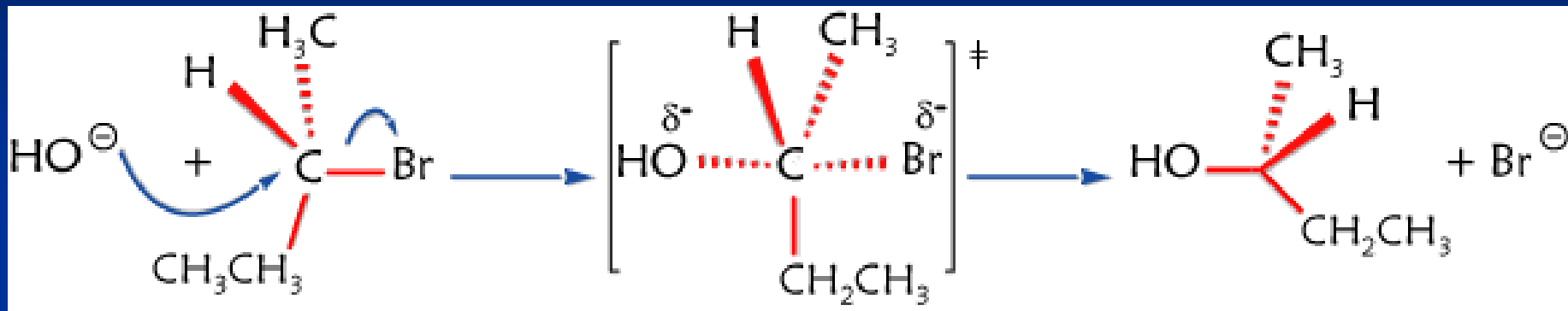


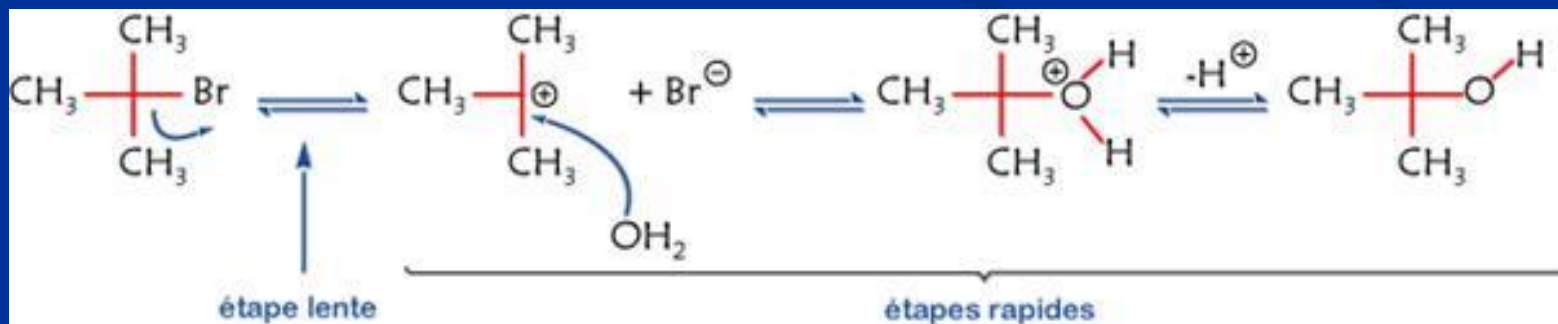
Partie II

