plus d'acide que de base
- **pH > pK_a** : plus de base que d'acide

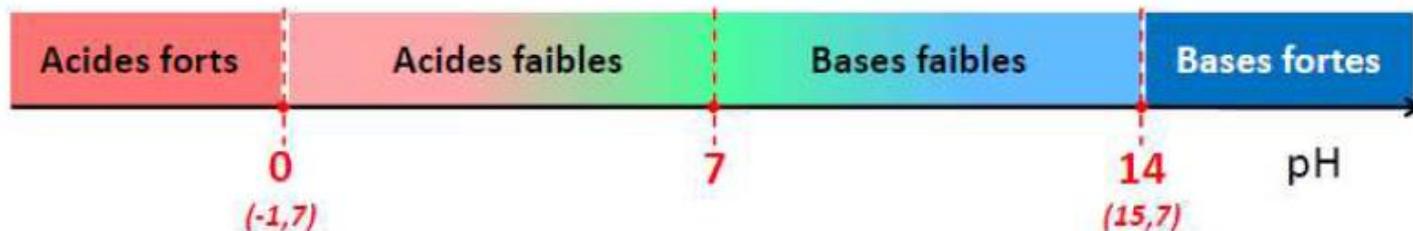
On considère qu'une **réaction est totale** lorsque que **pH = pK_a ± 2** :



- **pH = pK_a - 2** : on ne retrouve presque que la forme acide (protonée).
- **pH = pK_a + 2** : on ne retrouve presque que la forme basique (déprotonée).

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

B – Force d'un acide et d'une base



1 – Force d'un acide

On l'apprécie grâce au pKa :

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

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

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

2 – Force d'une base

On l'apprécie grâce au pKa :

→ **Base faible** : $7 < pK_a < 14$. Plus le pKa 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 pKa est **élevé**, plus **la base** est **forte** et son acide conjugué est **faible**. Elle est **totalemment 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 : $AH + B \rightleftharpoons A^- + BH^+$

Deux couples acido-basiques sont mis en jeu :

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

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

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

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

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

III – Nucléophilie & Électrophilie

A – Définitions

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

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

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).

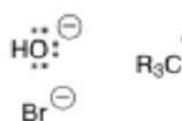
-**Plus faible** si augmentation de l'encombrement de la MOLÉCULE (cause : électrons moins accessibles pour former une liaison).

Possède :

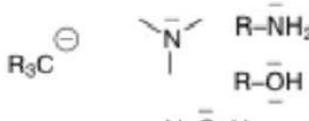
→ une charge formelle

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

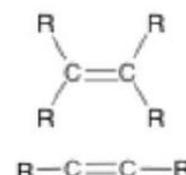
→ une double/triple liaison



CHARGE FORMELLE



DNL



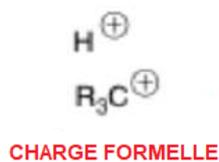
DOUBLE(S)/TRIPLE(S) LIAISON(S)

→ ÉLECTROPHILE :

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

-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

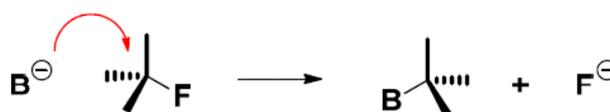


B – Ambivalence Nucléophilie / Basicité

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

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

→ Réagir avec une espèce électrophile :

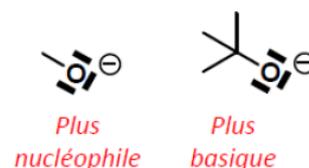


<u>NUCLÉOPHILIE</u>	<u>BASICITÉ</u>
-Ne dépend que de la <i>structure électronique</i> des réactifs (disponibilité des électrons) -Paramètre cinétique	-Ne dépend que de la <i>stabilité</i> des espèces (pKa d'un couple) -Paramètre thermodynamique

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

- Encombrement stérique :

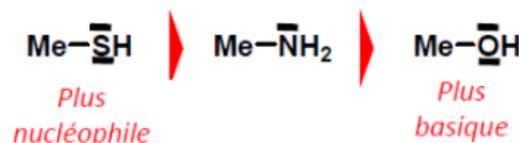
➤ Plus la molécule est **encombrée**, *moins* elle est **nucléophile** et *plus* elle est **basique**.



- 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 bouyards, à toutes mes conquêtes (c'est faux), à la cardio et à Simon Brezault, qui n'est définitivement pas bon au foot.