

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

Bienvenu dans ce cours super important pour comprendre les notions de réactivité des prochains cours !

Avant de commencer ce cours, je vous fais un petit topo de thermodynamique afin que vous compreniez plus facilement les cours :

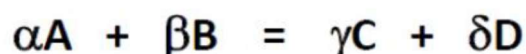
On définit l'endergonie ou l'exergonie d'une réaction par rapport à sa variation enthalpie : si la réaction est endergonique  $\Delta rG^\circ > 0$ , si elle est exergonique  $\Delta rG^\circ < 0$  et la réaction se fait de manière spontanée

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

Cela représente une transition avec une instabilité et une modification de la structure tridimensionnelle : c'est une **réaction chimique**.

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



A et B sont appelés **réactifs**

C et D sont appelés **produits**

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

L'évolution de ce système chimique, qui permet de passer des réactifs aux produits, est globalement dirigée par deux grands domaines fondamentaux :

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

## 1. Aspects thermodynamiques et cinétiques

### A. Aspects thermodynamiques

Pour tout système chimique en évolution, on définit un **quotient de réaction  $Q_r$**  qui dépend des activités des réactifs et des produits au sein du système.

Ce quotient  $Q_r$  est le **rapport** entre les activités des produits et les activités des réactifs. On note que les activités sont à la **puissance des coefficients stœchiométriques**.

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

La plupart des réactions sont des transformations thermodynamiques renversables. Si on attend suffisamment longtemps, on atteint un **état d'équilibre**. On a à ce moment-là :  **$Q_r$  (quotient de réaction) = K (cte d'équilibre)**.

Il existe également des réactions thermodynamiquement irréversibles.

D'un point de vue thermodynamique, cet équilibre est caractérisé **par la variation de l'enthalpie libre standard** (=enthalpie de Gibbs).

Pour une réaction donnée, on note :

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

Cette enthalpie libre standard exprime la différence d'énergie entre l'état final (produits) et l'état initial (réactifs). Plus **K est grand**, plus  **$\Delta rG^\circ$  est négatif**.

Cela signifie que plus la constante d'équilibre est élevée, plus l'état final est bas en énergie par rapport à l'état initial.

Une des autres lois de la thermodynamique permet d'exprimer  $\Delta G$  d'une autre façon :

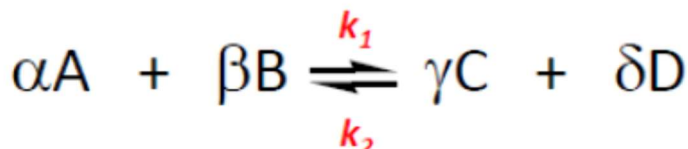
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$$

où **H** représente le facteur enthalpique (les forces de liaisons) et **S** le facteur entropique (le désordre).

## B. Aspects cinétiques

Lorsque le système est à l'équilibre, la constante de réaction K correspond au **quotient** des **constantes de vitesses k1 et k2**.

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



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

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

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

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

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

**A** → facteur pré-exponentiel (constante : représente la fréquence des collisions et tient compte des facteurs stériques)

**Ea** → énergie d'activation (ou énergie de l'état de transition, paramètre très important, permet de déterminer des éléments d'ordre cinétique)

**R** → constante des gaz parfaits (**8,314 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>**)

**T** → température (toujours exprimée en Kelvin)

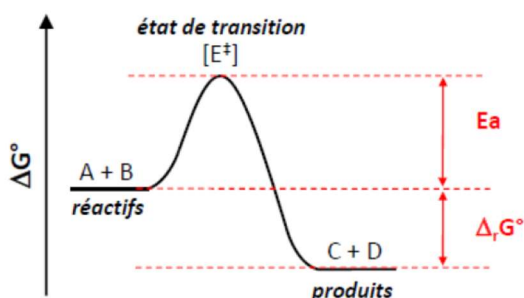
Plus **Ea est élevée**, plus k est petite et plus **la réaction est lente**. En corollaire, plus Ea est faible, plus k est élevée et plus la réaction est rapide.

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

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

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

## C. Profils réactionnels



→ La différence d'énergie entre les réactifs et l'état de transition (**Ea**) exercera une influence sur la **cinétique** de la réaction.