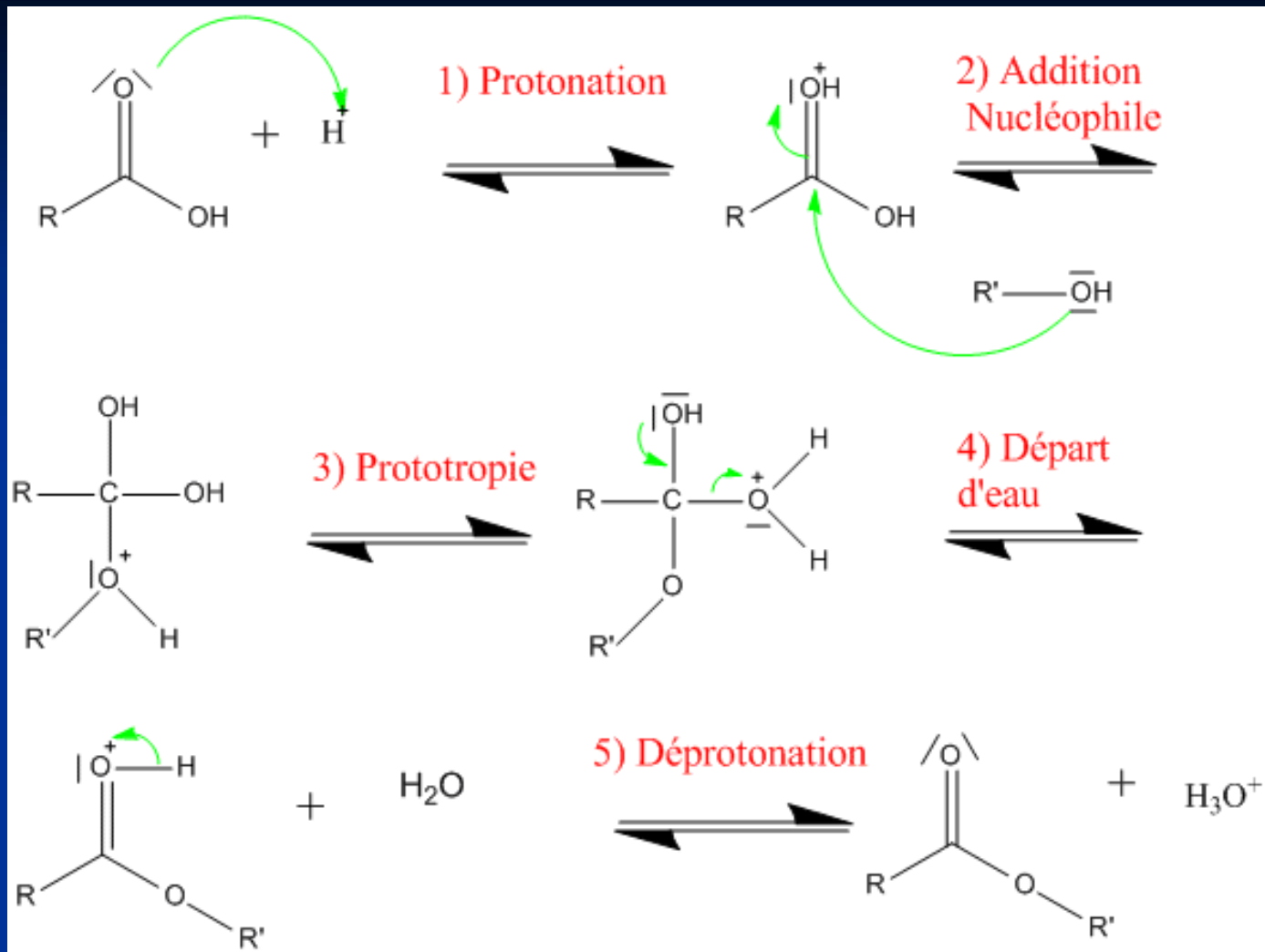
Comprendre la réactivité, modéliser les transformations

