

## 23-L- Mécanismes réactionnels

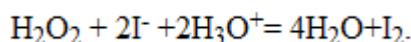
Bibliographie :

- j'intègre PCSI (p561) – B.Fosset ( DUNOD)
- Nathan (rouge)-Classe prépa Chimie PCSI 2<sup>ème</sup> période

**Intro :** Carte mentale

L'équation de réaction associée à une transformation chimique donne une description macroscopique de cette transformation et n'a en général aucune réalité à l'échelle moléculaire.

Considérons un exemple ( A marquer au tableau)



Cette réaction ne peut avoir lieu en une seule étape à l'échelle microscopique car la probabilité de rencontre des 5 réactifs au même moment est infiniment faible. Cette réaction va se traduire à l'échelle microscopique par une succession de transformation mettant en jeu un nombre plus réduit d'entités. Ces transformations successives sont appelées **processus (ou actes) élémentaires**. La **molécularité** (le nombre d'entités participant en tant que réactifs à ce processus) d'un processus élémentaire est faibles, parfois 1 (rupture homolytique ou hétérolytique par UV ou thermolyse), souvent 2 et rarement 3.

**Le mécanisme réactionnel d'une réaction est la succession des différents processus élémentaires**

Un intermédiaire de réaction (IR) est présent dans le milieu réactionnel mais n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il est formé au cours d'un processus élémentaire puis consommé au cours d'un autre.

**Péda : Evolution de la notion de «mécanisme réactionnel » du collège au lycée**

Avant seulement des équations bilans sans mécanisme

**TS : Comprendre : Loi et modèle**

**Thème : Structure et transformation de la matière**

### Transformation en chimie organique

Aspect macroscopique :

- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.
- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination.

Aspect microscopique :

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un **mécanisme réactionnel**.

Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.

Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.

Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.

Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).

Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

**Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné**, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

## Titre de la séance :

### Pré requis :p307 (Bordas)

- Un doublet d'électrons peut être liant (liaison covalente) ou non liant
- Un atome est plus électronégatif que celui auquel il est lié s'il attire à lui les électrons de la liaison.
- Une liaison entre 2 atomes présentant une différence d'électronégativité est dite polarisée
- Connaître la notion de sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.
- Connaître les groupes caractéristiques et les règles de nomenclature

### Partie concernée du programme ( avec notion et contenu et compétences attendues)

Aspect microscopique :

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un **mécanisme réactionnel**.

Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).

Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

**Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné**, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

### Type d'activité : Activité expérimentale (2H) : Sites donneur et accepteur de doublet

Condition de mise en œuvre : Séance de travaux pratique en demi groupe

### Objectifs :

- Représenter le mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe
- Comprendre les différentes étapes d'un mécanisme réactionnel en identifiant les sites donneurs et accepteurs

### Compétences expérimentales :

<b>Compétences travaillées.</b>	<b>Détails</b>	<b>A ✓</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D x</b>
<b>S'approprier</b>	Extraire des informations utiles. (Pictogramme de sécurité)				
<b>Analyser</b>	Organiser et exploiter ses connaissances Analyser un résultat expérimental Associer un modèle à un phénomène				
<b>Réaliser</b>	Réaliser le dispositif expérimental correspondant au protocole. Respecter les règles de sécurité				
<b>Communiquer</b>	Rédiger une réponse (écrite ou orale)				

Travail à faire à la maison

## Étude de documents

### Le modèle de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique, les atomes usuels vérifient la règle du duet ou de l'octet, en s'entourant d'un ou de quatre doublets d'électrons.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants autour de cet atome est donnée dans le tableau suivant :

Atome	H	C	N	O	Cl
Nombre de doublets liants	1	4	3	2	1
Nombre de doublets non liants	0	0	1	2	3

Fig. 1 Nombre de doublets de quelques atomes usuels.

Lorsque l'atome porte une charge, la répartition est différente :

- un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par  $\ominus$  (Fig. 2 a) ;
- un atome qui perd un doublet non liant et gagne un doublet liant porte une charge entière positive, symbolisée par  $\oplus$  (Fig. 2 b) ;
- les atomes C et H peuvent perdre un doublet liant (ils ne vérifient donc plus la règle de l'octet et du duet). Ils portent alors une charge  $\oplus$  (Fig. 2 c).

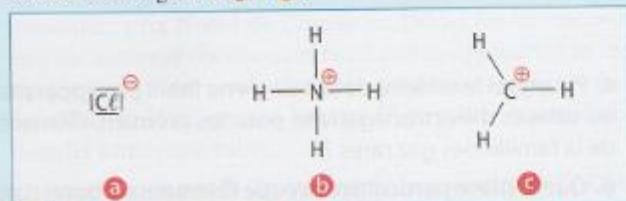


Fig. 2 Représentation de Lewis : a de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$  ; b de l'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  ; c de l'ion  $\text{H}_3\text{C}^+$ .

### Pistes de réflexion

1 Pour chaque représentation de la figure 2, justifier la charge portée par les atomes Cl, N et C en faisant le décompte des doublets liants ou non liants entourant ces atomes.

2 Donner la représentation de Lewis des espèces chargées :  $\text{H}^+$  ;  $\text{H}^-$  ;  $\text{HO}^-$  ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$  ;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$  ;  $\text{Br}^-$  ;  $\text{H}_3\text{CO}^-$  ;  $\text{NH}_2^-$ .

3 a. En se référant à la figure 4 de l'activité 1, calculer la différence d'électronégativité entre les deux atomes mis en jeu dans la liaison  $\text{C}=\text{O}$ , puis prévoir sa polarisation.

b. En déduire ce qui, au sein de cette liaison, permet d'expliquer le sens du déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1 de la figure 4.

### Le modèle de la flèche courbe

En se basant sur des observations expérimentales, les chimistes élaborent un mécanisme réactionnel qui décrit dans le détail et à l'échelle moléculaire, le déroulement de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier la nature des liaisons formées et rompues, et l'ordre dans lequel se font ces formations et ces ruptures. Lors de chaque étape, la formation (Fig. 3 a) et/ou la rupture (Fig. 3 b) de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublets d'électrons, représenté par le modèle de la flèche courbe. La flèche courbe part d'un doublet d'électrons liant ou non liant et pointe vers un site déficient en électrons.

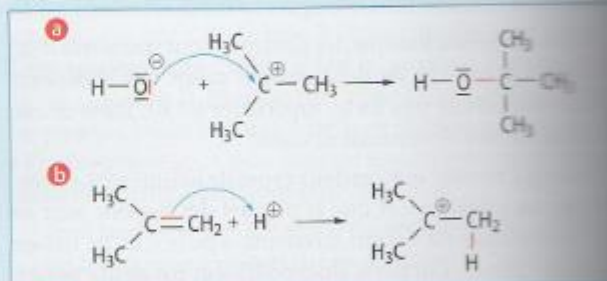


Fig. 3 a Formation d'une liaison O-C. b Rupture d'une liaison C-C et formation d'une liaison C-H.

L'arrivée d'une flèche sur un atome déclenche souvent le départ d'une autre flèche (Fig. 4).