→ La différence d'énergie entre les réactifs et les produits (**ΔrG°**) exercera une influence sur la **thermodynamique** de la réaction.

## a. État de transition et postulat de Hammond

La cinétique de la réaction se traduit donc par l'existence d'une barrière à franchir pour passer des réactifs aux produits. On appelle cette barrière **l'état de transition  $E^\ddagger$**  (maximum d'énergie). Il n'est ni isolable ni caractérisable car trop haut en énergie. La barrière d'énergie microscopique associée vaut  **$E_a$  (énergie d'activation)**.

La connaissance du niveau énergétique des états de transition est indispensable pour connaître la cinétique de la réaction. On a vu que ces états de transition ne peuvent pas être isolés. Pourtant, on peut déduire leur structure et donc classer leur stabilité.

En effet, **Hammond** a postulé que :

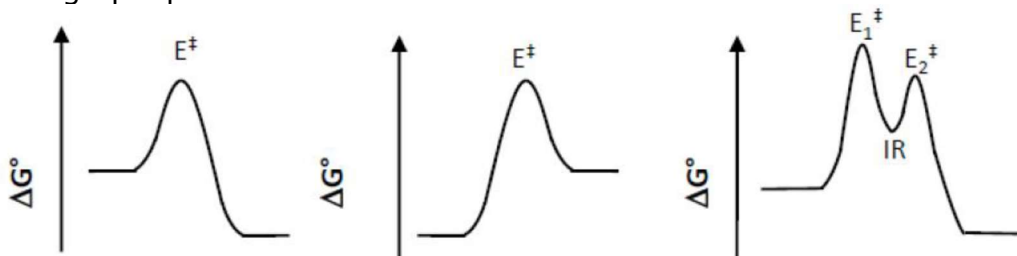
**« La structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie ».**

→ **Conséquences** du Postulat de Hammond :

♪ Dans une réaction **sans intermédiaire réactionnel (IR)** :

$E^\ddagger$  sera structuralement plus proche des **réactifs** dans le cas d'une réaction **exergonique** (réactifs plus hauts en énergie que les produits et donc plus proches de l'état de transition) → 1<sup>er</sup> graphique.

Sinon, dans le cas d'une réaction **endergonique** il sera structuralement plus proche des **produits** (produits plus hauts en énergie que les réactifs et donc plus proches de l'état de transition) → 2<sup>nd</sup> graphique.

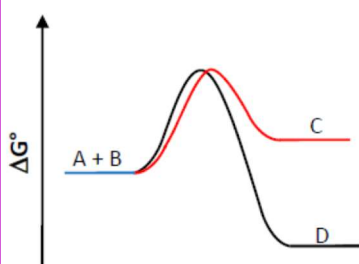


♪ Dans une réaction **avec IR** :

-  $E^\ddagger$  sera structuralement plus proche des **IR** dans **tous les cas** (car différence d'énergie toujours plus petite entre  $E^\ddagger$  et IR qu'entre  $E^\ddagger$  et les réactifs ou les produits, que la réaction soit endergonique ou exergonique) → 3<sup>ème</sup> graphique.

## b) Réactions compétitives

**Cas 1** : voie C endergonique et voie D exergonique avec  $E_a$  identiques



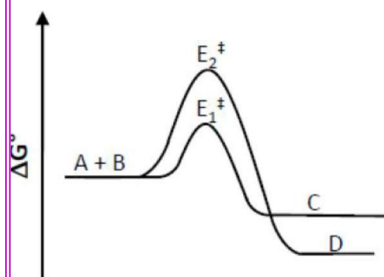
→  $E^\ddagger$  a le même niveau d'énergie donc  $E_a$  identique → réactions **cinétiquement équivalentes**

→ C a un niveau d'énergie plus élevé que D donc  $\Delta_r G^\circ > 0$  pour  $(A + B \rightarrow C)$  et  $\Delta_r G^\circ < 0$  pour  $(A + B \rightarrow D)$  → **réaction  $(A + B \rightarrow D)$  thermodynamiquement favorisée**

**Cas 2** : voie C et voie D exergoniques avec  $E_a$  différents

→  $E_a(C) < E_a(D)$  → voie C cinétiquement favorisée

→  $\Delta_r G^\circ(D) < \Delta_r G^\circ(C)$  → voie D thermodynamiquement favorisée



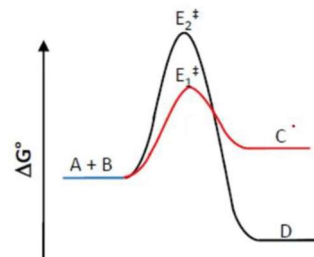
Si la différence d'enthalpie libre entre les 2 voies est faible, la voie C favorisée.