Notion de mécanisme

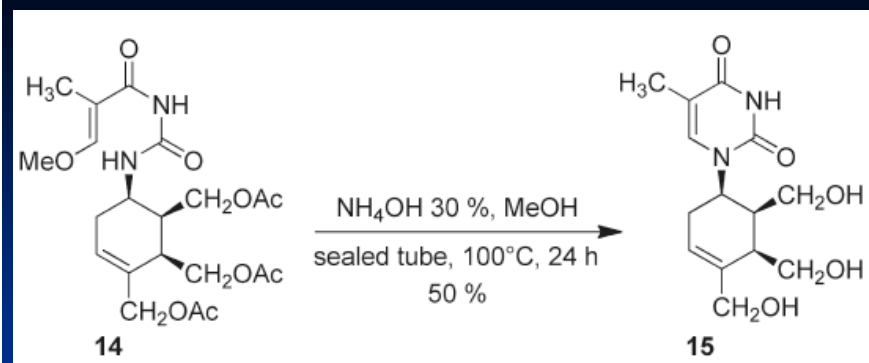
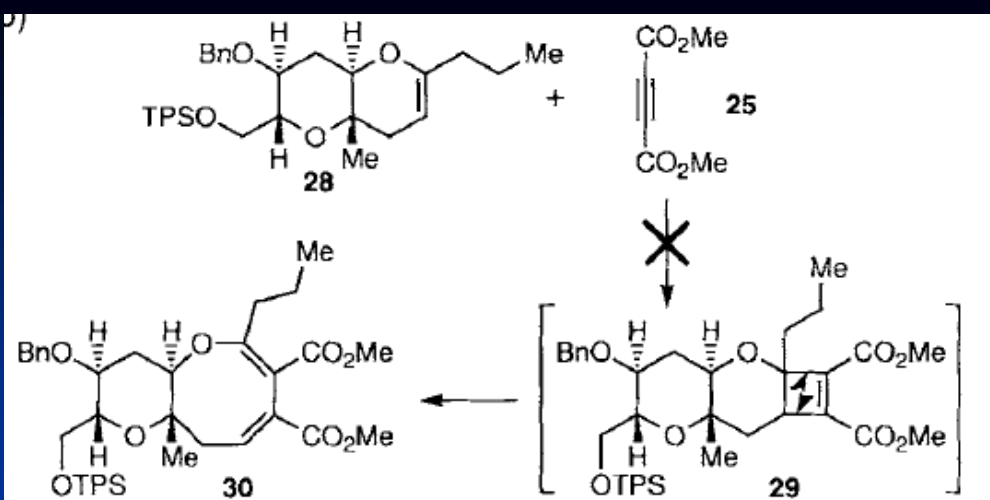


Deux réactions de substitutions (nucléophiles), deux mécanismes différents

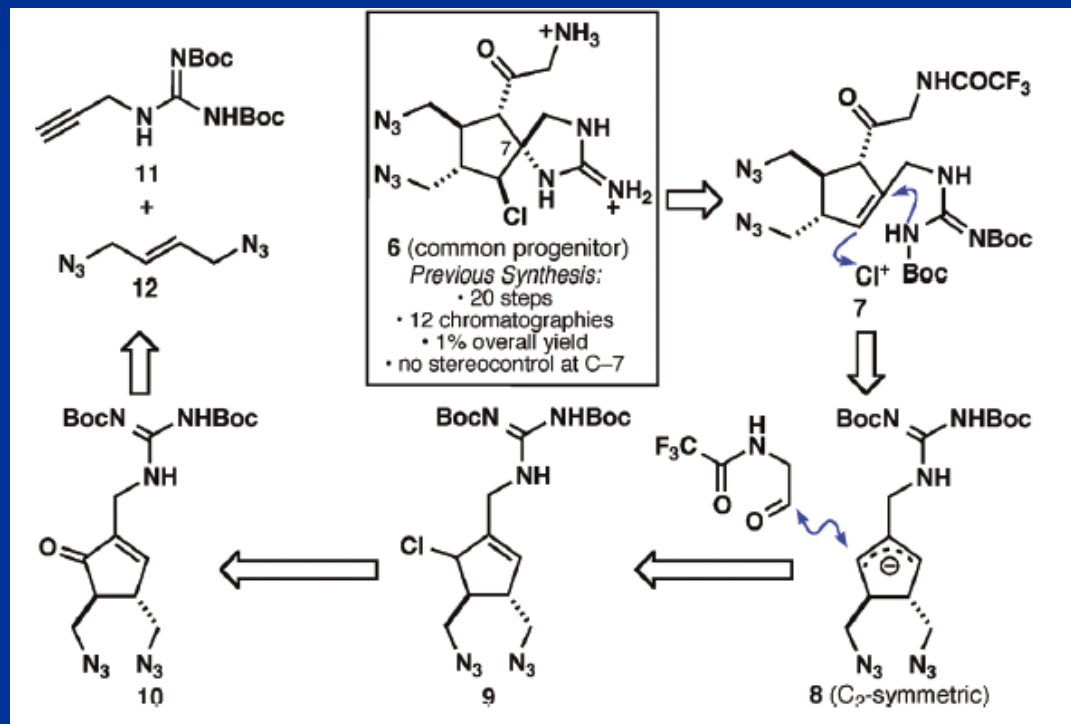
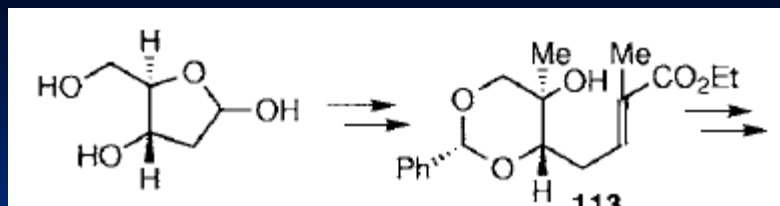
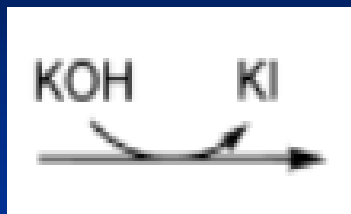




