

Séquence n°13

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses

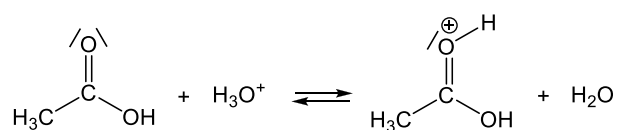
Au niveau **macroscopique**, le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques. Cependant, ces équations de réaction sont globales. Elles décrivent les réactifs présents initialement et les produits obtenus à la fin de la réaction, mais elles ne permettent pas de rendre compte de l'**interaction** entre les réactifs à l'échelle **microscopique**. Or, pour contrôler les réactions et mettre en œuvre de nouvelles synthèses, il est primordial que le chimiste puisse décrire le déroulement d'une transformation chimique.

1. Les principales catégories de réactions

1.1 Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton(s) H^+ entre un acide et une base.

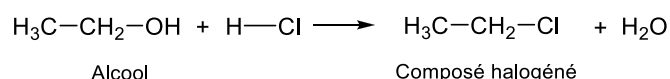
Exemple :



1.2 Réaction de substitution

Une molécule subit une réaction de substitution si l'un de ses atomes ou groupe d'atomes, lié à un carbone par une liaison simple, est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.

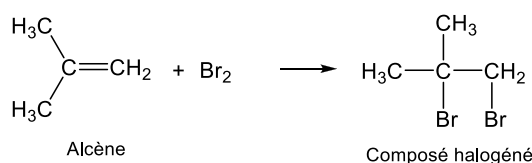
Exemple :



1.3 Réaction d'addition

Une molécule possédant une liaison double subit une réaction d'addition si cette liaison double est transformée en liaison simple.

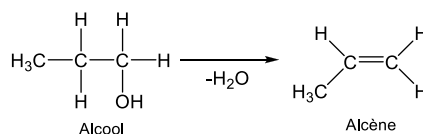
Exemple :



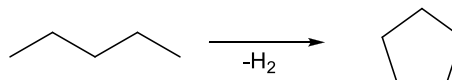
1.4 Réaction d'élimination

Une molécule subit une réaction d'élimination si l'une de ses liaisons simples se transforme en liaison double ou si cette molécule subit une cyclisation. Il y a alors élimination d'une « petite molécule ».

Exemples : - Déshydratation d'un alcool :



- Cyclisation d'un alcane en cycloalcane :



2. Electronégativité et polarité des liaisons

2.1 Electronégativité des atomes

L'électronégativité d'un atome, notée χ , est une grandeur sans dimension qui traduit sa capacité à **attirer** à lui les **électrons de la liaison** dans laquelle il est engagé. Plus l'électronégativité est grande, plus l'atome attire les électrons de la liaison.

H 2,20							He
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar

Figure 1 – Electronégativités des éléments des trois premières lignes de la classification périodique selon l'échelle de Pauling.

2.2 Polarité d'une liaison chimique

Une liaison covalente impliquant deux atomes d'électronégativités χ différentes ($0,40 \leq \Delta\chi \leq 1,70$) est dite **polarisée** (ou **polaire**). Le doublet d'électrons mis en commun n'est alors pas réparti de manière symétrique entre les 2 atomes :

- l'atome le plus électronégatif porte un excès de charge négative dite « **charge partielle négative** » et noté δ^- .
- l'atome le moins électronégatif porte un déficit de charge négative dite « **une charge partielle positive** » notée δ^+ .

Remarque :

- $\Delta\chi < 0,40$: la liaison est **apolaire**.
- $0,40 \leq \Delta\chi \leq 1,70$: la liaison est polarisée ou **polaire**.
- $\Delta\chi > 1,70$: la liaison est **ionique**.

Exemples :

Liaison	Différence d'électronégativité $\Delta\chi$	Polarité de la liaison	Représentation avec les charges partielles
H-H	0	apolaire	
B-H	0,16	apolaire	
C-H	0,35	apolaire	
C-O	0,89	polarisée	$\delta^+ \text{C}-\text{O} \delta^-$
O-H	1,24	polarisée	$\delta^- \text{O}-\text{H} \delta^+$
H-Cl	0,96	polarisée	$\delta^+ \text{H}-\text{Cl} \delta^-$

3. Nucléophilie, électrophilie et réactivité

3.1 Sites nucléophiles et électrophiles

La polarité des liaisons fait apparaître dans une molécule des sites riches en électrons (**sites nucléophiles** ou **donneurs** de doublet d'électrons) et de sites pauvres en électrons (**sites électrophiles** ou **accepteurs** de doublet d'électrons).