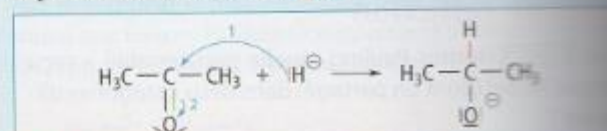


Fig. 4 Étape mettant en jeu deux déplacements de doublets.

4 a. Réécrire l'étape de la figure 4 en ne représentant qu'un déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1.

b. Dans l'espèce formée dans ce cas, quelle est la charge portée par l'atome de carbone central ?

c. Cet atome respecte-t-il la règle de l'octet ?

d. En déduire pourquoi l'arrivée de la flèche 1 sur l'atome de carbone déclenche le départ de la flèche 2.

### Pour conclure

5 Quelle peut être la nature initiale (liant ou non liant) du doublet d'électrons qui se déplace lors d'une étape de formation de liaison ? lors d'une étape de rupture de liaison ?



# Activité 3

TP

## Activité expérimentale

### Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons

Formation et rupture de liaisons s'expliquent par le déplacement d'électrons depuis un site donneur vers un site accepteur de doublet d'électrons.

Compétences expérimentales évaluées

- Analyser un résultat expérimental.
- Associer un modèle à un phénomène.

#### Principe

La réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol conduit à la formation d'un ester odorant, l'éthanoate d'éthyle. Appelé plus couramment acétate d'éthyle, c'est un solvant qui entre dans la composition des dissolvants.

#### Mise en œuvre au laboratoire

##### Produits

- acide éthanoïque pur
- éthanol à 95 %
- acide sulfurique à 95 % dans un flacon compte-gouttes
- solution saturée de chlorure de sodium

On portera des lunettes et des gants.

##### Tests de solubilité

- Verser un peu de solution saturée de chlorure de sodium dans deux tubes à essais, l'un contenant de l'éthanol, et l'autre de l'acide éthanoïque. Observer le nombre de phases liquides dans les deux cas.

##### Synthèse de l'acétate d'éthyle

- Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'éthanol, 10 mL d'acide éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.

- Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer et agiter le mélange dans un bain-marie bouillant (Fig. 1).

- Au bout de quelques minutes, verser le mélange dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium. Observer.



Fig. 1 Montage expérimental.

#### Exploitation

- Quel est l'intérêt de l'ajout de la solution de chlorure de sodium au mélange réactionnel à la fin de la manipulation ?
- La réaction chimique mise en jeu est une estérification, au cours de laquelle l'acide éthanoïque réagit avec l'éthanol pour former de l'éthanoate d'éthyle et de l'eau. Écrire l'équation de cette réaction en utilisant la représentation de Lewis pour les réactifs et les produits.
- a. La réaction d'estérification met en jeu ici une catalyse acide, l'acide sulfurique fournissant des ions hydrogène  $H^+$ .

L'ion hydrogène  $H^+$  est-il un site donneur ou accepteur de doublet d'électrons ?

La première étape du mécanisme réactionnel est une étape de protonation de l'acide éthanoïque, qui peut s'écrire :

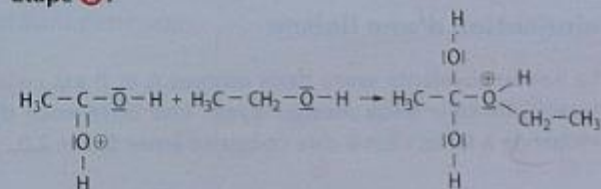


b. Identifier, dans la molécule d'acide éthanoïque, le site donneur du doublet d'électrons permettant d'expliquer la formation de la liaison entre O et H.

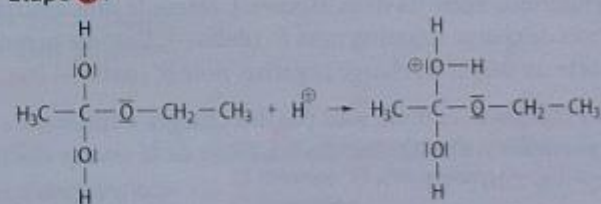
c. Recopier cette étape et relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons identifiés dans les deux questions précédentes.

4 Les deuxième et quatrième étapes du mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification sont les suivantes :

Étape 2 :



Étape 4 :



a. À chaque étape, associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».

b. Recopier chaque étape. Relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons et représenter, si nécessaire, toute autre flèche courbe qui explique la formation ou la rupture des liaisons mises en jeu.

#### Pour conclure

- Un site donneur de doublet d'électrons peut-il être uniquement localisé sur un atome possédant un doublet non liant ?
- Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

## TP : Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.







### CONTEXTE

#### Principe

La réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et l'éthanol conduit à la formation d'un ester odorant, l'éthanoate d'éthyle. Appelé plus couramment acétate d'éthyle, c'est un solvant qui entre dans la composition des dissolvants.

### DOCUMENTS A VOTRE DISPOSITION

#### Document 1 :

Acide éthanoïque pur	<i>Solubilité non précisée.</i>	 	R : S :
Ethanol à 95 %	<i>Solubilité non précisée.</i>		R : S :
Acide sulfurique à 95%	soluble dans l'eau		R : S :
Ethanoate d'éthyle	Peu soluble dans l'eau	 	R : S :

#### Document 3 : Protocole de la synthèse de l'acétate d'éthyle

##### Synthèse de l'acétate d'éthyle

- Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'éthanol, 10 mL d'acide éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.

- Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer et agiter le mélange dans un bain-marie bouillant (Fig. 1).

- Au bout de quelques minutes, verser le mélange dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium. Observer.

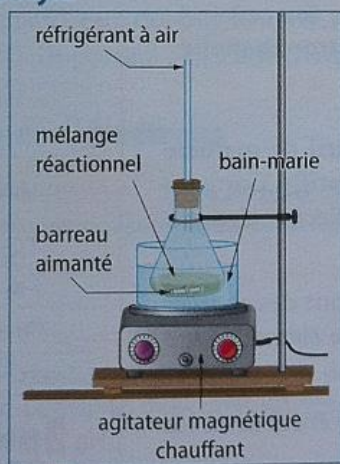


Fig. 1 Montage expérimental.