Un exemple de mécanisme : l'estérification

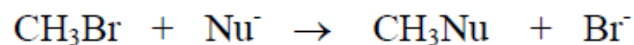


Equation de réaction	
$5 \text{ CH}_3\text{-CHO}_{(\text{aq})} + 2 \text{ MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 6 \text{ H}^+_{(\text{aq})} = 5 \text{ CH}_3\text{-COOH}_{(\text{aq})} + 2 \text{ Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 3 \text{ H}_2\text{O}$	
Exemples de schémas de synthèse	Signification
	L'éthanal réagit avec les ions permanganate en milieu acide, en produisant notamment de l'acide éthanoïque
	L'éthanal réagit avec le permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, en produisant notamment de l'acide éthanoïque
	L'éthanal réagit avec les ions permanganate en milieu acide, en produisant notamment de l'acide éthanoïque. Le solvant utilisé est l'eau, la réaction dure 5 minutes, elle a lieu à pression atmosphérique.



■ Pouvoir nucléophile

Pour définir la force des nucléophiles on a étudié la vitesse de la réaction :



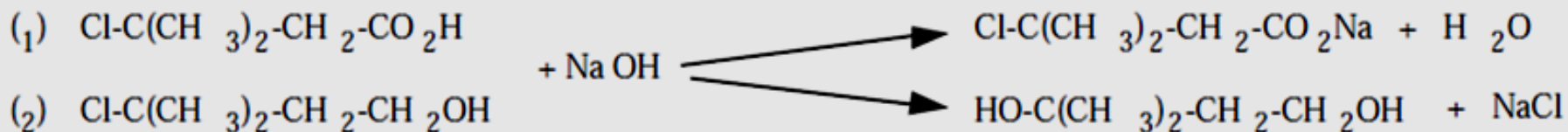
en prenant l'eau comme référence. Le rapport des constantes de vitesse $k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ permet de classer les nucléophiles.

