

Réactivité

Réactivité

I - Réactions organiques

II - Thermodynamique et cinétique des réactions

III - Les principaux mécanismes

IV - Les solvants

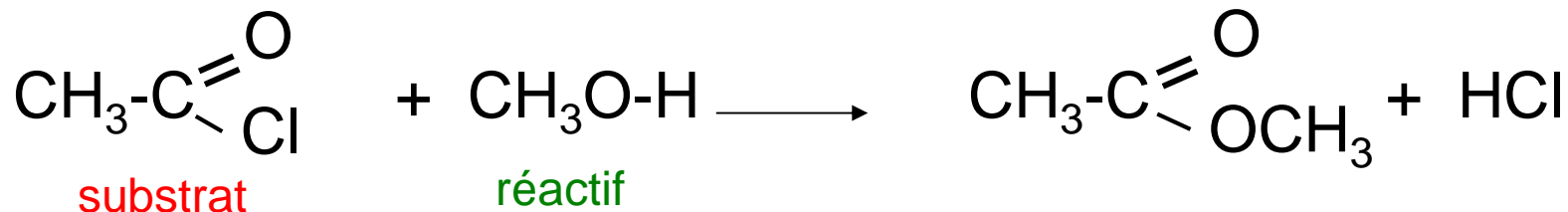
I - Réactions organiques

A - les composés chimiques

1) Réactifs et substrats

Réactif : substance qui entre en relation avec une autre substance

Substrat : molécule qui subit l'attaque du réactif



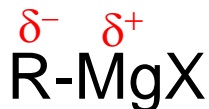
I - Réactions organiques

2) Nature des réactifs

➤ Réactifs ioniques :

☞ **réactif nucléophile** : entité possédant un doublet d 'e⁻ susceptibles d 'être partagés pour former une liaison

- anions : HO⁻, Cl⁻
- molécules neutres : H₂O, NH₃
- Molécules neutres possédant un site polarisé négativement :



I - Réactions organiques

2) Nature des réactifs

➤ Réactifs ioniques :

☞ **réactif électrophile** : entité pouvant accepter un doublet d 'e⁻ pour former une liaison

- cations : H⁺, O₂N⁺
- molécules neutres possédant une lacune électronique : BH₃, AlCl₃

I - Réactions organiques

2) Nature des réactifs

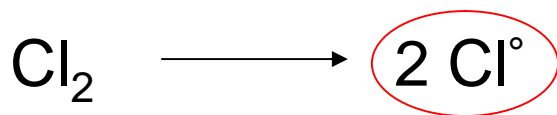
➤ Réactifs ioniques :

☞ réactif nucléophile

☞ réactif électrophile :

➤ Réactifs radicalaires :

☞ radical libre : espèce chimique possédant un e⁻ célibataire



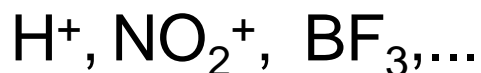
I - Réactions organiques

3) Acides et bases

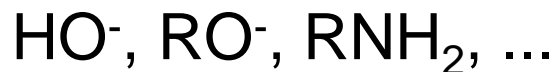
Théorie de Brönsted : mise en jeu d'un proton

Théorie de Lewis

- acides de Lewis : accepteurs d 'e⁻ , possèdent une lacune électronique



- bases de Lewis : donneurs de doublets d 'e⁻



Caractère acide /base : réaction équilibrée

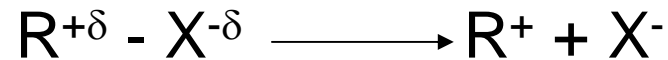
Caractère nucléophile /électrophile : réaction totale

4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

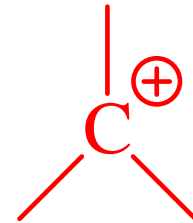
👉 Formation :

- rupture hétérolytique d'une liaison



Carbocations : une charge positive et une orbitale vide sur un carbone

👉 Structure : Géométrie plane

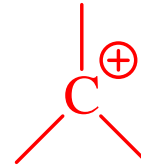


4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

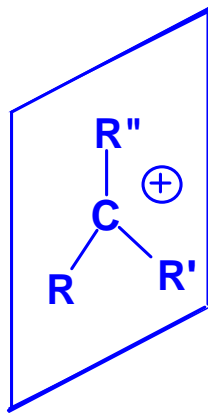
👉 **Formation** : rupture hétérolytique (charge positive et orbitale vide sur C)

👉 **Structure** : Géométrie plane

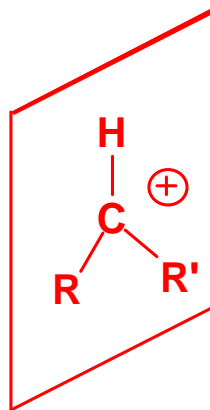


👉 **Stabilité** : augmente avec le degré de substitution du C

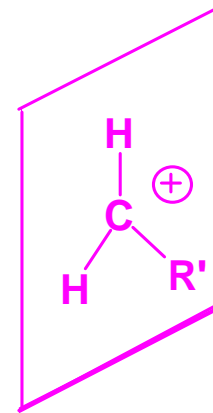
3aire



2aire



1aire



← stabilité

4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

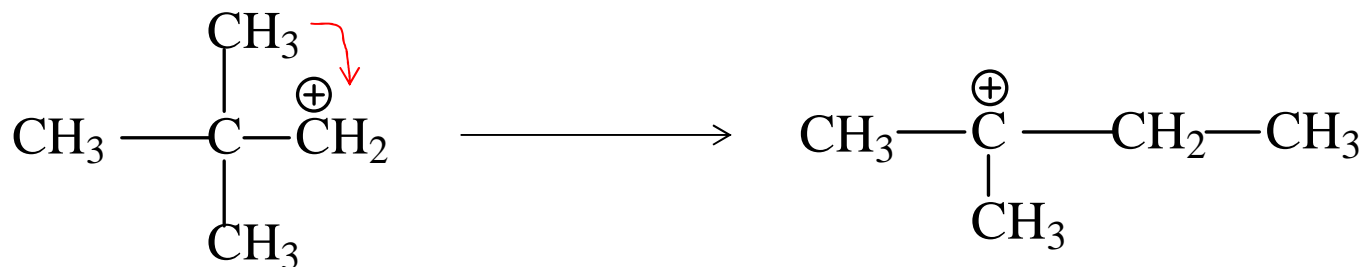
- 👉 **Formation** : rupture hétérolytique (charge positive et orbitale vide sur C)
- 👉 **Structure** : Géométrie plane
- 👉 **Stabilité** : augmente avec le degré de substitution du C
- 👉 **Stabilisation** par effet mésomère



4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

👉 Migration pour augmenter la stabilité

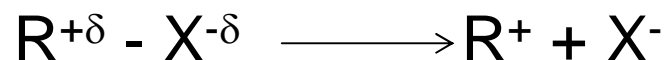


4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

👉 Formation :