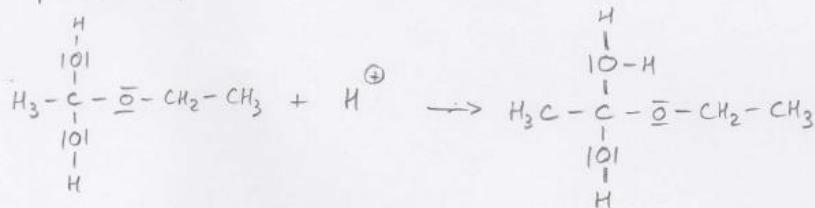
**Remarque (à l'oral) :** On modifie le montage dans lequel on place un support élévateur et on demande aux élèves de faire la manipulation avec un chauffe ballon plutôt que d'utiliser un bain-marie bouillant (mieux pour la sécurité)



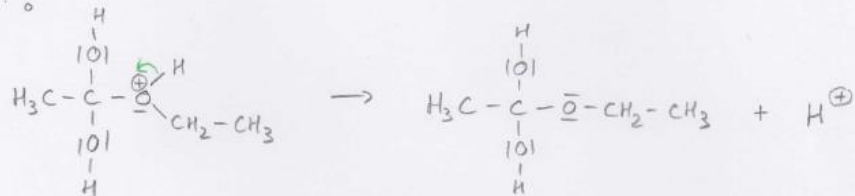
**Document 5 : Mécanisme réactionnel proposé par un élève de Terminal (attention certaines étapes peuvent être erronées ou dans le désordre)**

**Remarque : Ne pas faire d'étape erronée au cas où un élève passerait à côté il aurait une faute sur son cahier. A la place il suffit simplement de ne représenter aucunes flèches et de le demander de les placer eux même)**

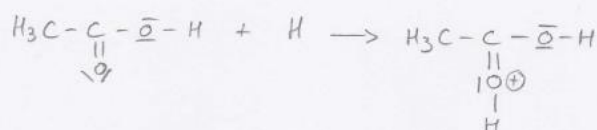
Etape : protonation ?



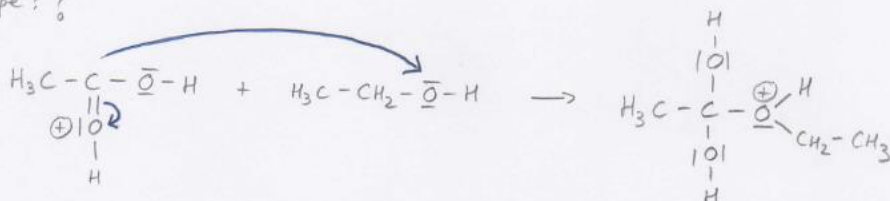
Etape : ?



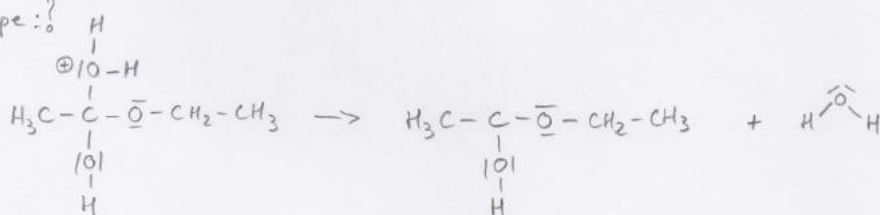
Etape : ?



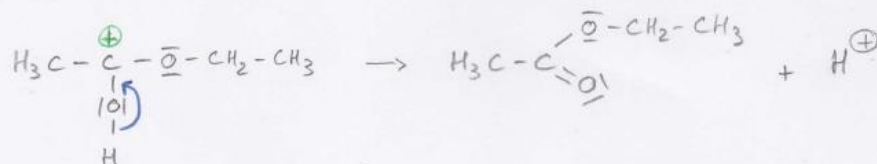
Etape : ?



Etape : ?



Etape 6: Régénération du catalyseur.



## TRAVAIL A EFFECTUER

### 1. Analyse du protocole (20 minutes conseillées) (APP)

- 1.1. Etudier le protocole proposé dans le document 3 et indiquer si des précautions particulières doivent être prises.
- 1.2. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant la représentation de Lewis pour les réactifs et les produits

APPEL N°1	Appeler le professeur <u>puis après validation</u> , passer à la suite.
-----------	---

### 2. Réalisation du protocole ; observations ; schéma (30 minutes conseillées) (REA)

- 2.1. Réaliser le protocole du document 3, en respectant les consignes de sécurité mises en évidence dans la partie Analyser.
- 2.2. Noter vos observations faites au cours de l'étape 4.
- 2.3. Quels est l'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium ? (vous pouvez faire des manipulations supplémentaires après validation par le professeur).

APPEL N°2	Appeler le professeur <u>puis après validation</u> , passer à la suite.
-----------	---

**Remarque : Ne pas forcément faire l'étape suivante car il faudrait neutraliser l'acide par de l'hydrogénocarbonate de potassium ( $\text{KHCO}_3$  appelé aussi bicarbonate de potassium) solide et ne surtout pas neutraliser avec de la soude car l'eau contenu dans la soude déplacerait l'équilibre en hydrolysant l'ester.**

- 2.4. A l'aide du matériel mis à disposition séparer la phase organique de la phase aqueuse.

### 3. Exploitation (30 minutes conseillées). (ANA)

- 3.1. La réaction met en jeu une catalyse acide, l'acide sulfurique fournissant les ions hydrogènes  $\text{H}^+$ , écrire le mécanisme réactionnel de cette première étape en justifiant votre choix et en utilisant la notation des flèches courbes.
- 3.2. Proposer un mécanisme réactionnel des étapes 2,3,4,5 et 6 en utilisant la notation des flèches courbes. A chaque étape associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».
- 3.3. Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

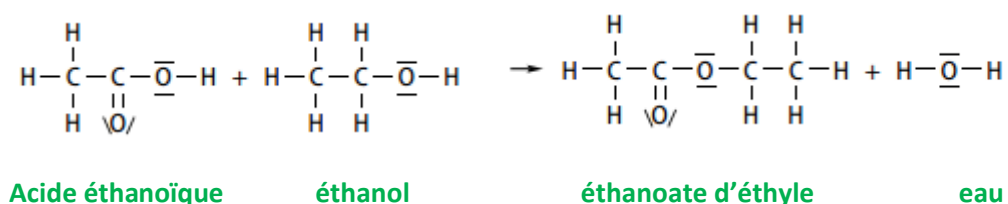
## TRAVAIL A EFFECTUER

### 1. Analyse du protocole (20 minutes conseillées)

1.1. Etudier le protocole proposé dans le document 3 et indiquer si des précautions particulières doivent être prises.

On portera une blouse des lunettes et des gants car l'acide sulfurique concentré est corrosif et l'éthanol est inflammable

1.2. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant la représentation de Lewis pour les réactifs et les produits



APPEL N°1

Appeler le professeur puis après validation, passer à la suite.

### 2. Réalisation du protocole ; observations ; schéma (30 minutes conseillées)

2.1. Réaliser le protocole du document 3, en respectant les consignes de sécurité mises en évidence dans la partie Analyser.

2.2. Noter vos observations faites au cours de l'étape 4.

On voit l'apparition de deux phases

2.3. Quels est l'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium ? (vous pouvez faire des manipulations supplémentaires après validation par le professeur)

On verse un peu de solution saturée de chlorure de sodium dans 2 tubes à essai, l'un contenant de l'éthanol et l'autre de l'acide éthanoïque. On observe une seule phase donc l'acide éthanoïque et l'éthanol sont solubles dans l'eau

L'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium est de faire un relargage afin de diminuer la solubilité de l'ester

APPEL N°2

Appeler le professeur puis après validation, passer à la suite.

2.4. A l'aide du matériel mis à disposition séparer la phase organique de la phase aqueuse

Utiliser l'ampoule à décanter (et rajouter de la solution saturée en chlorure de sodium pour savoir où est la phase organique de la phase aqueuse)



### 3. Exploitation (30 minutes conseillées).

**3.1.** La réaction met en jeu une catalyse acide, l'acide sulfurique fournissant les ions hydrogènes  $H^+$ , écrire le mécanisme réactionnel de cette première étape en justifiant votre choix et en utilisant la notation des flèches courbes.