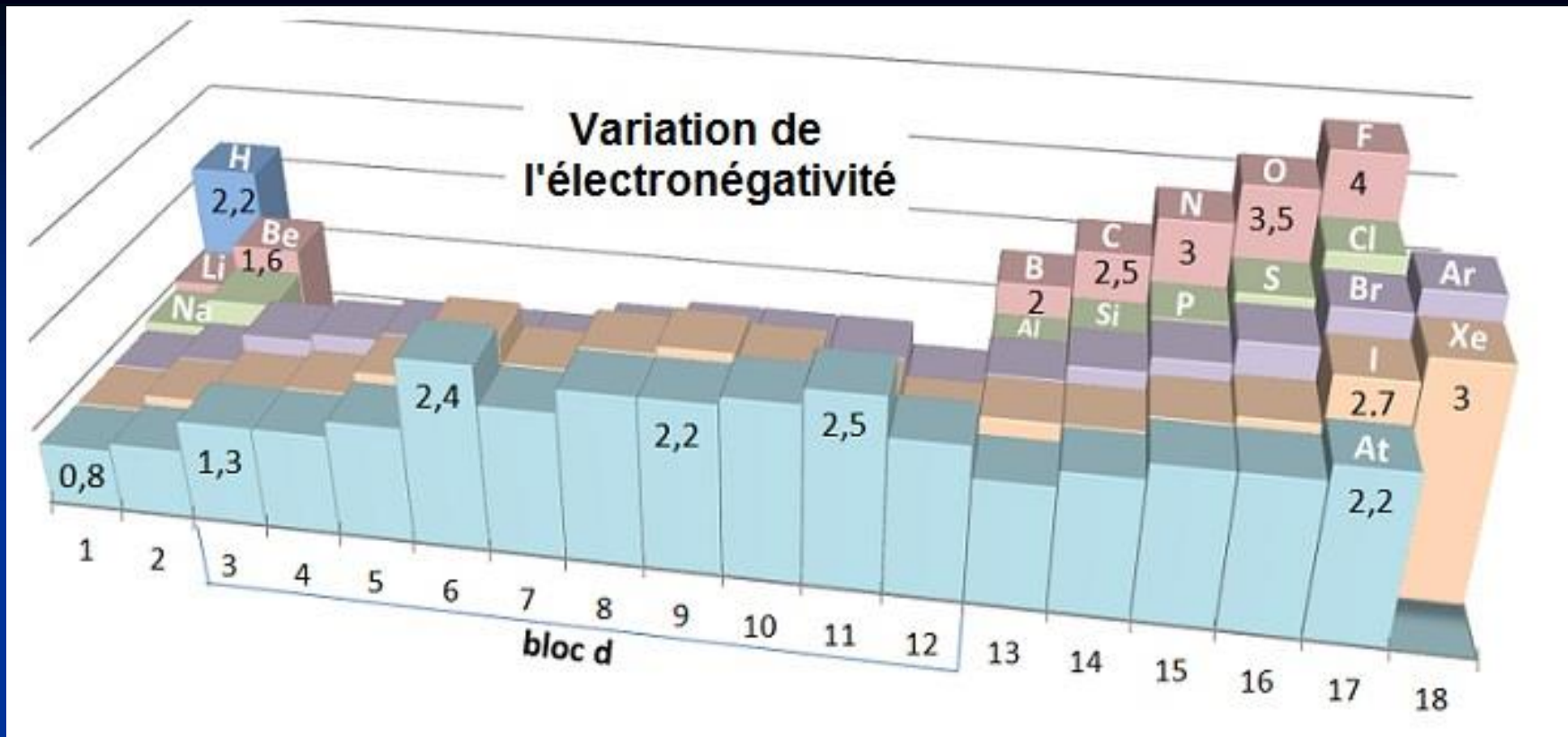
Nucléophile	$k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$	Nucléophile	$k_{\text{Nu}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$
H_2O	1	Br^-	3160
NO_3^-	10	HO^-	15900
F^-	100	SCN^-	25100
SO_4^{2-}	320	I^-	50200
CH_3CO_2^-	500	CN^-	126000
Cl^-	500	SO_3^{2-}	128000

■ Quelques pK_A

Couple acide/base	pK_A	couple acide/base	pK_A	couple acide/base	pK_A
$H_2SO_4 / HSO_4^\ominus$	-10	$R-COOH / R-COO^\ominus$	3 à 5	$ROH / RO^\ominus$	16 à 19
$R_2C=OH^\ominus / R_2C=O$	-7	$Ar-NH_3^\oplus / Ar-NH_2$	3 à 5	$R-CH_2-C=O / RC^\ominus H-C=O$	18 à 20
$HCl / Cl^\ominus$	-5	$R-NH_3^\oplus / R-NH_2$	9 à 11	$R-C\equiv C-H / R-C\equiv C^\ominus$	25 à 26
$ROH_2^\oplus / ROH$	-4 à -2	$Ar-OH / Ar-RO^\ominus$	9 à 11	$R-NH_2 / R-NH^\ominus$	33 à 37
$H_3O^\oplus / H_2O$	0	$H_2O / HO^\ominus$	14	$RH / R^\ominus$	40 à 60