Si la différence d'énergie d'activation entre les 2 voies est faible, la voie D favorisée.

**Cas 3** : voie C endergonique et voie D exergonique avec  $E_a$  différents

→  $E_a(C) < E_a(D)$  → voie C cinétiquement favorisée

→  $\Delta_r G^\circ(D) < 0$  et  $\Delta_r G^\circ(C) > 0$  → voie D thermodynamiquement favorisée



Donc :

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

On **favorise cinétiquement** la réaction avec **l' $E_a$  la plus faible** car il faut fournir moins d'énergie pour franchir la barrière qu'est l'état de transition, qui est donc plus rapide à atteindre.

On peut ici exercer sur le système un réel **contrôle** de son évolution, en jouant notamment sur la **température** (+++ très important de ne pas les mélanger) :

- **Diminution** de la température qui diminue l'énergie du système : il est difficile de franchir l'état de transition donc on favorise la voie la moins demandeuse en énergie (avec l' $E_a$  la plus faible) → **contrôle cinétique**

- **Augmentation** de la température qui augmente l'énergie du système : il est facile de franchir l'état de transition donc favorise la voie aboutissant au produit le plus stable (avec  $\Delta_r G^\circ$  le plus négatif) → **contrôle thermodynamique**

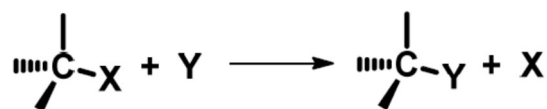
## 2. Aspects thermodynamiques et cinétiques

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

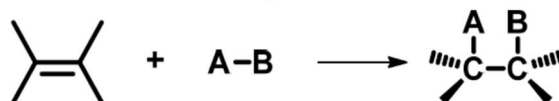
On peut classer les différentes réactions en fonction du **type de mécanisme** ou du **type de réaction**.

## A. Types de réactions

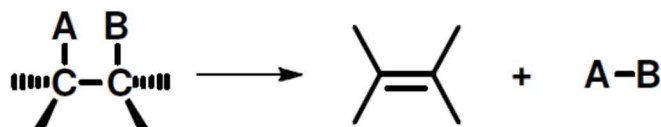
✓ **Substitution** : groupement qui remplace un autre sans modifier la nature des liaisons.



✓ **Addition** : un système  $\pi$  est rompu au profit de 2 liaisons  $\sigma$  formées. Donc on a une double liaison qui va donner deux liaisons simples.



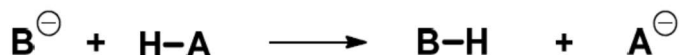
✓ **Élimination** : deux liaisons  $\sigma$  sont rompues au profit d'un système  $\pi$  formé. C'est l'inverse de l'addition.



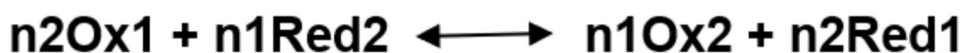
✓ **Réarrangement = Transposition** : on garde la même formule brute mais on modifie le squelette carboné (change l'agencement et le type de liaison au sein de la molécule).



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



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



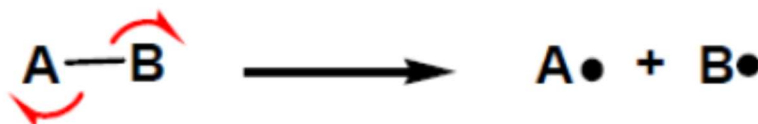
## B. Mécanismes réactionnels

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

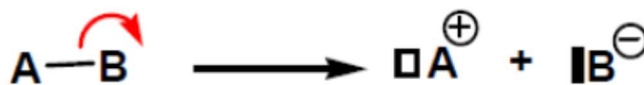
- Quelles liaisons sont rompues / formées et dans quel ordre ?
- Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels et états de transition ?
- Quelles sont les vitesses relatives de chaque étape élémentaire ?

