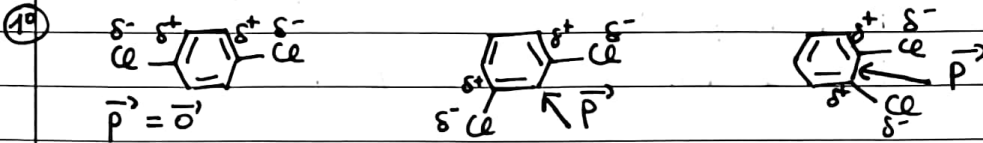
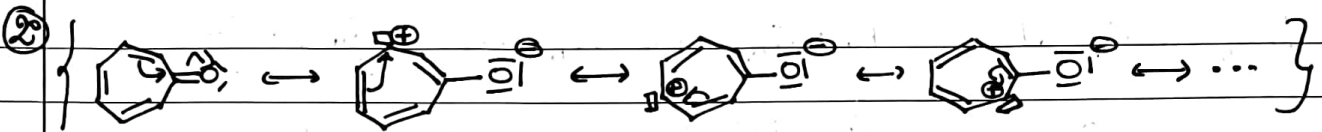


Correction TD réactivité en chimie organique

ex1 polarité

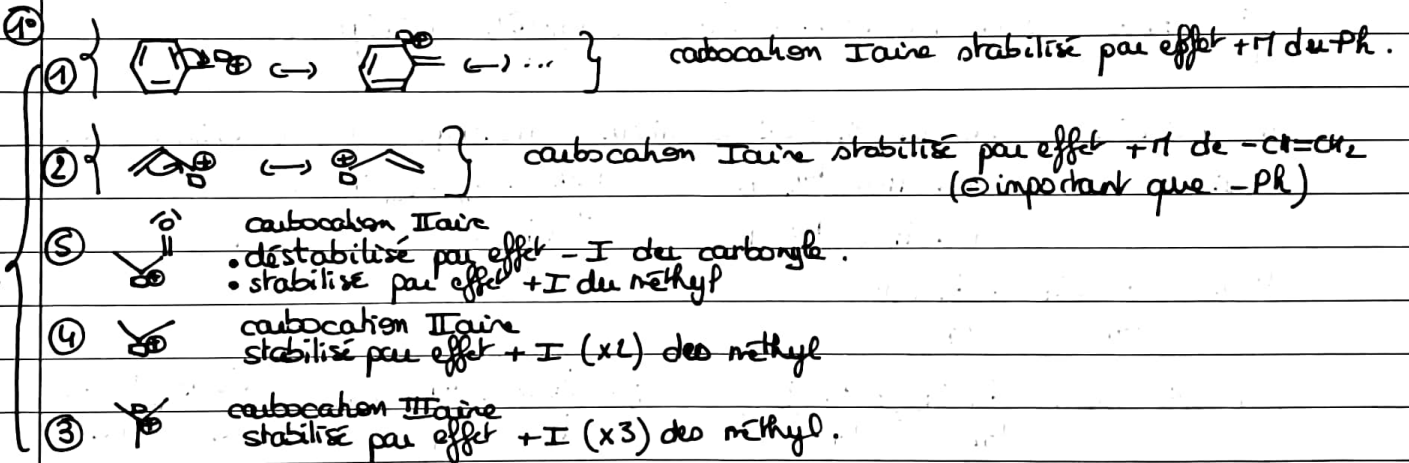


seule la liaison C-Cl est polarisée

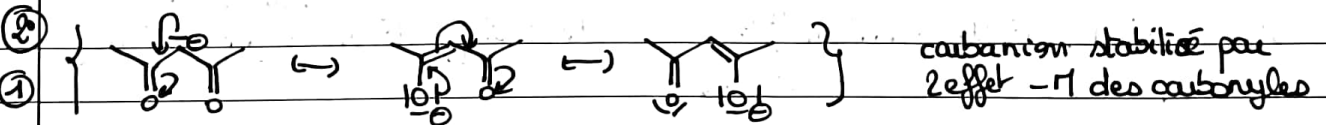


du fait de l'effet mésomère donneur du cycle, les charges partielles portées par O et les C sont \oplus fortes donc la polarité augmente.

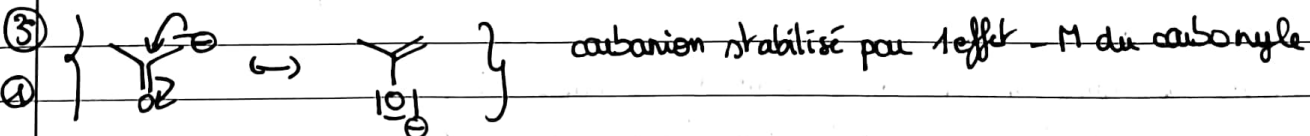
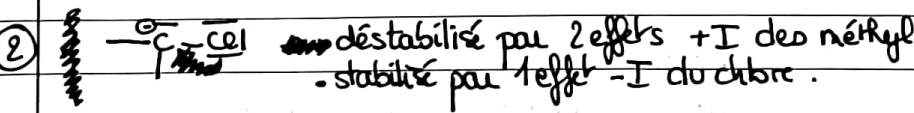
ex4 stabilité d'intermédiaires réactionnels.