### Aide 1

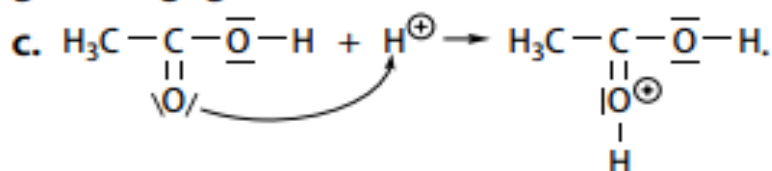
un site *donneur* de doublet d'électrons est un site a forte densité électronique (charge entière -, double liaison, charge partielle négative, doublet non liant dans la représentation de Lewis ou doublet liant d'une double liaison par ex...) Un site *accepteur* de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique (comme une charge entière +, une charge partielle positive).

### Aide 2

Une flèche double part toujours du site donneur vers le site accepteur (jamais l'inverse, cela vient du fait que les charges plus attirent les charges -)

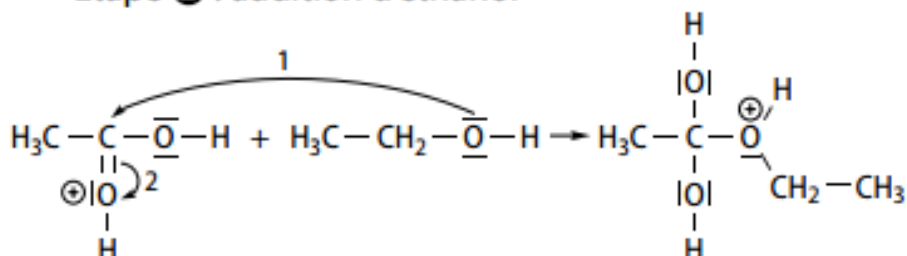
**Remarque : problème rencontré par l'élève, il y a plusieurs possibilités : O lié au C et O lié au H lui expliquer pourquoi l'un est prioritaire devant l'autre ( le O de la liaison C=O a une densité électronique plus forte que celle de O-H)**

**b.** Dans la molécule d'acide éthanoïque, le site donneur du doublet d'électrons permettant d'expliquer la formation de la liaison entre O et H est l'atome d'oxygène engagé dans la liaison double C=O.



**3.2.** Proposer un mécanisme réactionnel des étapes 2,3,4, 5 et 6, en utilisant la notation des flèches courbes. A chaque étape associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».

- Étape 2 : addition d'éthanol

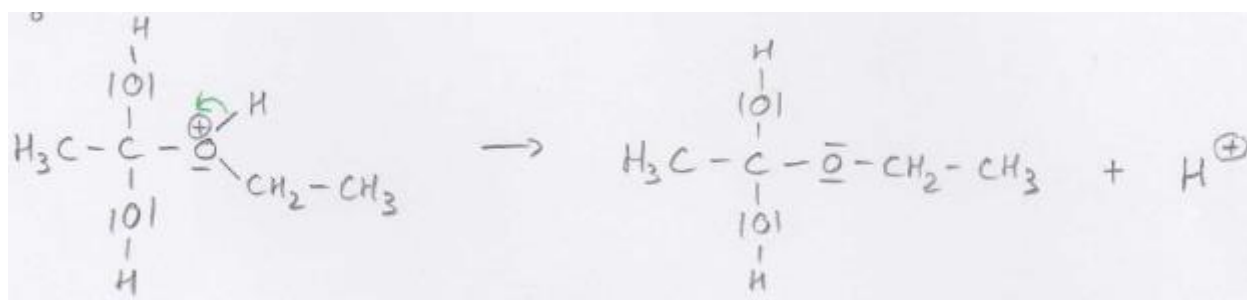


La flèche 1 relie les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons, et déclenche le départ de la flèche 2.

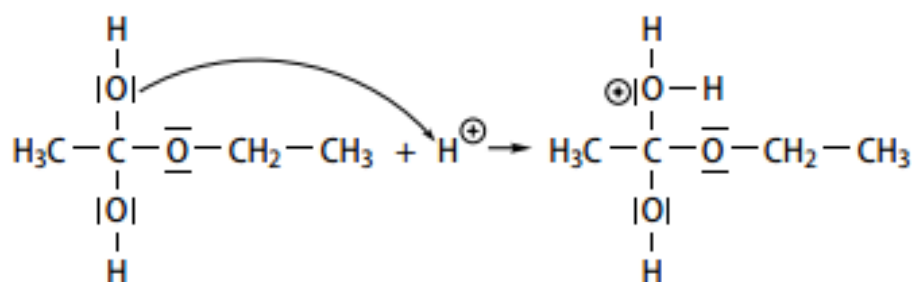
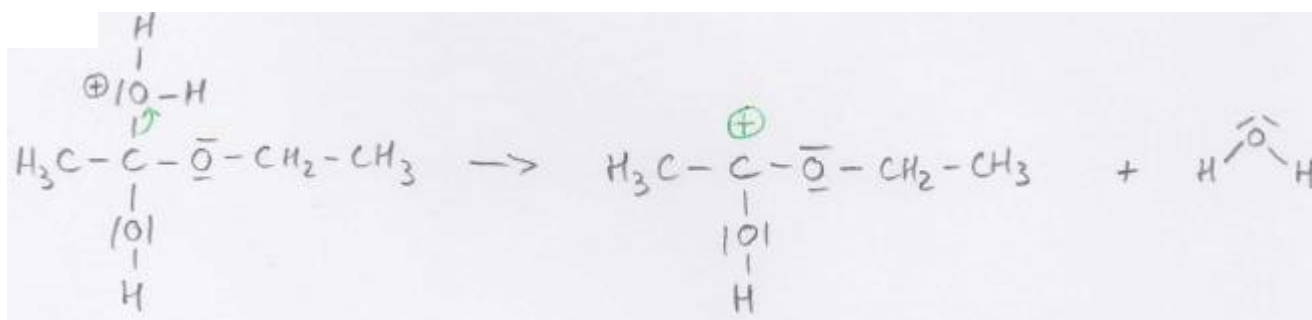
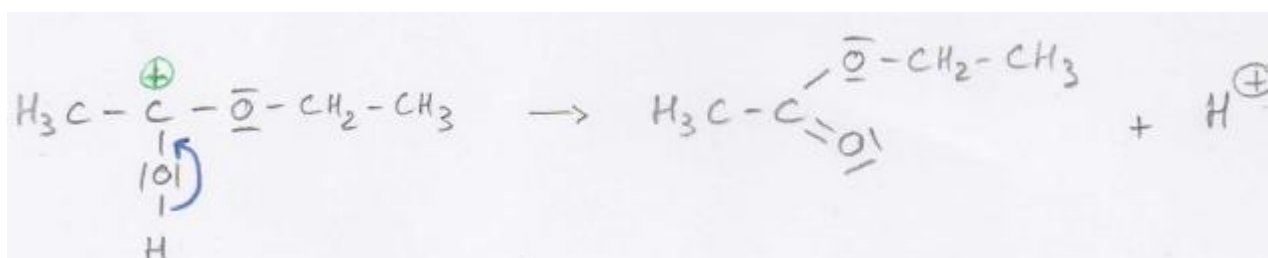
**Etape 3 : déprotonation** (Pas d'erreur dans le document, juste le nom) ou mettre une erreur et prévoir une aide