Il existe deux grands types de rupture de liaison :

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



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

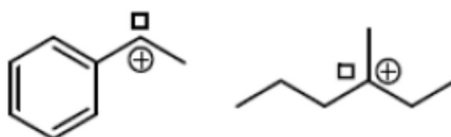


### C. Intermédiaires réactionnels

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

On distingue :

→ **Les carbocations (C+)** : chargés *positivement*. Ils ont perdu leur électron lors d'une rupture **hétérolytique**.



→ **Les carbanions (C-)** : chargés *négativement*. Ils ont récupéré les 2 électrons lors d'une rupture **hétérolytique**.



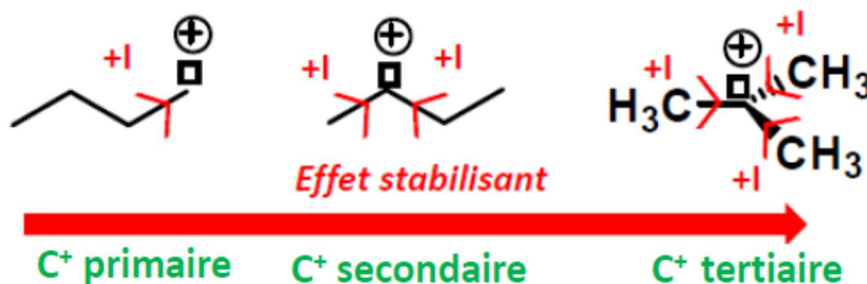
→ **Les radicaux** : *non chargés*. Ils ont récupéré leur électron lors d'une rupture **homolytique**. Leur stabilité correspond à celle des carbocations.



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

• Dans le cas des carbocations (C+), plus celui-ci sera **substitué** par des groupements alkyl, plus il sera **stable**.

En effet, un groupement alkyl génère des **effets inductifs donneurs** d'électrons (*puisque composé d'éléments peu électronégatifs*) et va donc avoir tendance à atténuer la charge positive du carbocation. Plus on a de groupements alkyl, plus on a d'effets inductifs donneurs et plus on a une forte atténuation de la charge positive.





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

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

▪ Dans le cas des carbanions (C<sup>-</sup>), c'est exactement l'inverse : plus celui-ci sera **substitué** par des groupements alkyl, plus il sera **instable**.

En effet les groupements alkyl, par leurs **effets inductifs donneurs**, vont enrichir la charge négative du carbanion et le déstabiliser.

Ainsi, un carbanion tertiaire va être moins stable qu'un carbanion secondaire lui-même moins stable qu'un carbanion primaire.

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

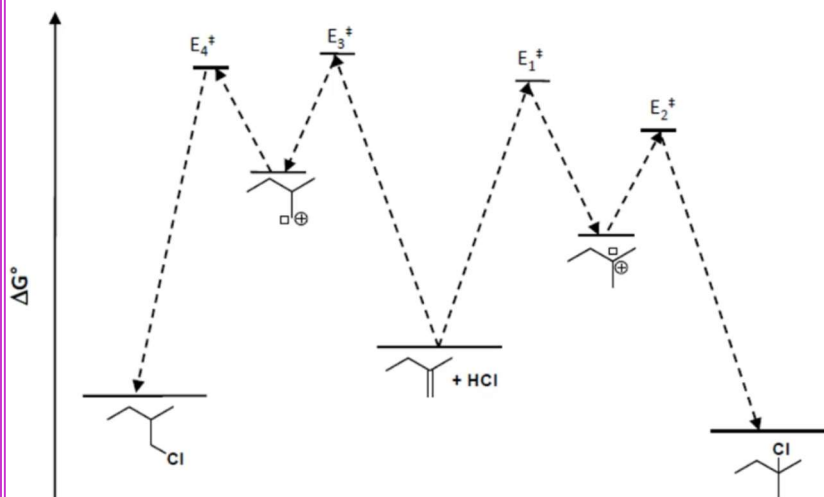
### **Petit récap, mnémo et explications des familles :**

Un carbocation a une case vacante dans sa configuration électronique qui est à l'origine d'une instabilité, du coup pour le stabiliser il lui faut des effets inducteurs donneurs apporté par les alkyls : il sera donc plus stable plus substitué.