- rupture hétérolytique d'une liaison

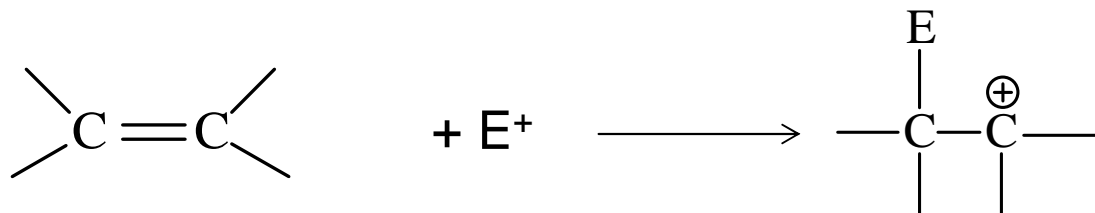


Rupture facilitée par catalyse acide

$AlCl_3$ pour les dérivés halogénés

H^{+} ou Zn^{++} pour les alcools

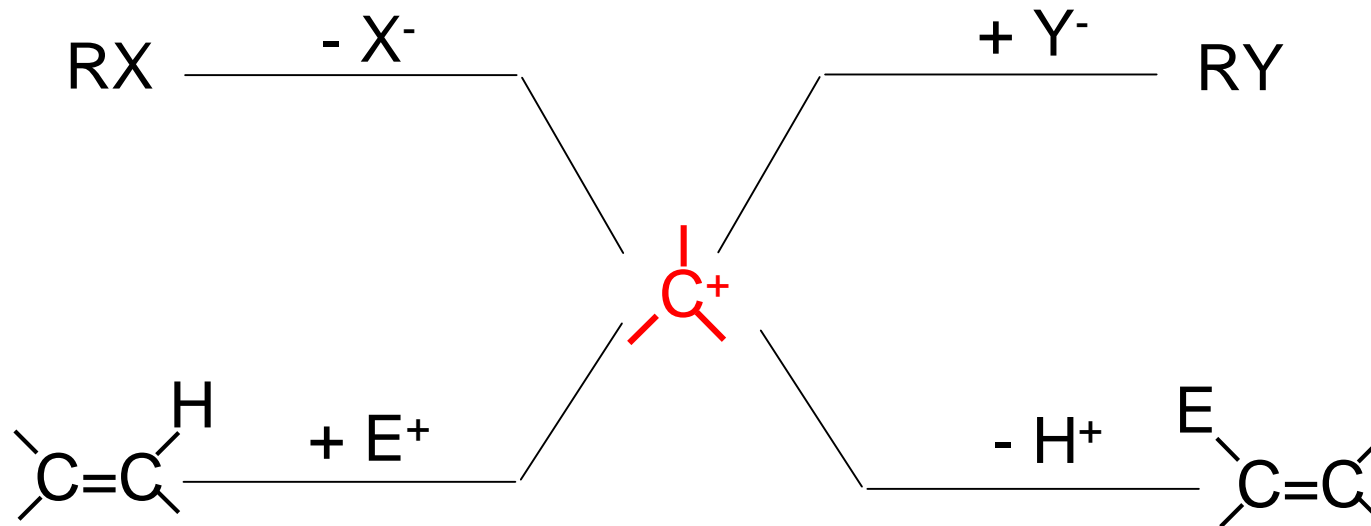
- fixation d'un électrophile sur une double liaison



4) Intermédiaires de réaction

Les carbocations :

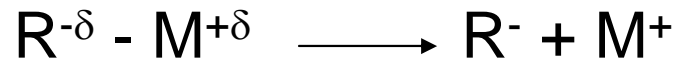
👉 Réactivité



4) Intermédiaires de réaction

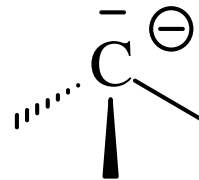
Les carbanions :

👉 **Formation** : rupture hétérolytique d'une liaison



Carbanions : une charge négative et un doublet libre sur un carbone

👉 **Structure** : Géométrie pyramidale

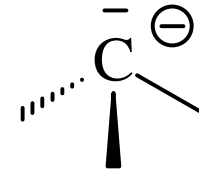


4) Intermédiaires de réaction

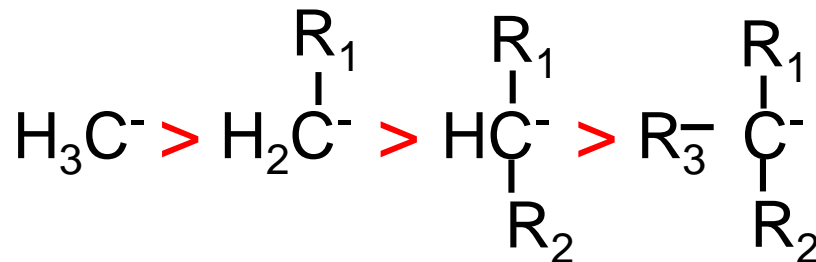
Les carbanions :

👉 **Formation** : rupture hétérolytique (charge négative et doublet libre sur C)

👉 **Structure** : Géométrie pyramidale



👉 **Stabilité** : diminue avec le degré de substitution du C



Stabilité

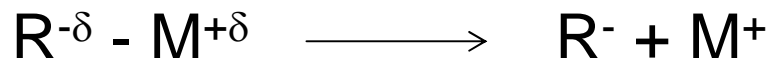


4) Intermédiaires de réaction

Les carbanions :

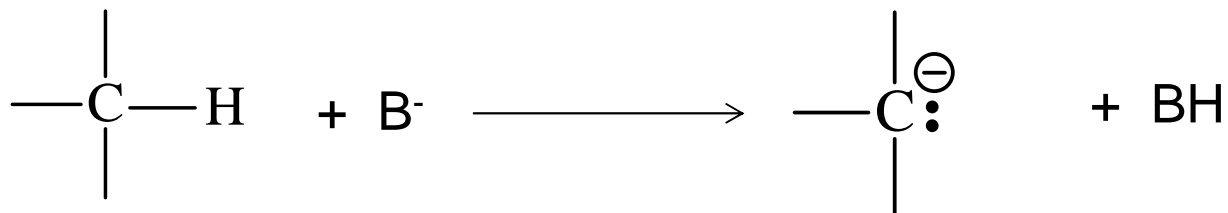
👉 Formation :

- rupture hétérolytique d'une liaison



Organo-magnésiens, dérivés sodés des alcynes vrais...

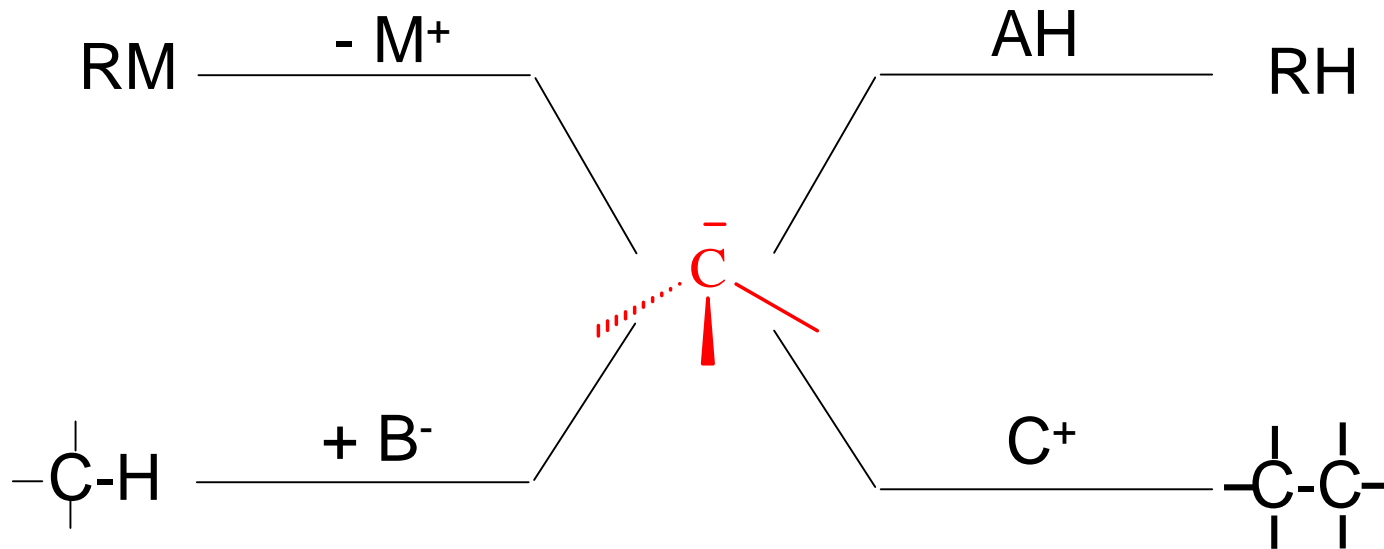
- attaque d'une base sur un H labile lié à un carbone