**Aide 3:**

Lors d'une étape de dissociation à l'intérieur d'une molécule, la flèche courbe ne relie pas un site donneur et accepteur mais traduit la rupture de la liaison



- Étape ④ : protonation

**Etape 5 : élimination d'eau****Etape 6 : Régénération du catalyseur**

3.3. Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

6. Un site accepteur de doublet d'électrons peut être localisé sur un atome possédant une charge entière positive (cas de  $H^+$  dans les étapes ❶ et ❹) ou sur l'atome d'une liaison polarisée possédant une charge partielle positive  $\delta^+$  (cas du carbone dans l'étape ❷).

Conclusion : Un mécanisme réactionnel décrit le déroulement à l'échelle moléculaire de chaque étape d'une transformation chimique ; en particulier la nature des liaisons formées et rompues et l'ordre dans lequel ce font ces formations et ruptures.

### Post Bac :

#### - Réaction de substitution nucléophile du 2ème ordre : $SN_2$

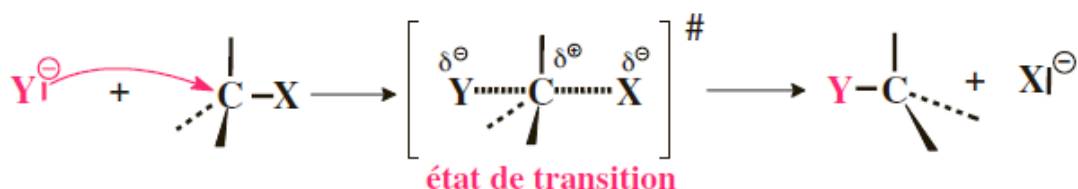
Comme on a une inversion de configuration (**réaction stéréospécifique**), il est nécessaire, à chaque instant du déroulement microscopique de la réaction, que l'information stéréochimique soit conservée, ce qui exclut la formation d'un carbocation.

Réaction avec un **acte élémentaire bimoléculaire**, qui suit la loi de **Van't Hoff** puisque la moléularité est égale à l'ordre globale de la réaction (fait expérimentaux) :

$$v = k[R - Y][Nu^-]$$

### Mécanisme

Pour rendre compte du second ordre cinétique ( $v = k[RX][Y^-]$ ), Ingold a proposé un mécanisme bimoléculaire concerté.

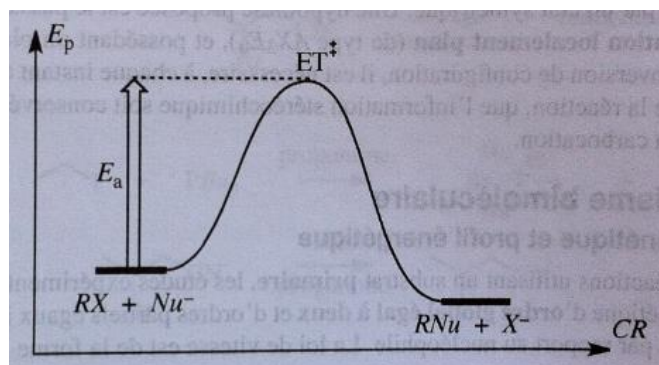


L'attaque par le nucléophile  $Y^-$  se fait par le côté opposé à l'halogène, selon un processus de déplacement concerté (en une seule étape). L'état de transition est un état de « dispersion de charges » qui met en jeu à la fois le nucléophile et le substrat.

Le jour de l'oral prendre un exemple concret : **Réaction du 2-chlorobutane sur la soude.**

**(afin d'avoir un C asymétrique)**

Dessiner le profil réactionnel : on retrouve celui de la CM



Remarque pour les questions :

**Influence du solvant (aprotique polaire) :** Dans l'état de transition la charge se développe sur l'ensemble du système qui est volumineux et il est donc moins sensible à la solvation par un solvant polaire.



De plus la réaction est ralentie par un solvant protique puisque le réactif nucléophile  $Y^-$  sera plus stabilisé par solvatation, du à la formation de liaison H et donc moins réactif (car ça va augmenter l'énergie d'activation).

L'intérêt d'utiliser un solvant polaire aprotique est de stabiliser les cations spectateurs qui sont dans la solution et ainsi augmenter la réactivité des nucléophiles.

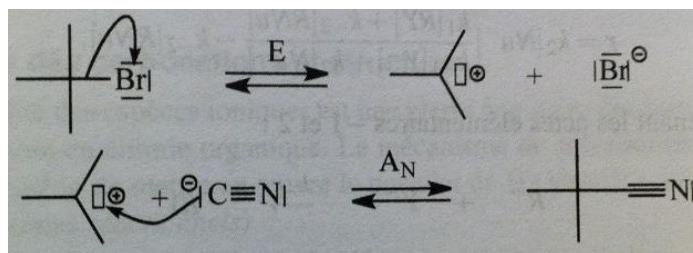
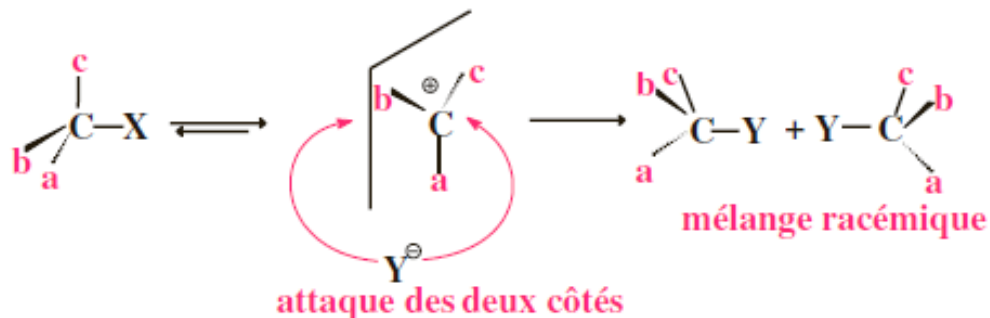


**Remarque :** la nucléophilie augmente  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  car c'est du à la polarisabilité (aptitude à déformer son nuage électronique sous l'action d'un champ E local crée par l'halogénoalcane et le solvant) des gros atomes .