■ Comportement basique/nucléophile



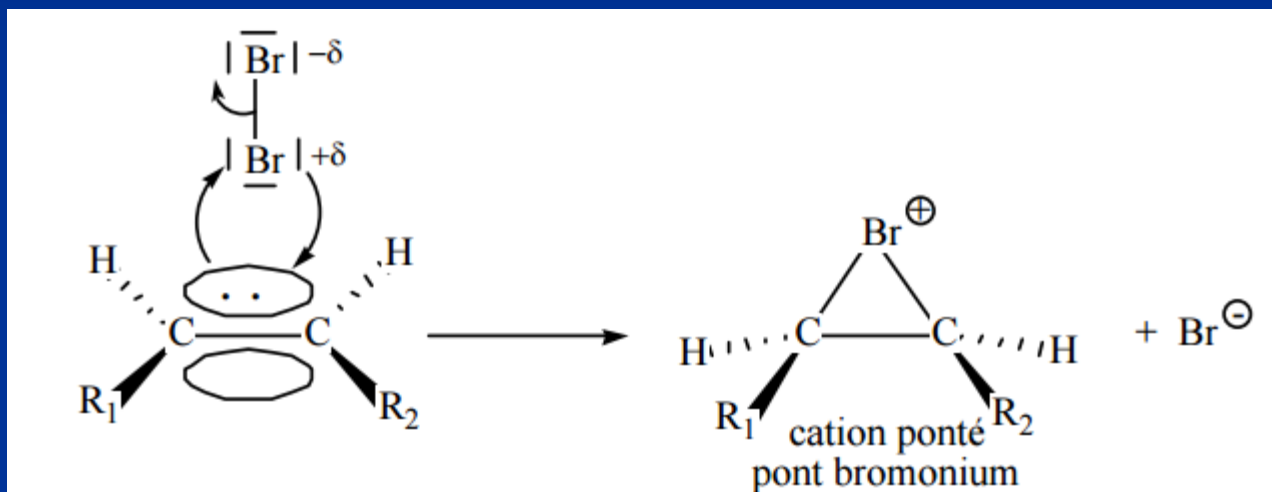


$$m = d' e' d_{A-B} \quad (C.m)$$

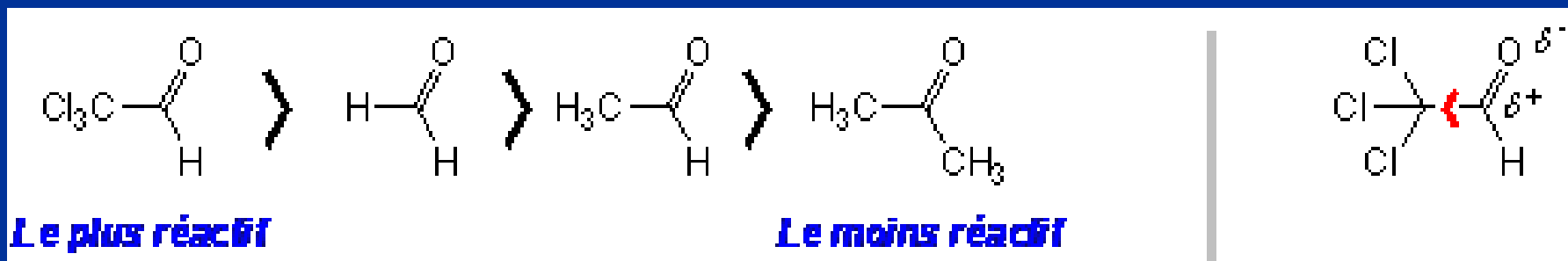
unité usuelles : le Debye (D),
 $1 \text{ D} = 1/3 \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$

d : charge partielle des atomes
 e : charge élémentaire = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
 d_{A-B} : longueur de la liaison A-B en m