A l'inverse, un carbanion a un DNL riche en électrons à l'origine de son instabilité. En le substituant avec des alkyls, il ne sera que plus instable à cause de l'apport d'électrons.

Pour ne pas confondre : carbocation a beaucoup de c dans son nom, du coup plus il est substitué plus il est stable alors que carbanion n'en a qu'un, il est donc plus stable moins substitué.

### ❖ Exemple d'un mécanisme réactionnel :



Addition nucléophile du HCl sur le 2-éthylpropène.

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

- **1<sup>er</sup> IR** : addition du H sur C1 avec formation du C<sup>+</sup> de droite : C<sup>+</sup> tertiaire plus stable (niveau d'énergie plus faible) → E<sup>1</sup> et E<sup>2</sup> plus bas en énergie (E<sub>a</sub> plus faibles) donc la voie est favorisée

- **2<sup>ème</sup> IR** : addition du H sur C2 avec formation du C<sup>+</sup> de gauche : C<sup>+</sup> primaire moins stable (niveau

d'énergie plus élevé) → E<sup>3</sup> et E<sup>4</sup> plus hauts en énergie (E<sub>a</sub> plus élevées) donc la voie est défavorisée

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

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

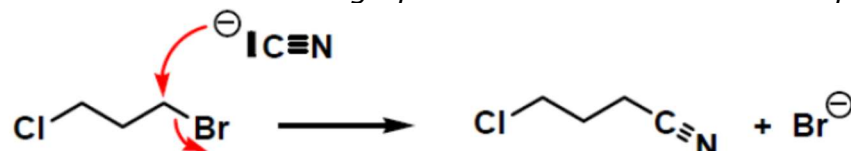
## D. Sélectivités

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

Une réaction peut être :

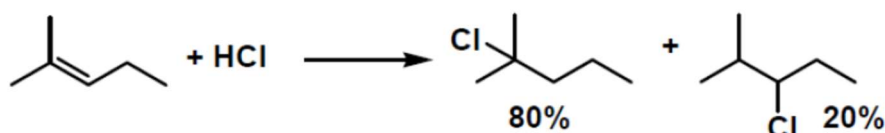
□ **Chimiosélective** : ne modifie qu'une fonction de la molécule sur toutes celles pouvant réagir

Exemple : le groupement nitrile  $CN^-$  va régir préférentiellement avec le Br plutôt qu'avec le Cl.



□ **Régiosélective** : conduit à des isomères de positions dans des proportions différentes (jusqu'à 100% de sélectivité).

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



□ **Stéréosélective** : conduit à des stéréoisomères dans des proportions différentes (jusqu'à 100% de sélectivité).



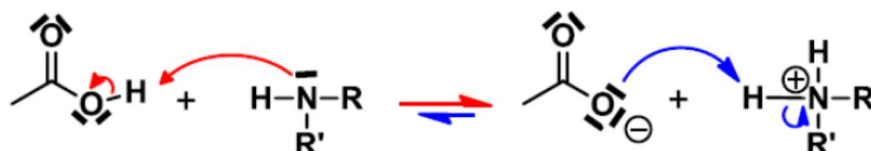
La plupart des sélectivités seront donc observées sous **contrôle cinétique** et l'on pourra donc, en faisant varier la température, jouer sur la sélectivité de la réaction.

## II. Réactions acido-basiques

On distingue 2 types d'acido-basicité :

♪ Selon **Brönsted** : correspond à un échange de **protons** entre deux molécules.

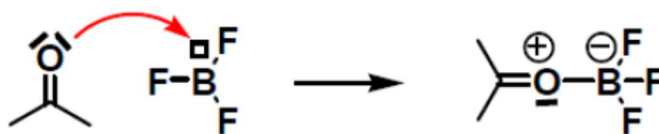
Exemple : transfert de  $H^+$  entre un acide carboxylique à une amine.





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

Exemple : liaison de coordinence entre le DNL de l'oxygène et l'orbitale vacante du  $\text{BF}_3$ .