4) Intermédiaires de réaction

Les carbanions :

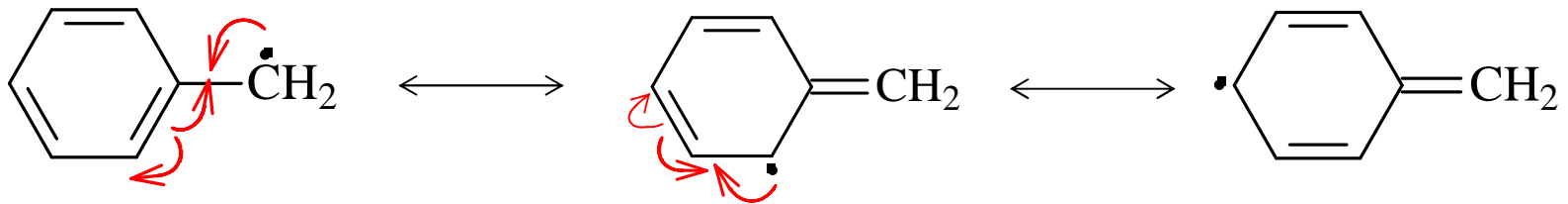
👉 Réactivité



4) Intermédiaires de réaction

Les radicaux libres :

- ➡ **Formation** : rupture homolytique d'une liaison par chauffage, irradiation.
- ➡ **Géométrie plane**
- ➡ **Stabilité** augmente avec le degré de substitution du C
- ➡ **Stabilisation** par effet mésomère

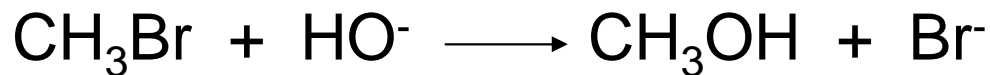


I - Réactions organiques

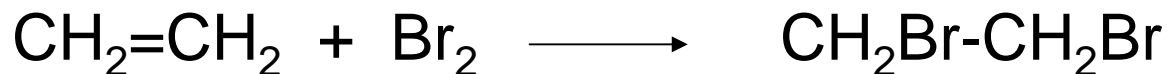
B - les réactions chimiques

1) Différents types de réaction

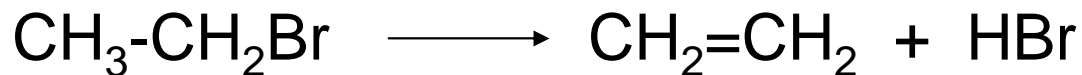
- Réaction de substitution



- Réaction d'addition



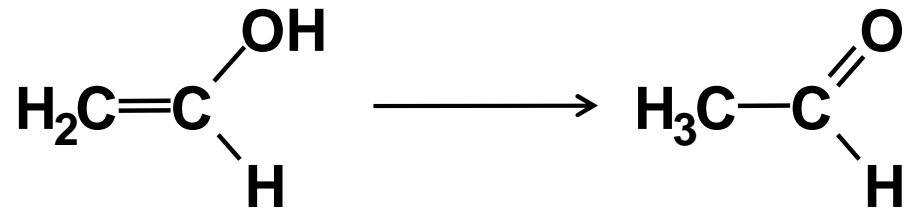
- Réaction d'élimination



I - Réactions organiques

B - les réactions chimiques

- Réaction de transposition



- Réaction d'oxydo-réduction

Mise en jeu d'électrons

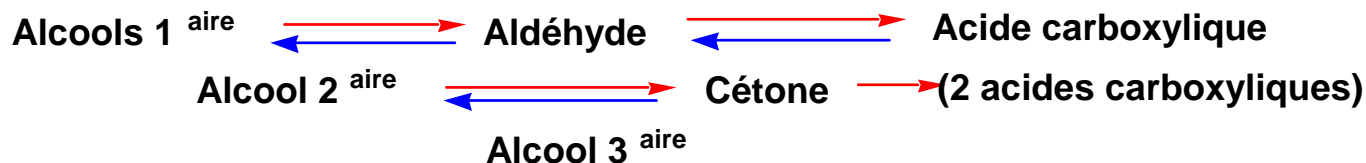
I - Réactions organiques

- Réaction d'oxydo-réduction

Oxydation réaction au cours de laquelle est libéré un ou des électrons



Réduction réaction au cours de laquelle est consommé un ou des électrons



I - Réactions organiques

- Réaction d'oxydo-réduction

Oxydants

Ozone (O_3), acide chromique (HCrO_4), bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$), permanganate (MnO_4^-), ...

Réducteurs

Dihydrogène (H_2) avec catalyseurs métalliques (Pd, Pt, Ni), hydrures (LiAlH_4 , NaBH_4), organomagnésiens (RMgX), ...

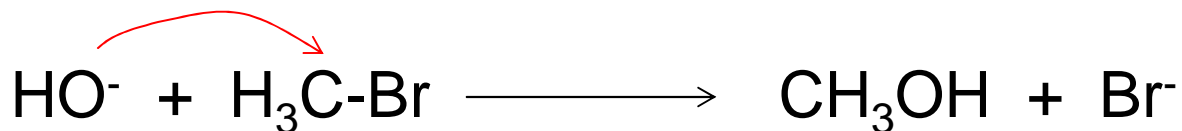
I - Réactions organiques

2) Caractérisation de la réaction

La réaction est qualifiée par la nature du réactif.

Principaux mécanismes :

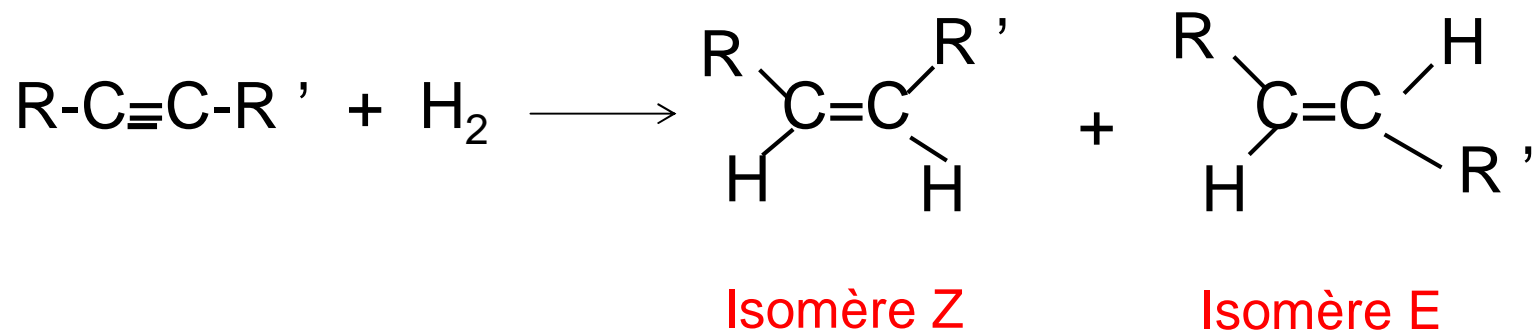
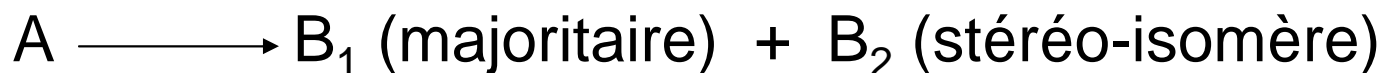
- substitutions nucléophiles, électrophiles ou radicalaires
- additions nucléophiles, électrophiles ou radicalaires
- élimination