#### - Réaction de substitution nucléophile du 1<sup>er</sup> ordre : SN1 (monomoléculaire)

Dans ce cas la loi de vitesse s'écrit  $v = k_1[RX]$

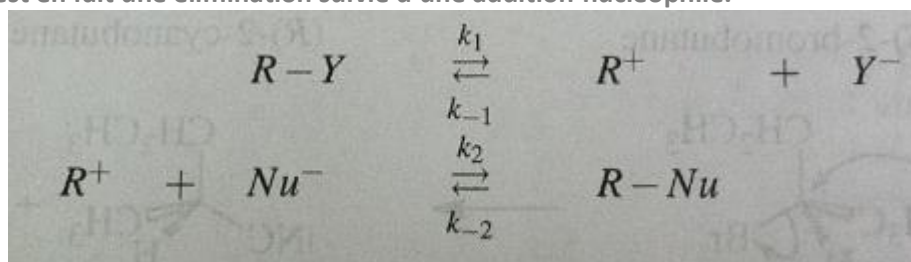
Dans ce cas il y a racémisation il y'a perte d'information stéréochimique à au moins un stade de la réaction ; le carbone fonctionnel passe par un état symétrique, une hypothèse proposée est le passage par un intermédiaire carbocation localement plan et possédant un plan de symétrie.



Avec un exemple concret :

**Remarque :** Ne pas faire toute cette partie car pas dans le thème

Cette substitution est en fait une élimination suivie d'une addition nucléophile.



La vitesse d'apparition du composé de substitution est notée

$$v = \frac{d[RNu]}{dt}$$

En appliquant la loi de Van't Hoff aux acte élémentaires on établit :

$$\frac{d[RNu]}{dt} = k_2[R^+][Nu^-] - k_{-2}[RNu]$$

Le carbocation étant un intermédiaire réactionnel on peut lui appliquer l'AEQS (Approximation des états quasi-stationnaire) :

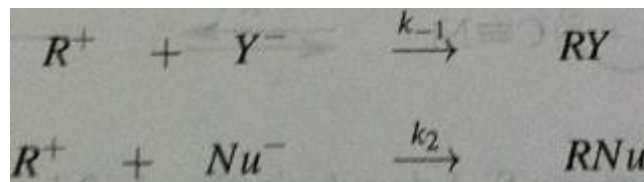
$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_1[RY] - k_{-1}[R^+][Y^-] - k_2[R^+][Nu^-] + k_{-2}[RNu] \approx 0$$

$$[R^+] = \frac{k_1[RY] + k_{-2}[RNu]}{k_{-1}[Y^-] + k_2[Nu^-]}$$

On obtient alors la valeur de  $v$  :

$$v = \frac{d[RNu]}{dt} = \frac{k_2(k_1[RY] + k_{-2}[RNu])[Nu^-]}{k_{-1}[Y^-] + k_2[Nu^-]} - k_{-2}[RNu]$$

Analysons les actes élémentaire -1 et 2



Le nucléofuge  $Y^-$  est par nature un nucléophile. Par conséquent, comparer ces 2 actes revient à comparer la nucléophilie de  $Y^-$  par rapport à celle de  $Nu^-$ . Le but étant de synthétiser  $RNu$ , deux solutions sont possibles

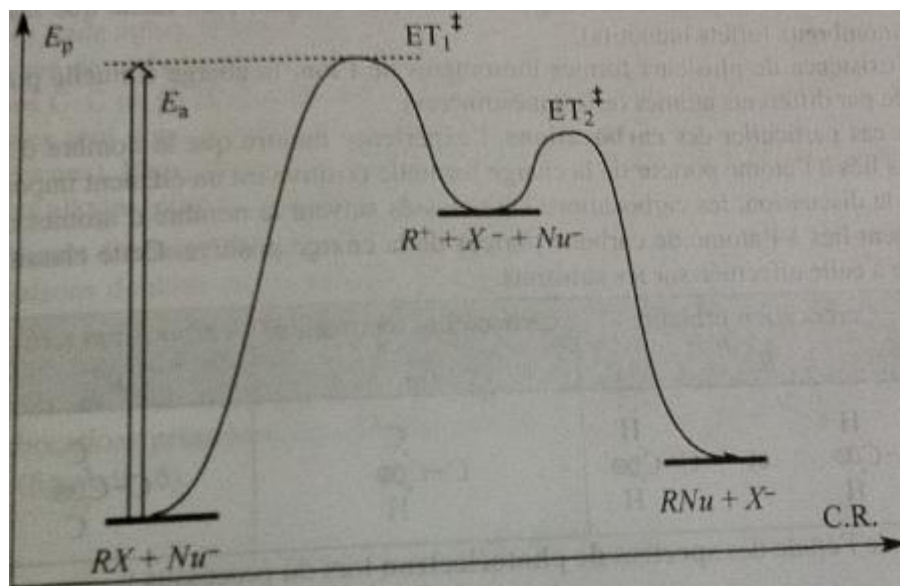
- Choisir un nucléophile  $Nu^-$  meilleur que  $Y^-$  et dans ce cas  $k_2 \gg k_{-1}$
- Introduire  $Nu^-$  en grand excès et dans ce cas  $[Nu^-] \gg [Y^-]$  ( ce que fait l'industrie)

On aura alors  $k_{-1}[Y^-] \ll k_2[Nu^-]$  et on peut donc simplifier  $v$

$$v = \frac{d[RNu]}{dt} = \frac{k_2(k_1[RY] + k_{-2}[RNu])[Nu^-]}{k_2[Nu^-]} - k_{-2}[RNu] = k_1[RY]$$

$$v = k_1[RY]$$

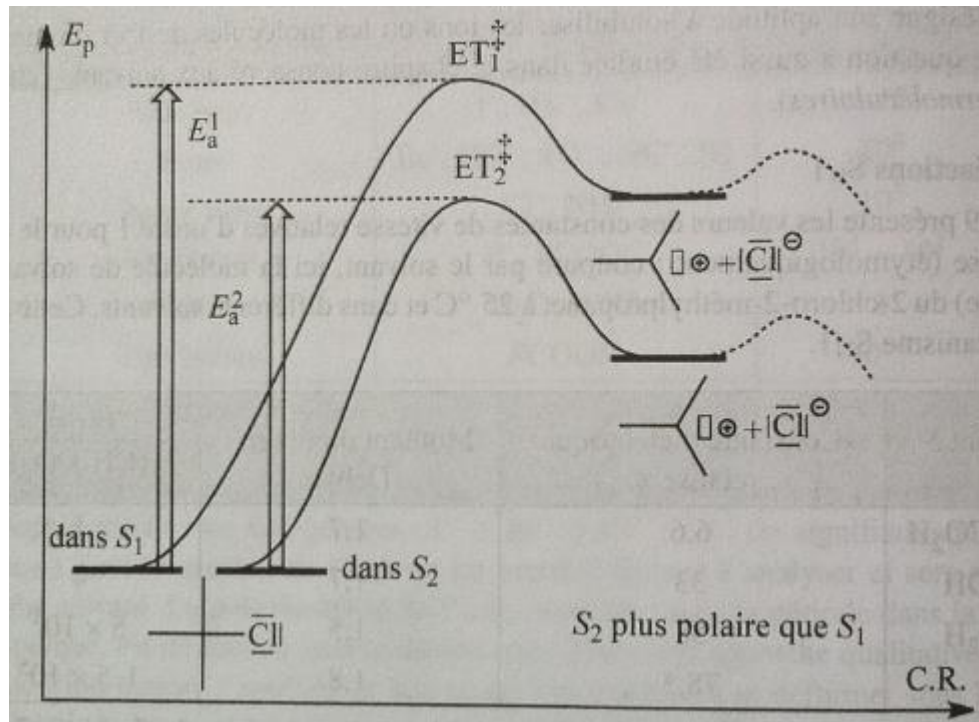
L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et cela se caractérise sur le profil énergétique ci-dessus par une plus grande énergie d'activation.