## 1. Équilibre acido-basique selon Brönsted

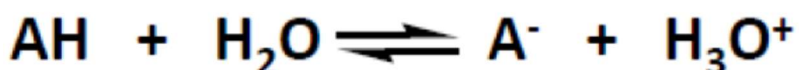
### A. Définitions

Par définition, un acide est une espèce capable de **céder un proton** à une autre espèce susceptible de la récupérer.

On peut écrire :



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



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

La **constante d'équilibre  $K_a$** , aussi appelée **constante d'acidité**, s'écrit :

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

Pour toute solution aqueuse, on définit le **pH** de la manière suivante :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On peut exprimer la concentration en  $\text{H}_3\text{O}^+$  sous la forme :

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

Ainsi :

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

Soit :

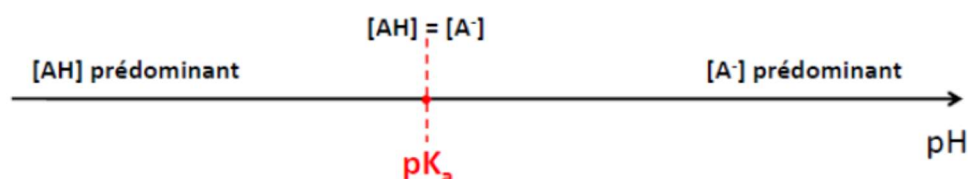
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Quand  **$[\text{A}^-]$  (base conjuguée) =  $[\text{AH}]$  (acide)**, on a  $\log 1 = 0$  et  **$\text{pH} = \text{p}K_a$**  : Le  $\text{p}K_a$  correspond donc au  $\text{pH}$  à la demi-équivalence.

## B. pKa

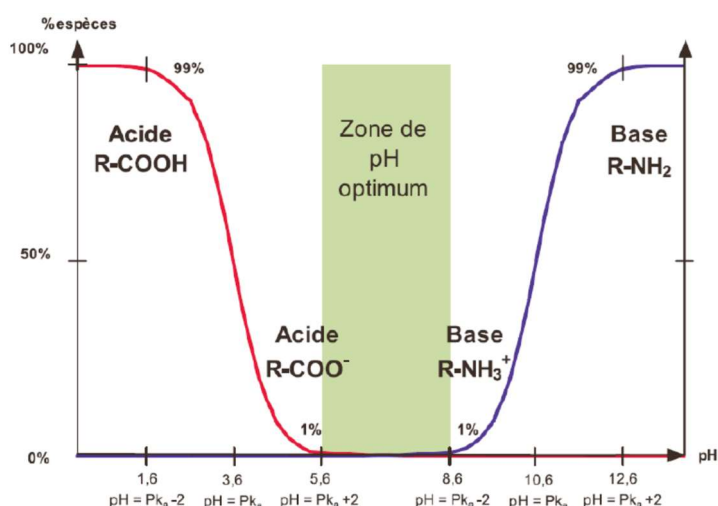
Le pKa définit une frontière entre les domaines d'existence préférentiels de deux espèces (l'acide et sa base conjuguée).

Ainsi, on peut définir un **diagramme de prédominance** des espèces :



Conséquences de ce diagramme :

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



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

Pour un composé, on considère généralement que lorsque :

- **pH = pKa - 2** : on ne retrouve presque que la forme acide.
- **pH = pKa + 2** : on ne retrouve presque que la forme basique.

## 2. Force d'un acide et d'une

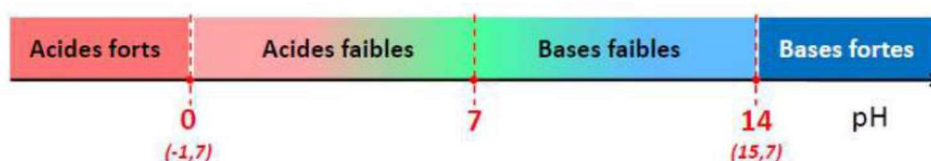
### base

De manière générale, les **acides inorganiques** sont des acides plutôt **forts** alors que les acides organiques sont des acides plutôt faibles.

Cependant, il faut garder à l'esprit qu'il existe des acides inorganiques faibles et des acides organiques forts.