I - Réactions organiques

3) Réactions stéréosélectives et stéréospécifiques

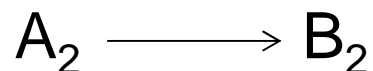
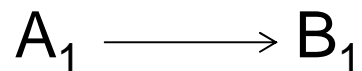
Réactions stéréosélectives :



Isomère Z est majoritaire

I - Réactions organiques

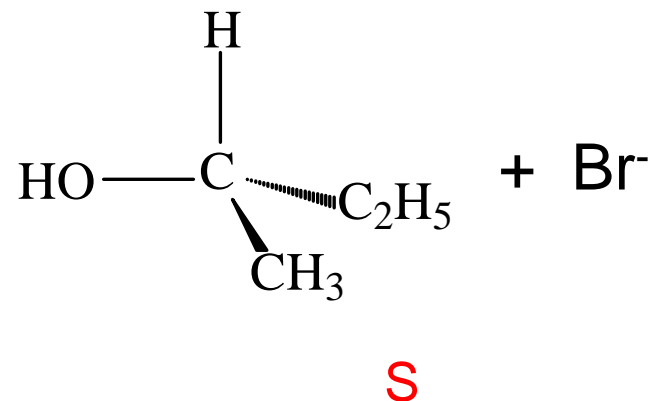
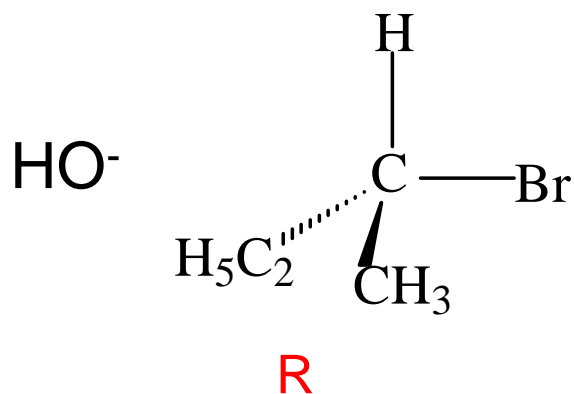
Réactions stéréospécifiques :



A_1 et A_2

B_1 et B_2

: stéréoisomères



R ne donne que S

I - Réactions organiques

Réactions régiosélectives :

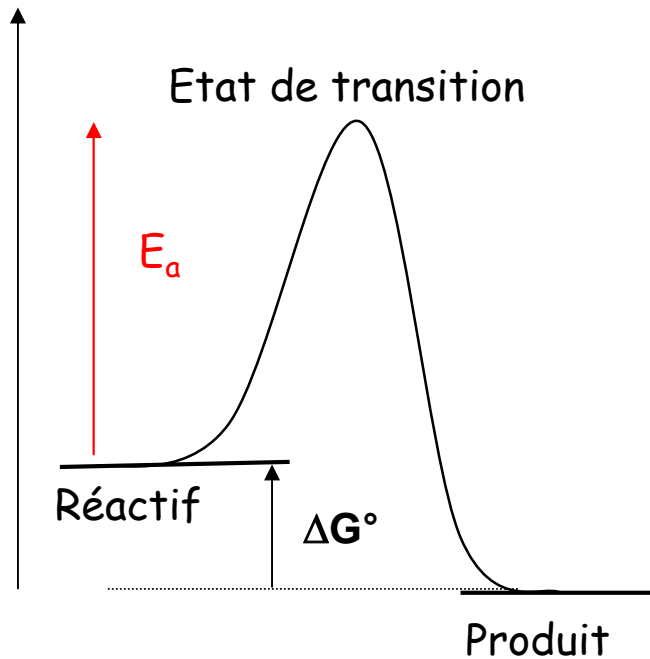


B_1

B_2

majoritaire

II - Thermodynamique et cinétique



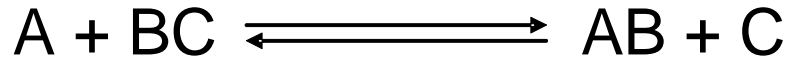
Aspect cinétique : E_a

Aspect thermodynamique : ΔG°

II - Thermodynamique et cinétique

A - Constante d'équilibre et rendement

1) Relations fondamentales



$$K = \frac{[AB][C]}{[A][BC]}$$

$$\Delta G^0_{(T)} = -RT \cdot \ln K$$

$$\Delta G^0 < 0$$

$$\Delta G^0_{(T)} = \Delta H^0_{(T)} - T\Delta S^0_{(T)}$$

$\Delta G^0_{(T)}$ = enthalpie libre standard

$\Delta H^0_{(T)}$ = enthalpie standard

$\Delta S^0_{(T)}$ = entropie standard

II - Thermodynamique et cinétique

2) Détermination de l'enthalpie

ΔH° déterminé par des mesures calorimétriques ou calculé en utilisant les tables d'enthalpie de liaisons

$\Delta H^\circ = \text{rupture des liaisons} - \text{formation des liaisons}$

$\Delta H^\circ > 0$: réaction endothermique

$\Delta H^\circ < 0$: réaction exothermique

II - Thermodynamique et cinétique

3) Détermination de l'entropie

$$S^0 \text{ gaz} > S^0 \text{ liquide} > S^0 \text{ solide}$$

- ☞ Si le nombre de moles **reste constant** au cours de la réaction **ΔS^0 est faible**
- ☞ Si le nombre de moles **augmente** au cours de la réaction **ΔS^0 est positif**
- ☞ Si le nombre de moles **diminue** au cours de la réaction **ΔS^0 est négatif**

II - Thermodynamique et cinétique

B - Aspect cinétique

Réactions élémentaires :

- réaction monomoléculaire $A \longrightarrow B$

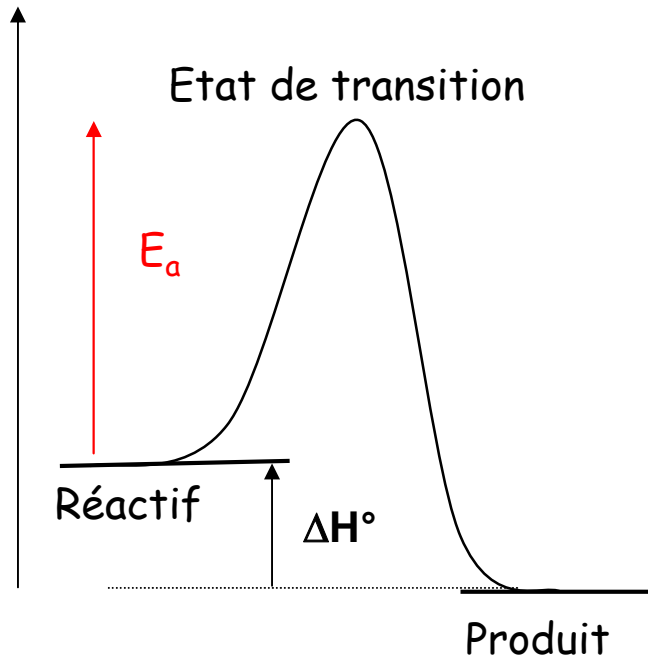
$$v = k[A]$$

- réaction bimoléculaire $A + BC \longrightarrow AB + C$

$$v = k [A][BC]$$

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

II - Thermodynamique et cinétique



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

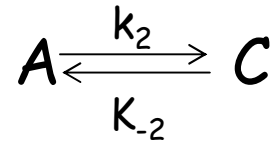
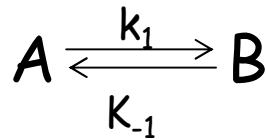
Conditions optimales :