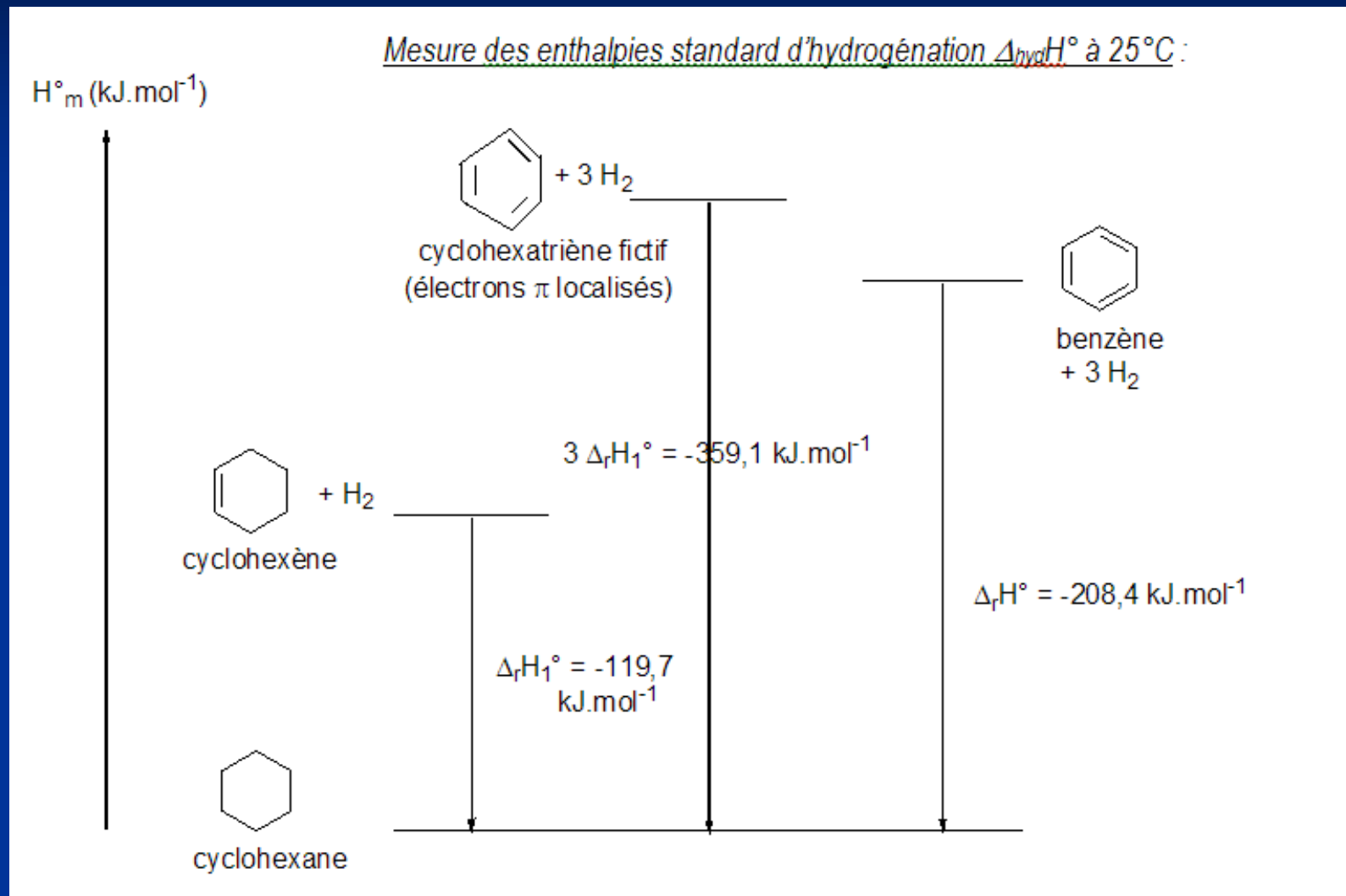
■ Conséquence de la polarisabilité



- Comparaison de l'électrophilie de l'atome de carbone du carbonyle :



■ L'énergie de résonance



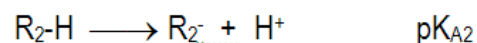
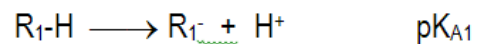
Stabilité d'un carbocation

Enthalpie standard de la réaction $R - H_{(g)} \rightarrow R^+_{(g)} + H^-_{(g)}$

Composé	CH ₃ - H	CH ₃ - CH ₂ - H	(CH ₃) ₂ CH - H	Ph CH ₂ - H	(CH ₃) ₃ C - H
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol ⁻¹	1308	1139	1043	999	981

Stabilité d'un carbanion

Les carbanions sont des intermédiaires de réaction instables. Il est possible de définir une stabilité relative par mesure du pK_A des couples R-H/R⁻.