Remarque pour les questions :

**Influence du solvant (polaire) :** Les produits de l'étape cinétiquement déterminante sont ioniques (carbocation + anion), ils sont d'autant mieux stabilisés que le solvant est polaire.

Pour une réaction se déroulant selon un mécanisme  $S_N1$ , l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante est plus basse dans un solvant polaire protique, la réaction est donc accélérée.



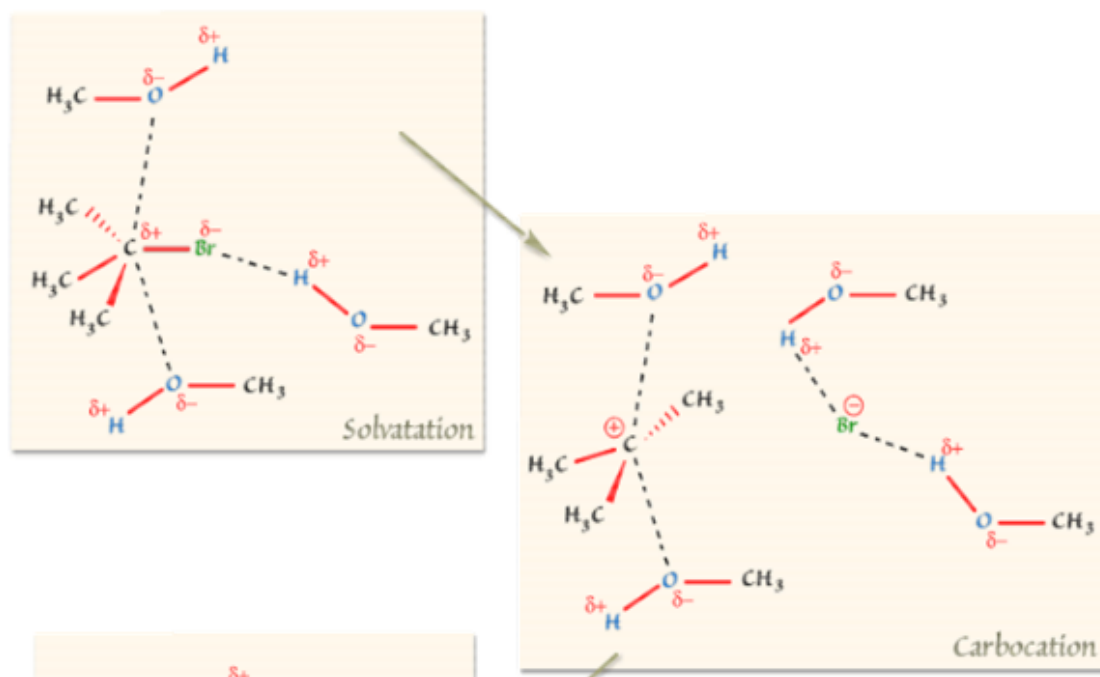
Influence de la polarité du solvant sur l'étape cinétiquement déterminante.

**Remarque :** On exerce un contrôle cinétique mais aucun changement au niveau thermodynamique donc l'énergie des réactifs et des produits de la réaction bilan seront toujours au même niveau.

Influence du solvant polaire protique :



**d) Le solvant :** Un solvant polaire protique augmente la vitesse du mécanisme  $SN_1$ , en formant des liaisons hydrogène avec le nucléofuge. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C—X et faciliter sa rupture, ce qui favorise la formation du carbocation.



Le solvant polaire protique "encage" le nucléophile et ralentit son attaque. De plus, lorsque la liaison est rompue, le solvant "encage" le nucléofuge, ce qui empêche la reformation de la liaison C—X.

S'il reste du temps :

Montrer les limites du mécanisme qui n'explique pas la sélectivité de la réaction de Diels Alder en endo

**Conclusion :** Parler du fait qu'on a une  $SN_1$  au niveau de l'équation bilan ( ce qu'on dirait aux élèves) mais le mécanisme réactionnel nous montre qu'il s'agit en réalité d'une élimination suivie d'une substitution. Parfois le mécanisme réactionnel est insuffisant pour expliquer cette stéréosélectivité d'une réaction comme c'est le cas avec certaine réaction de Diels Alder et dans ce cas il faut avoir recours à d'autres théorie comme celle des orbitales frontalière pour expliquer la réactivité.

**Suggestion de Christie :**

- **Compétition  $SN_1/SN_2$**
- **E1/E2**
- **montrer l'influence des solvants et de la température.**

**Question :**

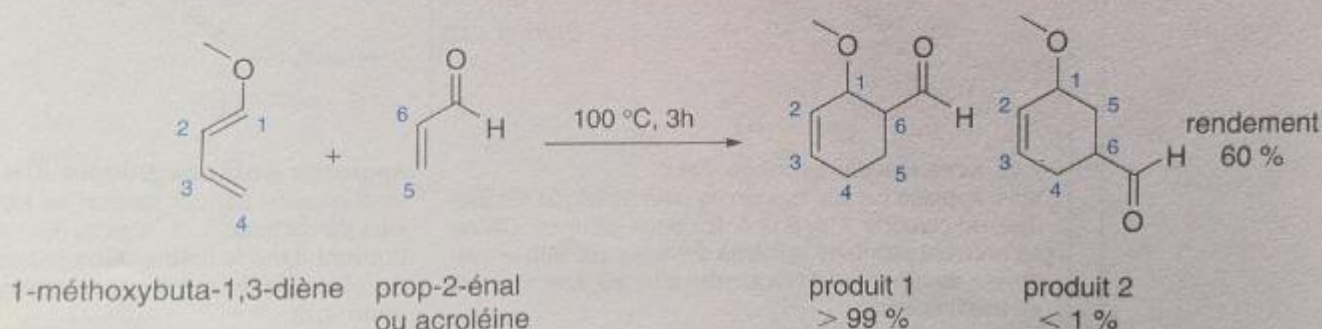
1. Comment voir l'inversion de Walden ? **par polarimétrie (avec polarimètre de Laurent) Loi de Biot et Savart**
2. Comment favoriser la  $SN_2$  ?
3.  $OH^-$  est aussi une base donc pour avoir une compétition entre  $SN$  et Elimination, comment favoriser l'une ou l'autre ? **En chauffant on favorise l'élimination**
4. Qu'est ce que la coordonnée de réaction ? c'est la distance entre le carbone centrale et le groupe partant **(pour le début de la courbe et ensuite il semblerait que se soit la distance entre le nucléophile et le carbone (liaison qui vient de se former))**

- Différence entre complexe activé et état de transition ? **Le complexe activé correspond à la structure de la molécule (dessins dans le mécanisme) alors que l'état de transition correspond à un maximum d'énergie potentiel au niveau de diagramme d'énergie potentiel**
- Détailler comment se complète la théorie orbitale et le mécanisme sur la réaction de Diels Alder.