- réaction exothermique \Rightarrow K élevée
- E_a faible \Rightarrow vitesse élevée

II - Thermodynamique et cinétique

C - Contrôle thermodynamique ou cinétique

➤ L'équilibre est atteint



A l'équilibre $v = 0 = k_1[A]_{\text{éq}} = k_{-1}[B]_{\text{éq}}$

$$K_1 = \frac{[B]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$K_2 = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

$$K = \frac{[C]_{\text{éq}}}{[B]_{\text{éq}}} = \frac{K_2}{K_1}$$

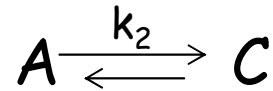
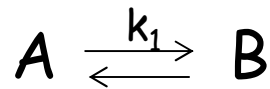
La réaction est sous contrôle thermodynamique

«conditions de réaction qui favorisent surtout le produit le plus stable »

II - Thermodynamique et cinétique

C - Contrôle thermodynamique ou cinétique

➤ L'équilibre n'est pas atteint



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

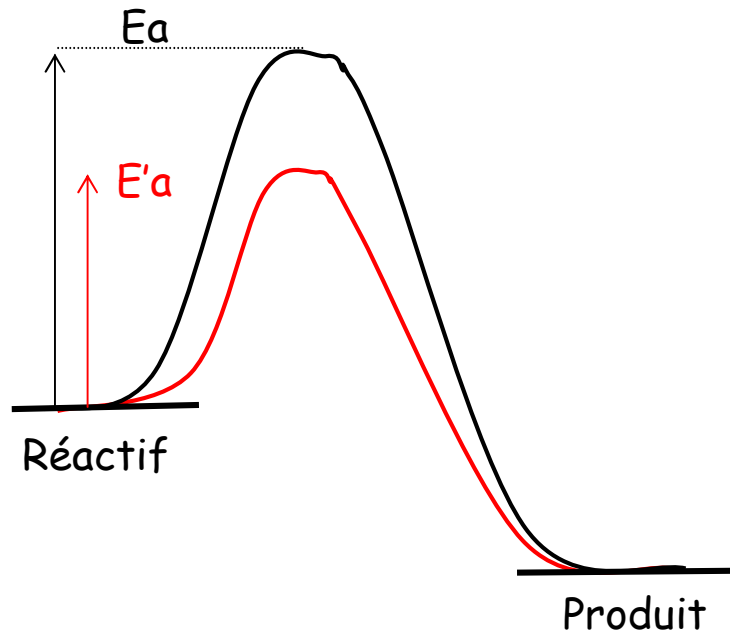
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$\frac{d[C]}{d[B]} = \frac{k_2}{k_1}$$

La réaction est sous contrôle cinétique

« conditions de réaction qui favorisent surtout le produit formé le plus rapidement »

II - Thermodynamique et cinétique



- A basse température, une réaction peut être contrôlée thermodynamiquement
- A température élevée, une réaction est contrôlée cinétiquement

III – Principaux mécanismes

4 grandes catégories:

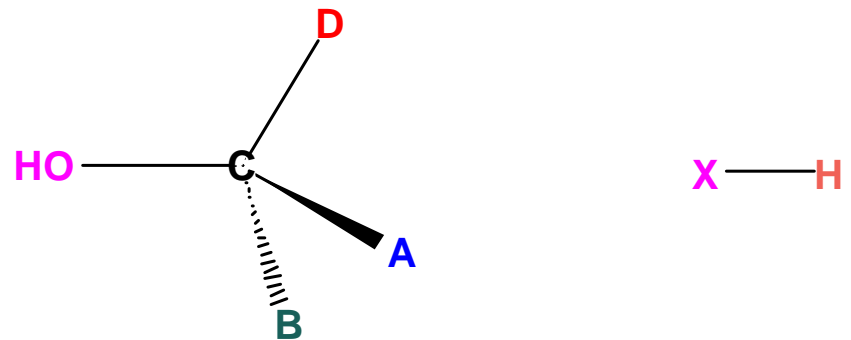
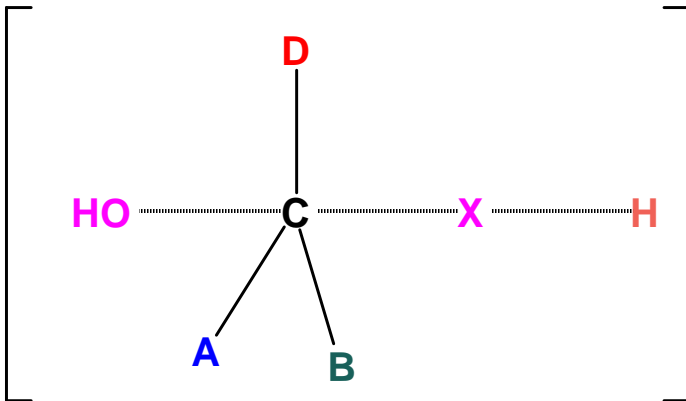
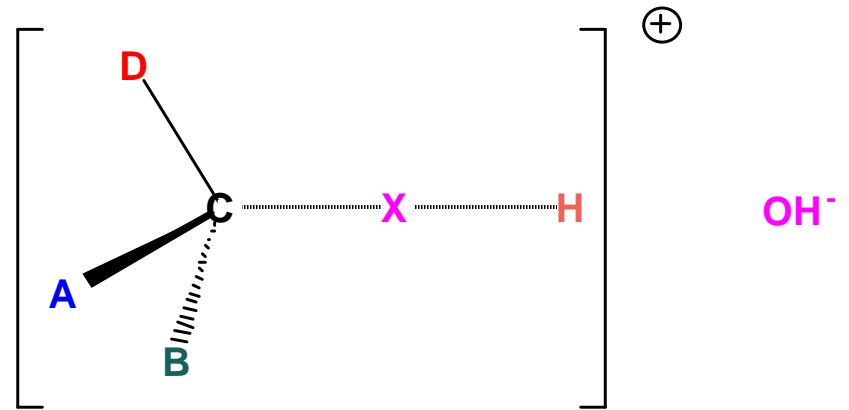
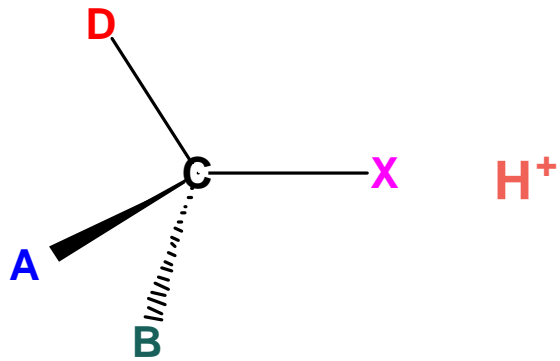
- substitution
- addition
- élimination
- réarrangement