Localisation d'un site nucléophile	Exemple
- sur un atome porteur d'une charge négative	
- sur un atome porteur d'un doublet non liant	
- sur un atome porteur d'une charge partielle négative δ^- au sein d'une liaison polarisée	
- entre deux atomes au niveau d'une liaison multiple	

Localisation d'un site électrophile	Exemple
- sur un atome porteur d'une charge partielle positive δ^+ au sein d'une liaison polarisée	
- sur un atome porteur d'une charge positive	

3.2 Réactivité

Un grand nombre de réactions chimiques met en jeu l'interaction entre un **site nucléophile** d'un réactif et un **site électrophile** d'un autre réactif. Par extension, ces deux réactifs sont qualifiés de « réactif nucléophile » et de « réactif électrophile ». Le site nucléophile donne des électrons au site électrophile.

4. Mécanismes réactionnels

4.1 Notion de mécanisme réactionnel

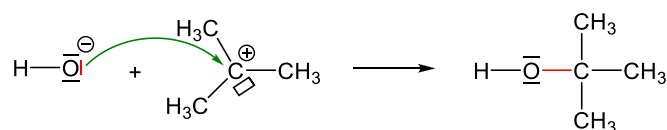
Un mécanisme réactionnel est une modélisation à l'échelle microscopique d'une transformation chimique. Il rassemble l'ensemble des **réactions élémentaires** correspondant aux étapes de la réaction. Il décrit les **ruptures** et les **formations** de liaison.

4.2 Formalisme de la flèche courbe

Lors de chaque étape d'une réaction, la formation et la rupture des liaisons résultent du déplacement d'un ou plusieurs **doublets d'électrons**. Ce déplacement est représenté, au sein du mécanisme réactionnel, par une **flèche courbe** qui part d'un doublet d'électrons (ou d'une liaison π) du site nucléophile et qui pointe vers le site électrophile.

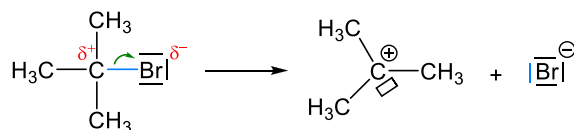
- Lors de la formation d'une liaison covalente, un doublet d'électrons se déplace du site nucléophile vers le site électrophile. Ce mouvement est représenté par une flèche courbe qui part du doublet d'électrons du site nucléophile (doublet liant ou non liant) et qui pointe vers le site électrophile.

Exemple :



- Lors de la rupture d'une liaison covalente, le mouvement d'électrons est représenté par une flèche courbe qui part du milieu de la liaison rompue et qui pointe vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple :



4.3 Exploiter un mécanisme réactionnel

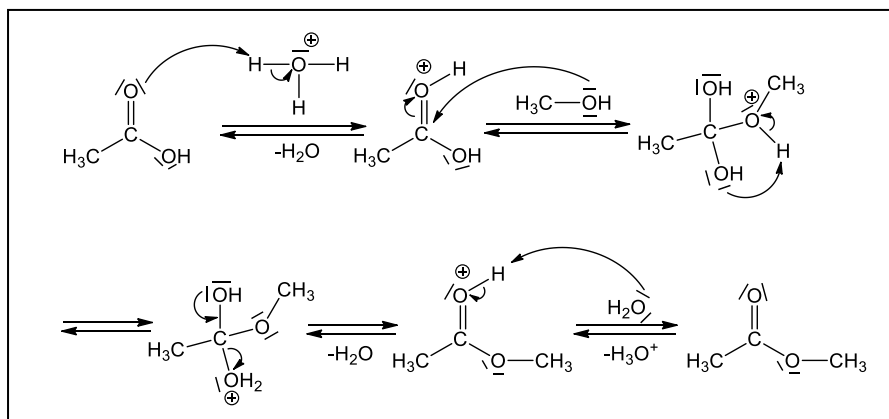
Un mécanisme réactionnel rassemble de nombreuses informations sur la réaction étudiée. Il nous permet d'accéder :

- Au **nombre d'étapes de la réaction** : chaque étape est représentée par une flèche horizontale simple ou double et correspond à une réaction élémentaire.
- Aux **sites nucléophiles** et **électrophiles** qui interagissent à chaque étape et qui sont reliés par une flèche courbe
- Aux liaisons formées et rompues à chaque étape
- A la **catégorie** de réaction élémentaire qui a lieu à chaque étape (addition, substitution, élimination, réaction acide-base)

- A la nature des **intermédiaires réactionnels** qui sont formés lors d'une étape et consommés lors de l'étape suivante : il s'agit d'espèces **très instables** et **très réactives**, il est donc difficile en général de les isoler.
- Au rôle de **catalyseur** de la réaction : espèce consommée lors d'une étape, puis régénérée lors d'une autre étape. Cette espèce permet d'accélérer la réaction mais n'apparaît pas dans l'équation globale de la réaction.