## 5 Régiosélectivité

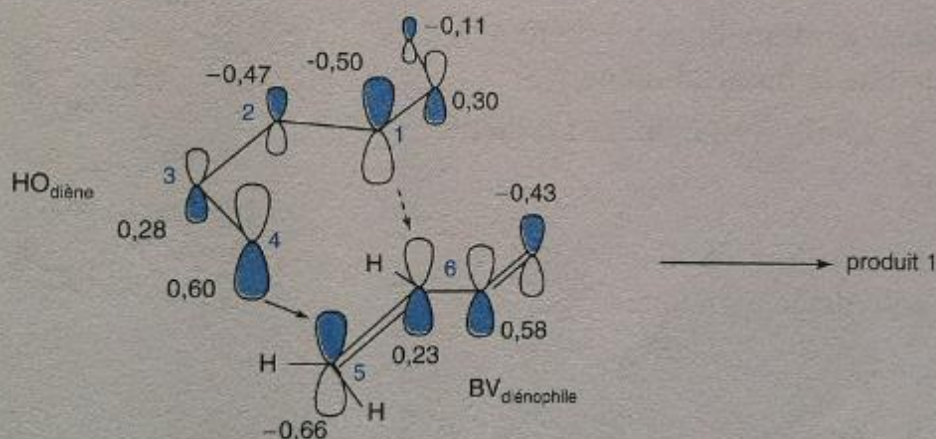
### 5.1. Résultats expérimentaux

La réaction de Diels-Alder est régiosélective. Dans le cas d'une réaction entre un diène conjugué et un diénophile dissymétriques, on obtient majoritairement l'un des régioisomères. Par exemple (on ne tient pas compte ici de la stéréosélectivité) :



La liaison  $\sigma$  qui se forme le plus rapidement et dicte la régiosélectivité est celle qui relie les deux atomes ayant les coefficients les plus gros dans les orbitales frontières à considérer.

Exemple étudié dans le § 4.1 :



**Recouvrement le plus fort envisageable** ( $\longrightarrow$ ) : entre les atomes de carbone 4 et 5. Cette liaison se forme le plus vite et obligatoirement l'atome de carbone 1 se lie ( $\dashrightarrow$ ) à l'atome de carbone 6 (on vérifie bien que tous les recouvrements sont en phase). La régiosélectivité observée est justifiée.

- A quoi sert l'acide ? **De catalyseur**
- Pourquoi utiliser l'acide sulfurique concentré et pas de l'acide chlorhydrique concentré ? **HCl pas assez concentré, maximum 37% à cause de la solubilité assez faible dans l'eau alors que l'acide sulfurique est à 95% soit très peu d'eau ce qui ne déplacera pas beaucoup l'équilibre.**
- Comment caractériser le produit formé ? **spectre IR ou indice de réfraction (réfractomètre d'Abey)**
- Comment étudier la cinétique de la réaction ? **par conductimétrie**

11. Qu'est ce qu'un diagramme de More O'Ferrall ?

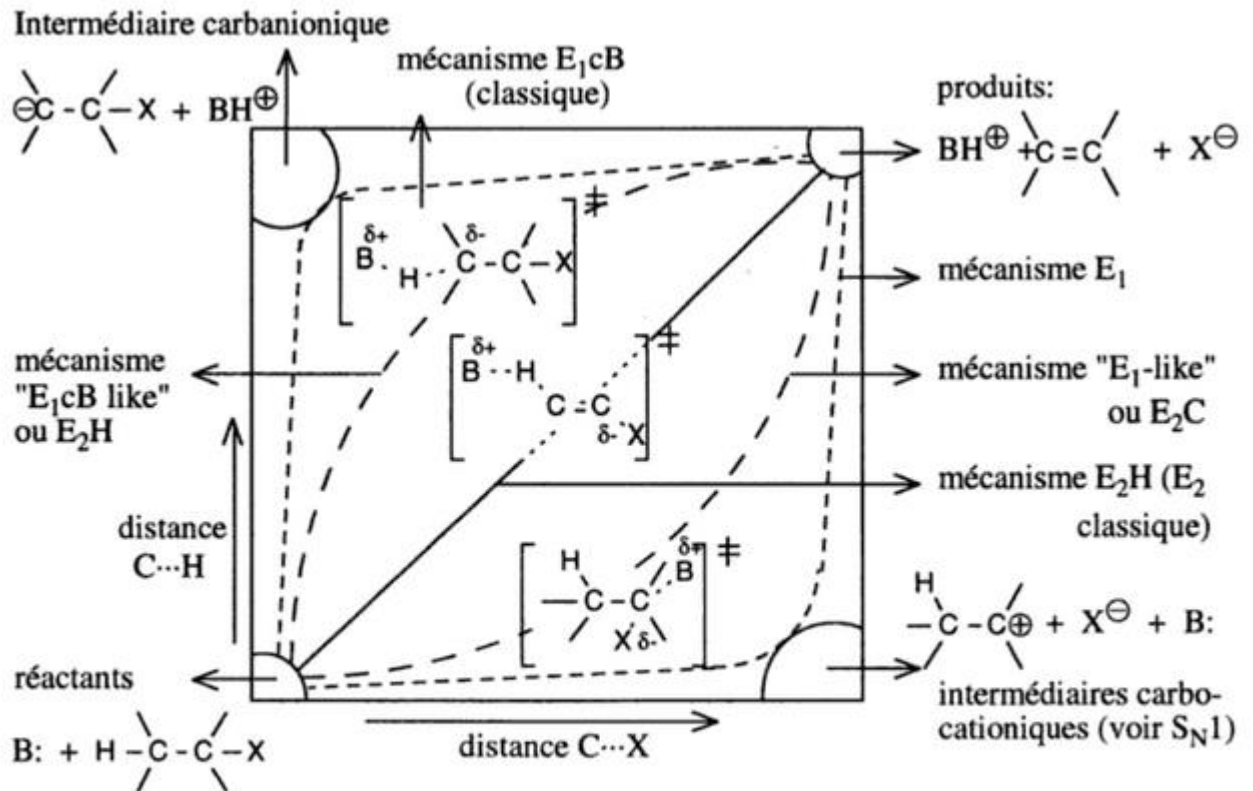


Figure 4.8. Diagramme de More O'Ferrall: hypersurface d'enthalpie libre pour les réactions d'éliminations-1,2 associées aux mécanismes limites  $E_1$ ,  $E_2$  ou  $E_{1cB}$

12. Est-ce que le fait que les molécules se rencontrent suffit à ce que la réaction se produise?

Loi d'Arrhénius (empirique)

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

loi d'Arrhénius

A : facteur préexponentiel ( ou facteur d'Arrhénius ou facteur de fréquence) indépendant de la température  
 Probabilité d'avoir des chocs efficace plus grande (lié à l'énergie et à la géométrie) donc facteur de fréquence plus grand

Remarque : Marquage isotopique pour comprendre certaines réactions chimiques (exemple  $^{18}O$  pour réaction d'estérification avec alcool tertiaire)