

**Exercice V-1**

Quels sont dans la liste suivante, les réactifs électrophiles et les réactifs nucléophiles ?

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$

$\text{H}_2\text{O}$  par les doublets de l'oxygène, nucléophile faible,

$\text{HO}^-$  nucléophile fort en raison de la charge négative,

$\text{H}_3\text{O}^+$  électrophile fort,

$\text{NH}_3$  excellent nucléophile, disponibilité du doublet de l'azote,

$\text{CH}_4$  ni électrophile, ni nucléophile,

$\text{BH}_3$  électrophile, acide de Lewis,

$\text{ROH}$  nucléophile (idem  $\text{H}_2\text{O}$ ),

$\text{HCl}$  libère  $\text{H}^+$  électrophile fort,  $\text{Cl}^-$  nucléophile faible

$\text{CH}_3\text{Li}$  :  $\text{Li}^+\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  nucléophile

$\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}^+$  électrophile,  $\text{HSO}_4^-$  nucléophile faible

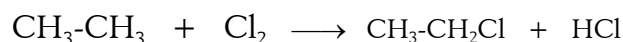
$\text{NO}_2^+$  électrophile fort,

$\text{NO}_3^-$  nucléophile faible,

$\text{SO}_3$  électrophile fort (charge + sur S)

**Exercice V-2**

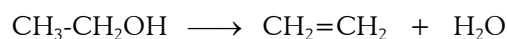
A partir des énergies de liaison, indiquer si ces réactions sont possibles :



$$\Delta H^0 = (395 + 243) - (340 + 431) = -133 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = 0$$

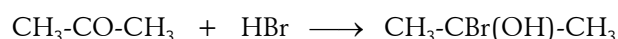
$$\Delta G^0 < 0 \text{ donc réaction possible}$$



$$\Delta H^0 = 75 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 > 0$$

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$ . Pour que la réaction soit possible il faut  $\Delta G^0 < 0$ . Réaction possible si T suffisamment élevée.



$$\Delta H^0 = 28 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 < 0$$

$\Delta G^0 > 0$ . Réaction impossible.

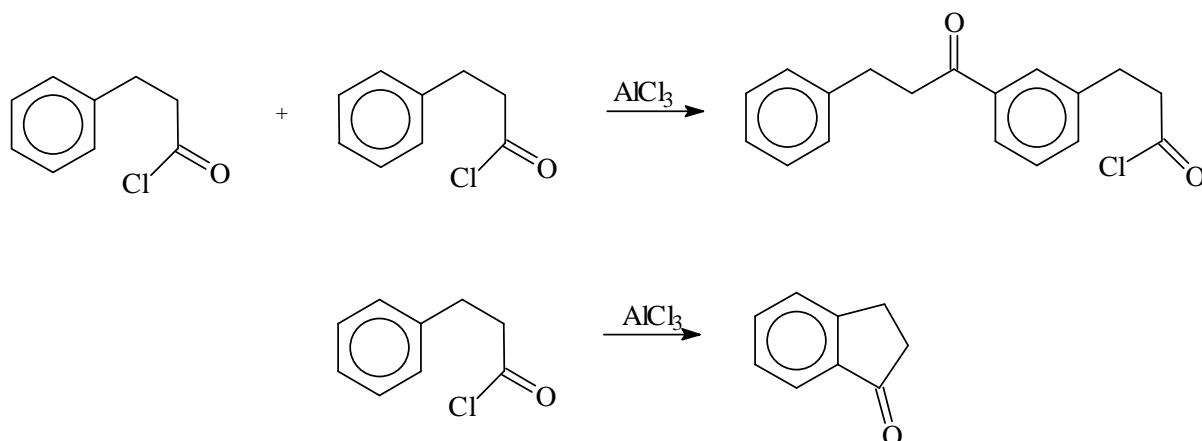
Liaison	H - H	H - Cl	H - Br	H - I	Cl - Cl	Br - Br	I - I
$\Delta_r H^0$	435	431	368	297	243	192	151
Liaison	C - H	O - H	N - H	S - H	C - C	C - O	C - N
$\Delta_r H^0$	395	430	375	345	350	370	300
Liaison	C - Cl	C - Br	C - I	C = C	C = O	C = C	C = N
$\Delta_r H^0$	340	280	220	610	740	835	850

Énergies de liaison à 298 K en kJ/mol.

### Exercice V-3

La molécule suivante peut donner deux réactions de condensation :

- condensation entre deux molécules (réaction intermoléculaire)
- condensation sur elle-même (réaction intramoléculaire)



En vous appuyant sur les variations d'enthalpie et d'entropie, indiquer quelle réaction sera favorisée.

Mêmes liaisons mises en jeu pour les deux réactions, donc même  $\Delta H^0$

$\Delta S^0 = 0$  pour réaction 1

$\Delta S^0 > 0$  pour réaction 2

$\Delta G^0_2 < \Delta G^0_1$  donc réaction 2 favorisée.

### Exercice V-4

On considère le 2-chloro-3-phénylbutane.

- 1) Notez les deux carbones asymétriques.
- 2) On traite le stéréoisomère 2S,3S par de l'hydroxyde de sodium dilué dans un solvant aprotique polaire ; on observe une substitution nucléophile d'ordre 2, menant à un composé A.

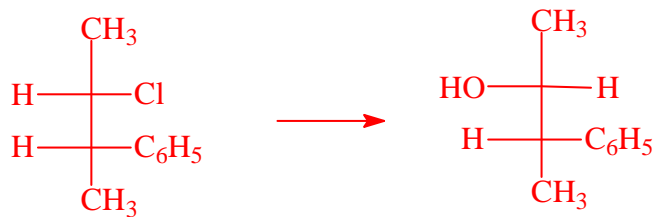
Quand le stéréoisomère 2S,3S est traité par de l'hydroxyde de sodium concentré en milieu très peu polaire, on observe essentiellement une élimination d'ordre 2, menant à un composé B.

Dessinez en projection de Fischer (carbone 1 au dessus) :

- le (2S,3S) 2-chloro-3-phénylbutane
- le composé A

Dessinez en formule semi-développée, le composé B et précisez s'il s'agit du stéréoisomère Z ou E. Expliquez pourquoi la réaction d'élimination est favorisée par rapport à la substitution dans le second cas.

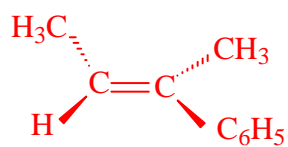
Réaction de substitution nucléophile d'ordre 2, inversion de configuration du carbone substitué.



(2S,3S) 2-chloro-3-phénylbutane

(2R,3S) 3-phénylbutan-2-ol

Réaction d'élimination, l'attaque de l'ion  $\text{OH}^-$  se fait du côté opposé à Cl (encombrement stérique) ;  
L'alcène formé est donc du type E



(E)2-phénylbut-2-ène