Classement

- selon leur mécanisme (nucléophile, électrophile)
- selon la nature du substrat

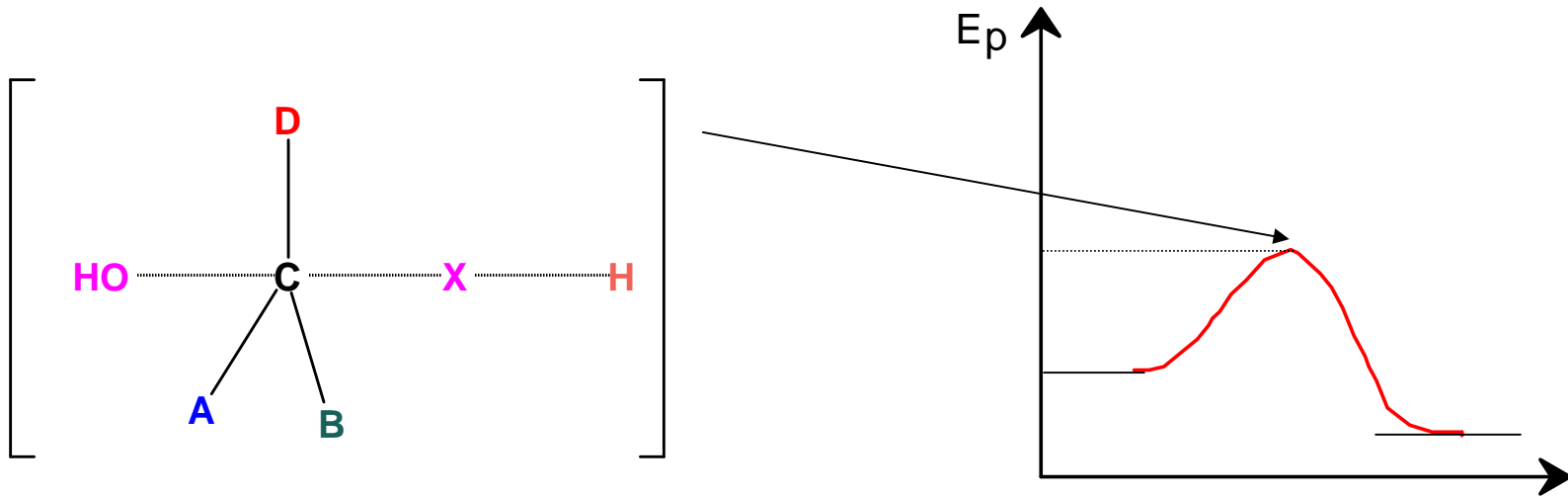
III - Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_N2



III - Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_N2



$$V = k[\text{ABDCX}][\text{OH}^-]$$

III – Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_N2

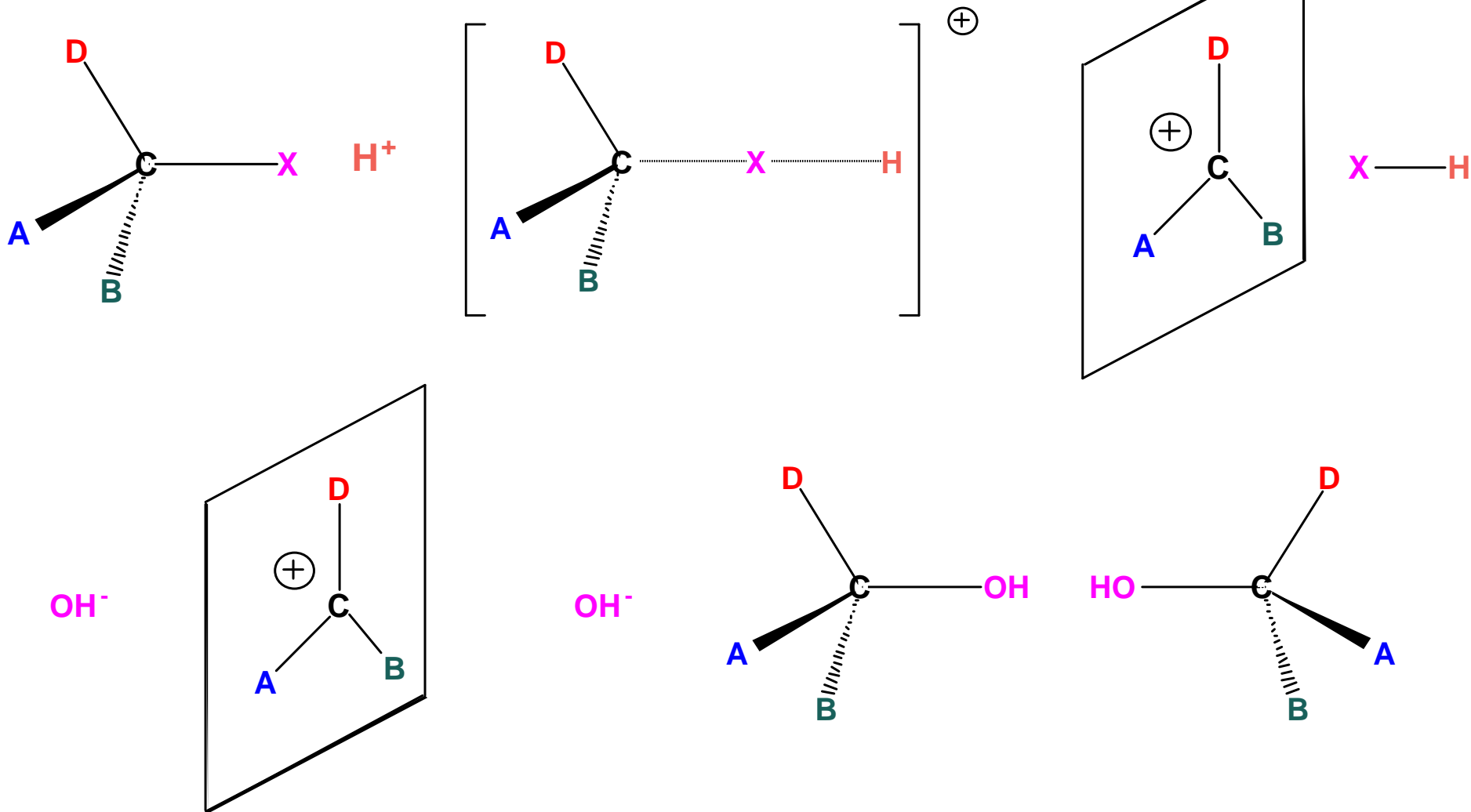
☞ Inversion de configuration

☞ Réaction bimoléculaire $V = k[ABDCX][OH^-]$

- Vitesse augmente avec la polarisabilité de la liaison C-X :
 $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$
- Vitesse assez peu sensible à la polarité du solvant
- Vitesse plus grande avec des substituants A, B, D de petite taille
- Vitesse plus grande avec des nucléophiles de petite taille (ici OH⁻)