Valeurs de pKa très importantes :

- pKa (**acides carboxyliques**) = **[4-6]**
- pKa (**amines**) = **9**



- ☐ un **acide fort** est totalement dissocié dans l'eau. On a : **pKa < 0**.
- ☐ un **acide faible** est partiellement dissocié dans l'eau. On a : **0 < pKa < 7**.
- ☐ une **base faible** est partiellement dissociée dans l'eau. On a : **7 < pKa < 14**.
- ☐ une **base forte** est totalement dissociée dans l'eau. On a : **pKa > 14**.

**Table de pKa**

Acides inorga	pKa	Acides Orga	pKa
H-I	-9	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	0
H-Br	-8	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0,2
H-Cl	-7	HCO <sub>2</sub> H	3,8
H-HSO <sub>4</sub>	-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	4,2
H-NO <sub>3</sub>	-1,5	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4,8
H-SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> CH-H	9
H-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10
H-F	3,2	NO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	10,2
H-HCO <sub>3</sub>	3,9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	10,6
H-HS	7,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	15,9
H-CN	9,2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> -H	20
H-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	9,2	HC≡C-H	26
H-OH	15,7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	41
H-NH <sub>2</sub>	33	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	50

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

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

*Les deux varient donc en sens inverse ++*

Au sens de Brönsted :

➤ **Acide** : composé capable de libérer des protons.

On caractérise la **force d'un acide** en étudiant la **stabilité** de sa base conjuguée.

*En effet : plus la base conjuguée est stable, plus le relâchement d'un proton par l'acide est favorisé et donc plus l'acide est fort.*

La stabilité de la base conjuguée est contrôlée par des **effets électroniques** (inductifs et/ou mésomères).

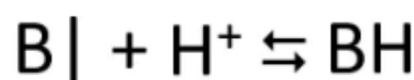


➤ **Base** : composé capable d'accepter des protons.

On caractérise la **force d'une base** en étudiant l'**enrichissement en électrons** de la base elle-même.

*En effet : plus la base est enrichie en électrons, plus le recrutement d'un proton par l'acide est favorisé et donc plus la base est forte.*

L'enrichissement en électrons de la base conjuguée est également contrôlé par des **effets électroniques** (inductifs et/ou mésomères).



### 3. Réactions acido-basiques

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

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

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

Cet équilibre se note :



Notons deux propriétés :

❖ Pour que la réaction soit **réalisable**, il faut que  $pK_a$  du couple jouant le rôle de base soit plus élevé que le  $pK_a$  du couple jouant le rôle d'acide.

**Il faut donc  $pK_a 2 > pK_a 1$  pour que la réaction ait lieu.**

❖ Pour que la réaction soit **quasi-totale** (largement déplacée vers les produits), il faut que la différence de  $pK_a$  entre les 2 couples soit d'au moins 3 unités.

**Il faut donc  $pK_a 2 - pK_a 1 \geq 3$  pour une réaction quasi-totale.**

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

On retiendra que lorsqu'un **acide carboxylique** est présent dans une réaction acido-basique, il jouera toujours le rôle de l'acide *mais une amine ne jouera pas toujours le rôle de base* +++.

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

- ✓ Savoir estimer la **force relative** des acides et des bases
- ✓ Connaître les  **$pK_a$**  des acides et des bases les plus courants

### III. Nucléophilie et Électrophilie

Lors des **réactions hétérolytiques**, liées à la **polarisation** des liaisons, on a la formation de deux espèces ioniques de charge opposée.

Une caractéristique fondamentale des réactions hétérolytiques est que l'on a toujours un **mouvement d'électrons** des sites riches en électrons (nucléophiles) **vers** les sites pauvres en électrons (électrophiles).