Exemple :

Mécanisme de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et le méthanol.



4.4 Mode d'action d'un catalyseur au niveau microscopique

Un catalyseur accélère une réaction. Au niveau microscopique, il **interagit** avec l'un des réactifs et forme un **intermédiaire réactionnel**. Il peut dans certains cas **renforcer** le caractère **nucléophile** ou **électrophile** d'un des sites de réactivité.

5. Mécanisme et profil réactionnel

5.1 Profil réactionnel d'une réaction élémentaire

Un profil réactionnel est une représentation schématique de la variation de l'énergie d'un système chimique au cours d'une réaction, de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits) (Figure 2). L'ordonnée correspond à l'**énergie potentielle** E_p du système chimique. En abscisse, on représente une variable liée à la progression de la réaction, appelée **coordonnée de réaction** (CR).

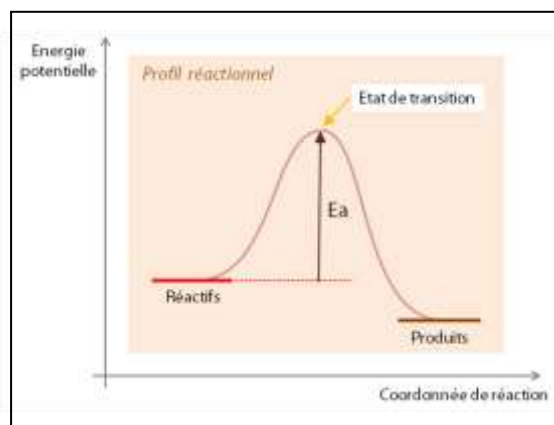


Figure 2 – Profil réactionnel d'une réaction élémentaire

Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une barrière d'énergie appelée l'**énergie d'activation E_a** de la réaction. Au maximum d'énergie, lors du franchissement de la barrière, le système se trouve dans un état de transition. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la réaction est lente.

5.2 Profil réactionnel d'un mécanisme multi-étapes

Les transformations chimiques décrites par un mécanisme comportant plusieurs étapes présentent un profil réactionnel plus complexe. Il possède autant de barrières d'énergie que d'étapes élémentaires (Figure 3). Chaque étape est donc caractérisée sur le profil réactionnel par une **énergie d'activation** et un **état de transition** qui lui sont propres. Les minima locaux d'énergie entre deux états de transition successifs correspondent aux niveaux d'énergie des **intermédiaires réactionnels** formés au cours de la réaction.

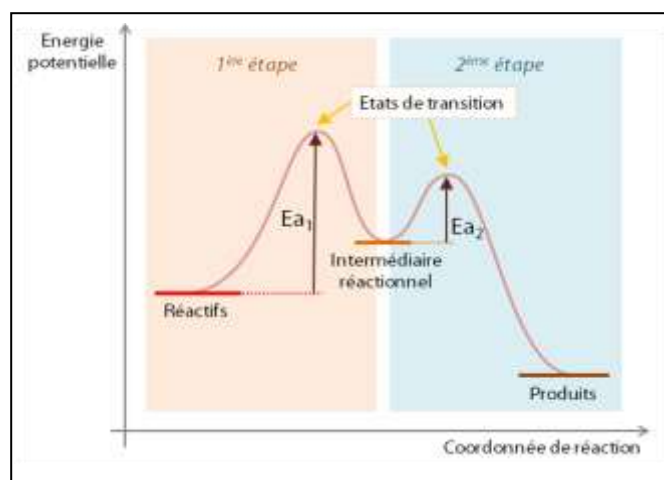


Figure 3 – Exemple de profil réactionnel dans le cas d'une réaction en deux étapes

5.3 Etape cinétiquement déterminante

Chaque étape élémentaire est caractérisée par sa vitesse. L'étape **la plus lente** contrôle la vitesse globale de la réaction : c'est l'**étape cinétiquement déterminante**. Sur le profil réactionnel, elle possède l'énergie d'activation la plus élevée.

Exemple :

Dans le cas du profil réactionnel de la Figure 3, $E_{a1} > E_{a2}$: l'étape cinétiquement déterminante est la première étape.