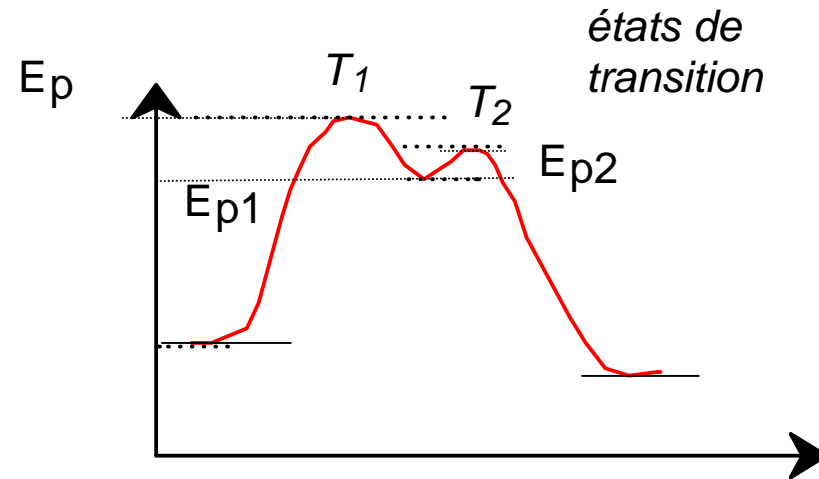
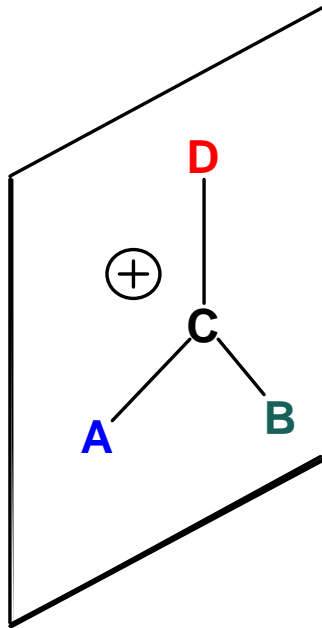
III - Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_N1



III - Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_{N1}



T_1 détermine la vitesse de la réaction

$$V = k[ABCDX]$$

III – Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_{N1}

☞ Si substrat actif optiquement \Rightarrow perte de l'activité optique (mélange racémique)

☞ Réaction monomoléculaire $V = k[ABDCX]$

- Vitesse augmente avec la polarisabilité de la liaison C-X :
 $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$
- Vitesse augmente avec la polarité du solvant
- Vitesse plus grande avec des substituants A, B, D de grande taille
- Vitesse insensible à la taille du nucléophile (ici OH^-)

III - Principaux mécanismes

Substitution nucléophile S_N1

Solvant	constante diélectrique	constante de vitesse relative k
CH ₃ COOH	6	1
CH ₃ OH	33	4
HCOOH	58	5 000
H ₂ O	78	1,5 10 ⁵

III – Principaux mécanismes

Compétition S_{N1} / S_{N2}

Nature du substrat

- Substrat encombré $\Rightarrow S_{N1}$
- Substrat peu encombré $\Rightarrow S_{N2}$

Nature du nucléophile

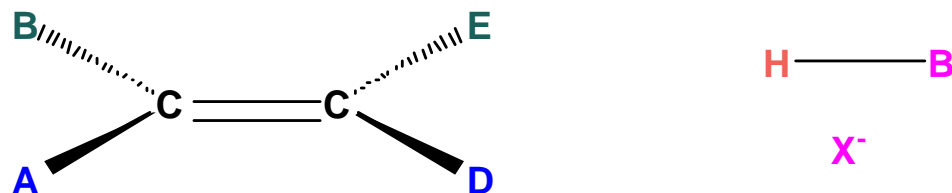
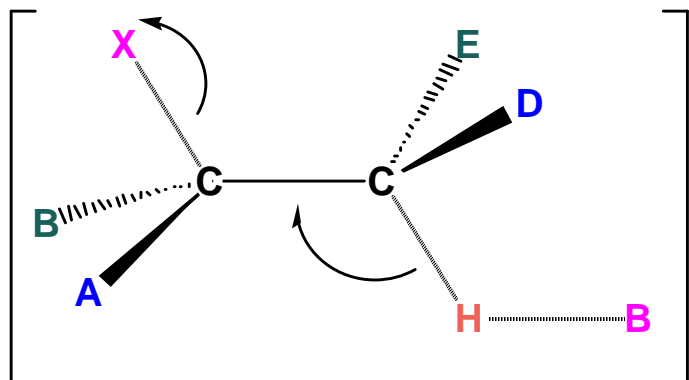
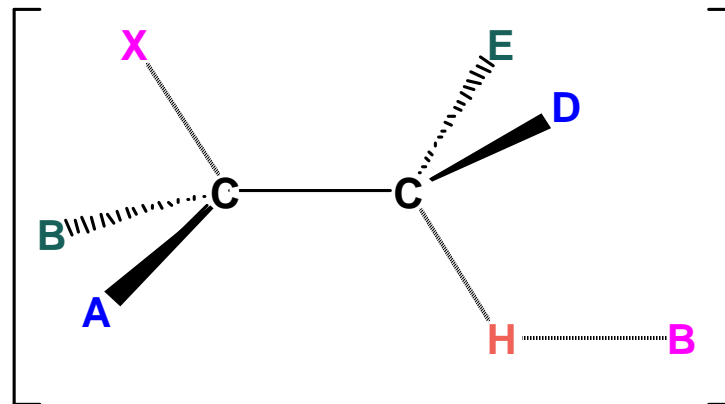
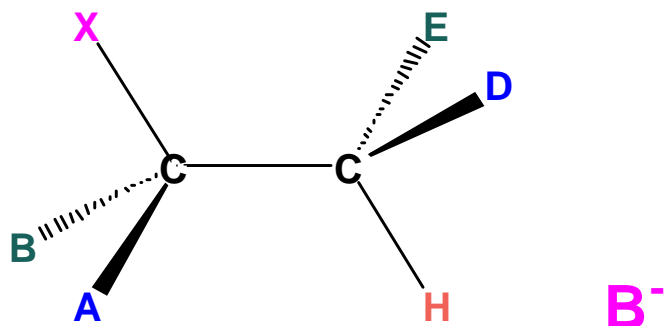
Nucléophilie élevée favorise S_{N2}