#### 1. Définitions

##### A. Nucléophilie

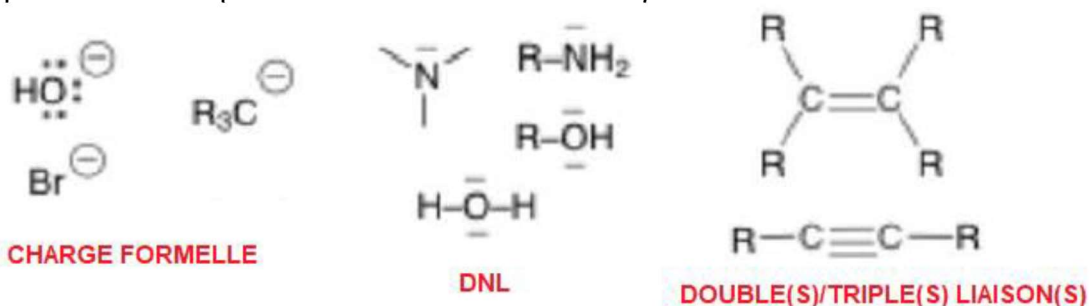
**Nucléophile** : réactif possédant un atome central relativement riche en électrons (à forte densité électronique) pouvant former une liaison en donnant une paire d'électrons à un atome électroniquement pauvre (électrophile).

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

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

On observe différents types de nucléophiles :

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



Plus le doublet d'électrons est **disponible**, plus le site est **nucléophile**. Ainsi, plus les atomes sont **volumineux**, **plus** ils sont **nucléophiles** (en effet, leurs électrons sont moins attirés par le noyau).

De plus, la nucléophilie est sensible à l'encombrement : plus une molécule est **encombrée**, **moins** elle est nucléophile.

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

## B. Électrophilie

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

Un électrophile dispose :

- ♪ D'une case **vide** (lacune électronique)
- ♪ D'une case **susceptible de se libérer** au cours d'un mécanisme

On observe différents types d'électrophiles :

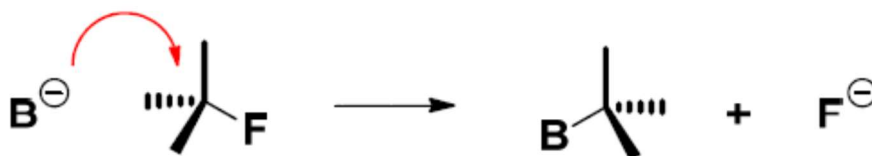
- Espèces chargées *positivement* (cations, carbocations)
- Espèces neutres possédant une *lacune électronique*
- Espèces neutres pouvant libérer une lacune électronique (acides de Lewis)



## 2. Ambivalence nucléophilie / basicité

Une espèce riche en électrons va avoir la possibilité de réagir de 2 façons différentes :

- ☐ Capter un proton (va se comporter comme une **base**) 
$$B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$$
- ☐ Réagir avec un site déficitaire en électrons (va se comporter comme un **nucléophile**)



La nucléophilie correspond à la disponibilité des doublets électroniques. C'est une grandeur qui ne dépend que de la **structure électronique** des réactifs et qui est donc purement **cinétique**. En revanche, la basicité au sens de Brönsted est une grandeur liée uniquement au  $pK_a$  d'un couple et à la **stabilité** des espèces. C'est donc un paramètre lié à un équilibre **thermodynamique**.

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

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

➤ L'encombrement stérique :

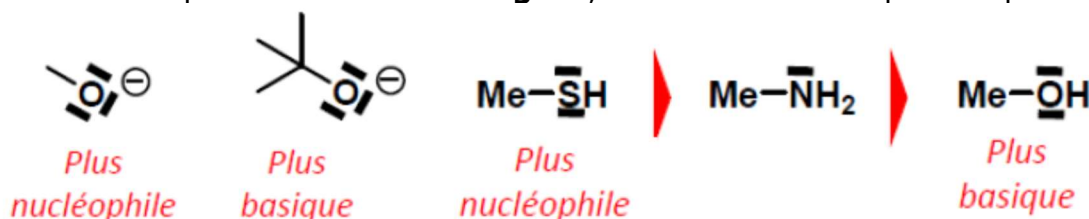
Plus une espèce va être **encombrée** stériquement, plus elle va perdre son caractère nucléophile au profit de son caractère **basique**.

À charge équivalente, une molécule plus petite réagira plus vite, et donc aura un caractère plus nucléophile.

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

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

Plus l'atome porteur est **électronégatif**, moins il est nucléophile et plus il est **basique**.



***Voilà la fin de ce cours <3 Bossez bien et ne lâchez rien, vous êtes les meilleurs !!!***