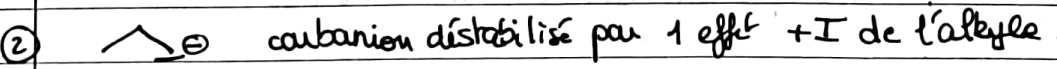
ordre de stabilité



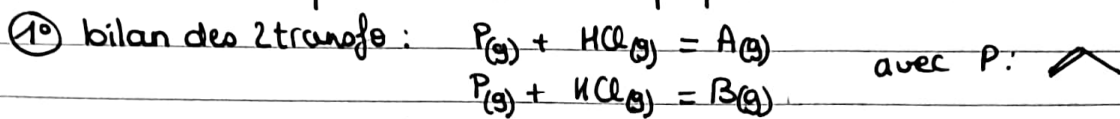
ordre de stabilité



ordre de stabilité



ex5: addition électrophile de HCl sur le propène.



pour ces deux transferts $\sum \nu_i = -1$ donc $\Delta_r S_A^\circ < 0$ et $\Delta_r S_B^\circ < 0$.

② $K_A^\circ = \frac{[A]_{eq} c^\circ}{[P]_{eq} [HCl]_{eq}}$ $K_B^\circ = \frac{[B]_{eq} c^\circ}{[P]_{eq} [HCl]_{eq}}$ donc $\frac{K_A^\circ}{K_B^\circ} = \frac{[A]_{eq}}{[B]_{eq}}$

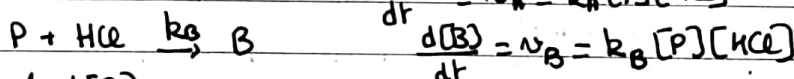
$\Delta_r G_A^\circ = \Delta_r H_A^\circ - T \Delta_r S_A^\circ = -RT \ln(K_A^\circ)$ donc $K_A^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_A^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_A^\circ}{R}\right)$

de même, $K_B^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_B^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S_B^\circ}{R}\right)$ et $\Delta_r S_A^\circ \approx \Delta_r S_B^\circ$

Donc $\frac{K_A^\circ}{K_B^\circ} = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_A^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r H_B^\circ}{RT}\right) = \frac{[A]_{eq}}{[B]_{eq}}$ AN: $\frac{[A]_{eq}}{[B]_{eq}} = 9,8$

③ $\frac{[A]}{[B]} \approx 1000$ donc la transferts est sous contrôle cinétique.

on considère les deux ~~réactions~~ réactions suivantes au temps courts (on néglige les réactions retour:



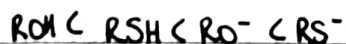
d'où $\frac{1}{k_A} d[A] = \frac{1}{k_B} d[B]$

par intégration $\frac{1}{k_A} [A]_t = \frac{1}{k_B} [B]_t$ soit $\frac{[A]_t}{[B]_t} = \frac{k_B}{k_A} = \exp\left(-\frac{E_a(A)}{RT} + \frac{E_a(B)}{RT}\right)$

d'où $E_a(B) - E_a(A) = RT \ln\left(\frac{[A]_t}{[B]_t}\right)$ AN: $E_a(B) - E_a(A) = 17,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ d'après Arrhenius

ex7: réactivité comparée des thiols et des alcools

d'après les données des constantes de vitesse on peut classer la force des nucléophiles:



sous contrôle orbitalaire, on s'intéresse à la HO de ces nucléophiles

→ la réaction est d'autant plus rapide que l'énergie de la HO est élevée

$E_{HO}(MeSH) > E_{HO}(MeOH)$

→ la densité électronique est plus forte sur S dans la HO de MeSH et plus forte sur CH_3 dans la HO de MeOH ce qui va dans le même sens que l'argument précédent.

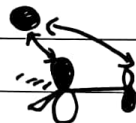
ex 9 réduction du groupe carbonyle.

1° dans NaH , H^\ominus est une base forte mais un très mauvais nucléophile car il est peu polarisable.

2° $\left. \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \right\} \leftrightarrow \left. \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}^\ominus \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{O}^\ominus \\ \text{O}^\ominus \end{array}$ sous contrôle de charge, H^\ominus attaque sur le carbone fonctionnel.

3° sous contrôle orbitalaire, il faut considérer la BV du carbonyle :
→ elle est \oplus développée sur le carbone fonctionnel qui correspond donc au site d'attaque.

4° liaison $\text{C}=\text{C}$ non polarisée.

5° cf cours 

6° les deux méthyles gênent l'approche du H^\ominus selon la direction présentée en 5° pour la liaison $\text{C}=\text{O}$ "de gauche" ce qui explique la formation préférentielle d'un des isomères de pinem.

7° le "pont" étheré gêne l'approche de H^\ominus sur un des côtés du cycle.
→ l'addition se fait de l'autre côté \ominus encombré.