Nature du solvant

- solvant protique favorise S_{N1}
- solvant aprotique, polaire favorise S_{N2}

III - Principaux mécanismes

Elimination E_2



III - Principaux mécanismes

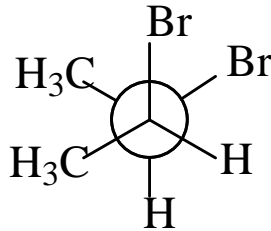
Elimination E₂

☞ Réaction bimoléculaire

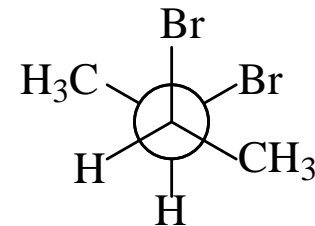
$$V = k[B^-][RX]$$

☞ Réaction stéréospécifique

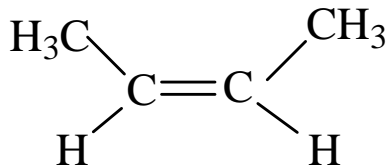
S-R



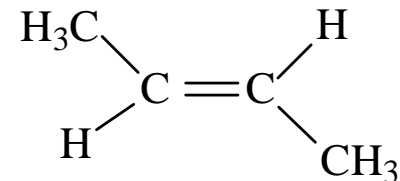
R-R



Z

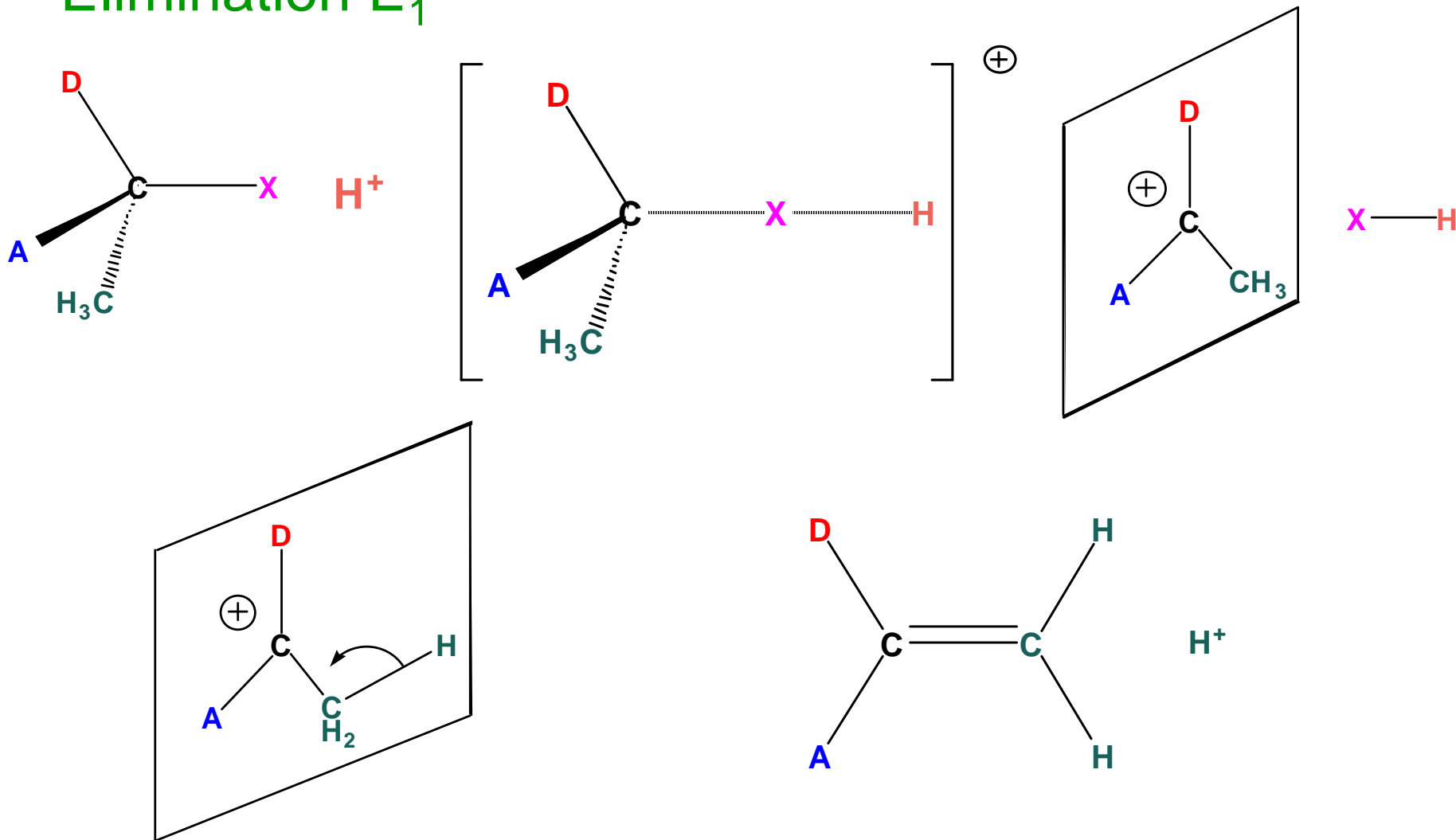


E



III - Principaux mécanismes

Elimination E_1



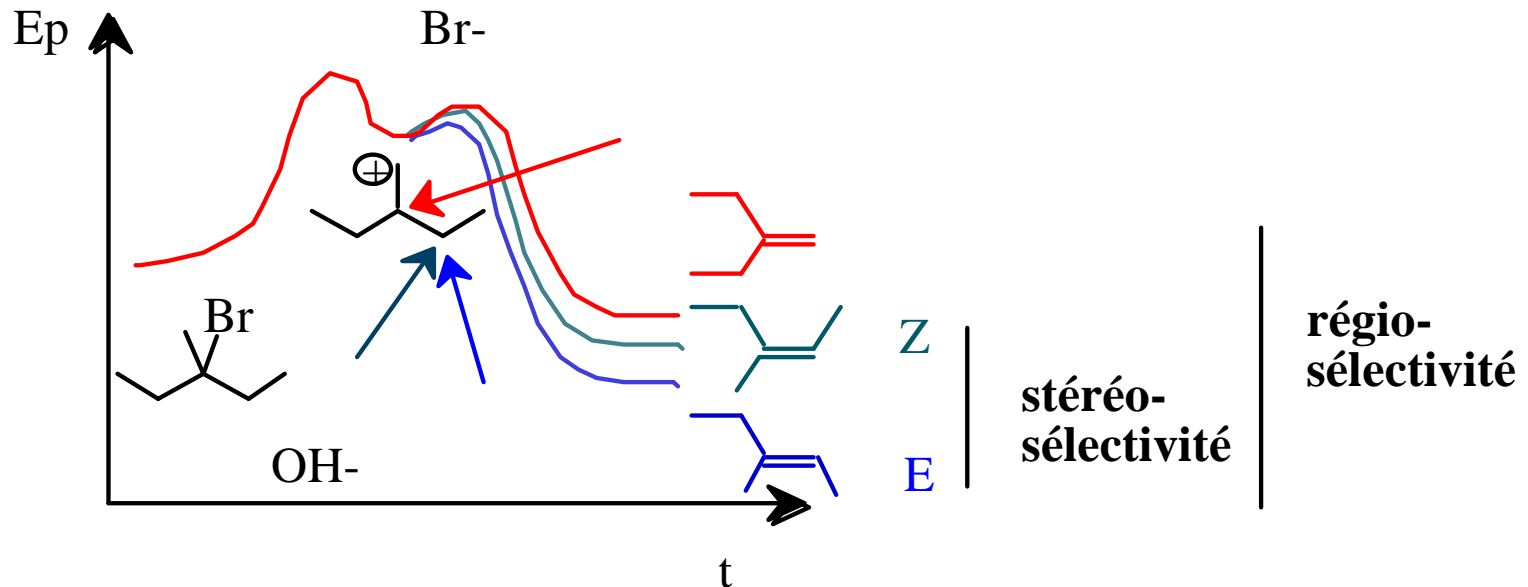
III - Principaux mécanismes

Elimination E_1

☞ Réaction monomoléculaire

$$V = k[RX]$$

☞ Mélange de 2 alcènes E et Z



III – Principaux mécanismes

Compétition substitution / élimination

Élimination favorisée par:

- élévation de la température
- encombrement stérique
- la basicité

IV - Les solvants

A - Critères de choix d'un solvant

- ☞ Un solvant doit solubiliser réactif et substrat
- ☞ La température d'ébullition d'un solvant ne doit pas être trop élevée pour permettre son élimination en fin de réaction
- ☞ Un solvant ne doit réagir ni avec le réactif ni avec le substrat
- ☞ Un solvant peut accélérer ou ralentir une réaction en raison des phénomènes de solvatation

IV - Les solvants

B – Les types de solvants

☞ Solvants apolaires et aprotiques

Chimiquement neutres : hydrocarbures liquides

☞ Solvants protiques

Généralement polaires

Caractère acide au sens de Brönsted

Susceptibles de donner des liaisons hydrogène
(solvatent les anions)

Caractère électrophile (H^+)

Caractère nucléophile (atome O...)

Solvants hydroxylés (eau, alcool...), acides organiques

IV - Les solvants

☞ Solvants aprotiques polaires

Donneurs de doublets d'é- par leur doublet d'e- non liants

Solvants basiques au sens de Lewis

Solvatent les cations

cétones, éthers, amides...