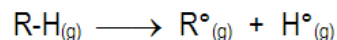


Si $pK_{A2} < pK_{A1}$, R₂-H est un acide plus fort que R₁-H donc R₂⁻ est plus stable que R₁⁻.

R ⁻	(CH ₃) ₂ CH ⁻	CH ₃ CH ₂ ⁻	CH ₃ ⁻	Ph ⁻	PhCH ₂ ⁻	Ph ₂ CH ⁻	Ph ₃ C ⁻	CCl ₃ ⁻	⁻ CH ₂ NO ₂
pK_A	44	42	40	37	35	33	32	15	10

Stabilité d'un radical

Enthalpie standard $\Delta_f H^0$ de la réaction :



Plus R est stable, plus la coupure se fait facilement donc plus $\Delta_f H^0$ est petit.

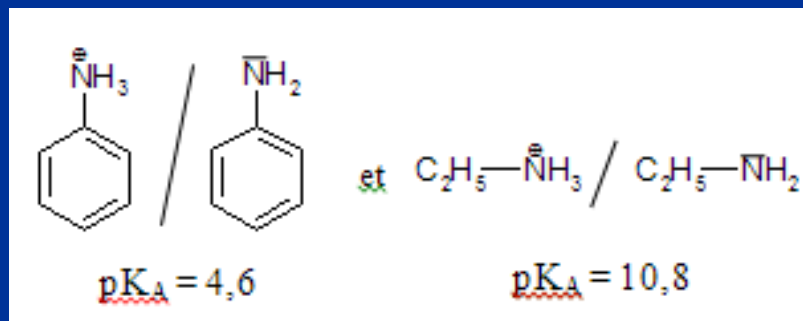
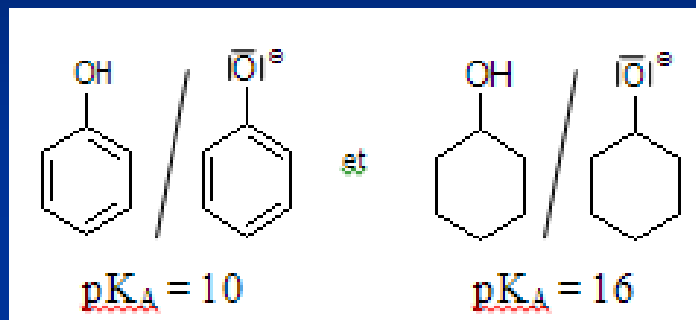
R-H	CH ₃ -H	Ph-H	C ₂ H ₅ -H	(CH ₃) ₃ C-H	CH ₂ =CH-CH ₂ -H	Ph-CH ₂ -H
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	435	435	410	380	369	355

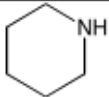
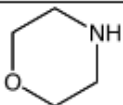
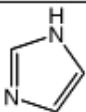
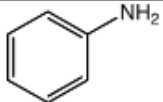
- Comparer et justifier l'acidité des espèces suivantes :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
4,8	2,8	4,0	4,5

$\text{H-CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$
3,7	4,7	4,9	5,0

- Comparer et justifier la basicité des espèces suivantes :



Nom	Formule développée	pK _A (R ₃ NH ⁺ /R ₃ N)	Effet
<u>Triéthylamine</u>	N(Et) ₃	11,0	
Pipéridine		11,0	
Ethylamine	EtNH ₂	10,8	
Ammoniac	NH ₃	9,3	
<u>Morpholine</u>		8,4	
Imidazole		7,0	
Pyridine		5,3	
Aniline		4,6	