

**I. Substitution ou Addition ou Elimination ?**

- Les réactions chimiques sont omniprésentes dans la vie de tous les jours. L'exemple le plus frappant est qu'à tout moment, le corps humain réalise de très nombreuses réactions simultanément. Il existe de multiples réactions permettant d'obtenir toute la gamme de molécules constituant la matière organique. Une tradition datant du XIX<sup>ème</sup> siècle veut que les nouvelles réactions chimiques organiques portent le nom de leur découvreur. Pour plus de clarté, les chimistes ont toutefois décidé de classer ces réactions dans des grandes catégories parmi lesquelles figurent les réactions dites de substitution d'addition et d'élimination. La catégorie d'une réaction est obtenue en observant les modifications de chaîne et de groupe effectuées pour passer des réactifs aux produits.

Comment définir la catégorie de la réaction à partir de l'équation-bilan ?		
Si un groupe d'atomes a été échangé par un autre, il s'agit d'une <b>substitution</b>	Si un ou plusieurs atomes ont été ajoutés au niveau d'une double liaison dans le réactif sans départ d'autres groupes d'atomes, il s'agit d'une <b>addition</b>	Si un ou plusieurs atomes ont été retirés au niveau au réactif sans arrivée d'autres groupes d'atomes et avec formation d'une double liaison, il s'agit d'une <b>élimination</b> .

**1. Test au dibrome d'un alcène**

- La manipulation est à faire sous la hotte. **NE PAS RESPIRER LES VAPEURS D'EAU DE BROME**
- Dans deux tubes à essais, verser 2,0 mL de l'hex-1-ène (ou d'un autre alcène)
- Dans l'un, ajouter quelques gouttes d'eau de dibrome.
- Boucher et agiter

**1.1. Noter les observations.**

- Si le test au dibrome est positif (décoloration), cela signifie que la présence d'une double liaison carbone-carbone a été détectée

**Interprétation de ce test :**

- Au cours de ce test avec l'hex-1-ène, la molécule A ci-contre est formée.

**1.2. Avec des formules topologiques, proposer une équation chimique pour cette réaction.**

**1.3. Nommer le produit A formé.**

**1.4. A quelle catégorie cette réaction appartient-elle ? Justifier.**

**2. Réaction de A avec une base**

- Le produit A de la réaction précédente est mis en présence d'une base (Une base capte un ou plusieurs protons) ; il se forme un produit B comme seul produit organique.

**2.1. Préciser la catégorie de réaction mise en jeu. Justifier.**

**3. Réaction de B avec l'eau**

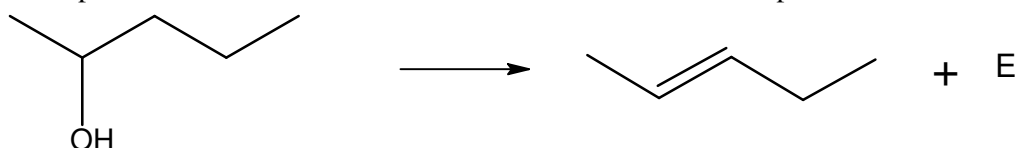
- Par réaction avec l'eau, B se transforme en hex-2-èn-1-ol avec formation d'une molécule de bromure d'hydrogène.

**3.1. Ecrire l'équation de la réaction en formules semi-développées d'abord puis en formule topologique ensuite.**

**3.2. Préciser la catégorie de réaction mise en jeu.**

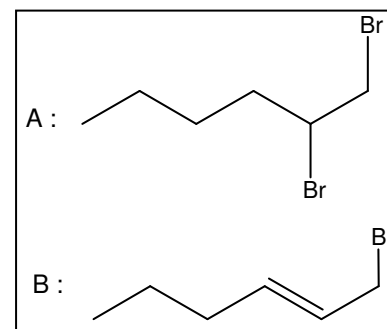
**4. Obtention d'une double liaison carbone-carbone**

- Il est possible d'obtenir des doubles liaisons carbone-carbone à partir de certains alcools.



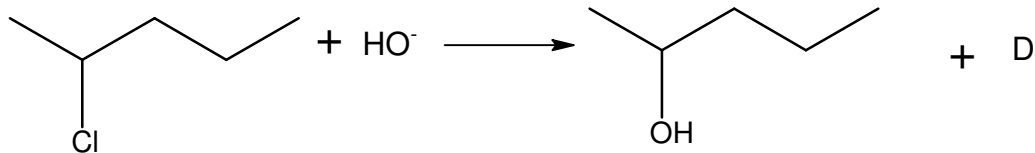
**4.1. A l'aide des formules semi-développées, équilibrer l'équation et identifier E**

**4.2. Dans quelle catégorie se range cette réaction ?**



## 5. Obtention d'un alcool

- L'alcool utilisé dans la réaction précédente est lui-même le produit de la réaction suivante :



5.1. Identifier D

5.2. Dans quelle catégorie se range cette réaction ?

## II. Comprendre une réaction de substitution

### Échelle microscopique

Pour comprendre pourquoi une réaction chimique a lieu, il est nécessaire de s'intéresser aux espèces présentes en identifiant quels sites sont susceptibles de réagir entre eux. En étudiant ainsi les sites présents sur les molécules, il est possible de prédire un grand nombre de réactions.

Les bromoalcane réagissent avec l'ion hydroxyde selon une réaction de substitution pour mener à la formation d'un alcool et d'un ion bromure :



François Auguste Victor Grignard (1871-1935)



Chimiste français. Il révolutionna la synthèse organique en proposant, grâce à l'utilisation du magnésium, une façon efficace de transformer, au sein d'un bromoalcane par exemple, un carbone accepteur de doublet d'électrons en carbone donneur de doublet d'électrons. En 1912, il reçut avec Paul Sabatier le prix Nobel de chimie.

- Expliquer en quoi la liaison C - Br de la molécule de bromoéthane est polarisée. Représenter schématiquement cette polarisation par la présence de charges partielles  $\delta^+$  et  $\delta^-$
- Identifier un site accepteur de doublet d'électrons sur la molécule de bromoéthane.
- Dessiner la structure de Lewis de l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ .
- Identifier un site donneur de doublet d'électrons sur cet ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ .
- Lors de la réaction comme celle étudiée ici, le donneur de doublet d'électrons apporte ses électrons à l'accepteur, formant ainsi une liaison covalente. En dessinant la ou les flèches courbes représentant le mouvement des doublets d'électrons, expliquer la formation de la liaison C-O.
- Pour obtenir le produit de la réaction, il faut rompre la liaison C-Br. Cette rupture et la formation de la liaison C-O sont simultanées. Ainsi l'atome de carbone est à tout moment tétravalent. Compléter le schéma de la réaction établi à la question 5) en ajoutant la ou les flèches responsables de la rupture de la liaison C-Br.
- Montrer qu'une des deux flèches courbes représente la transformation d'un doublet d'électrons non liant en doublet liant.
- Que représente l'autre flèche ?

### Aides & Méthodes

- Pour trouver la polarisation d'une liaison, il faut regarder le tableau des électronégativités des éléments impliqués (voir le cours p. 340). L'élément le plus électronégatif a un excès d'électrons qui se représente par  $\delta^-$ . À l'inverse l'atome le moins électronégatif a un défaut d'électrons qui se représente par  $\delta^+$ .
- Pour identifier un site accepteur de doublet d'électrons, il suffit de trouver un atome portant une charge (+) ou  $\delta^+$ .
- Pour identifier un site donneur de doublet d'électrons, il suffit de trouver un atome portant une charge (-) ou  $\delta^-$ , une liaison multiple ou un doublet non-liant.

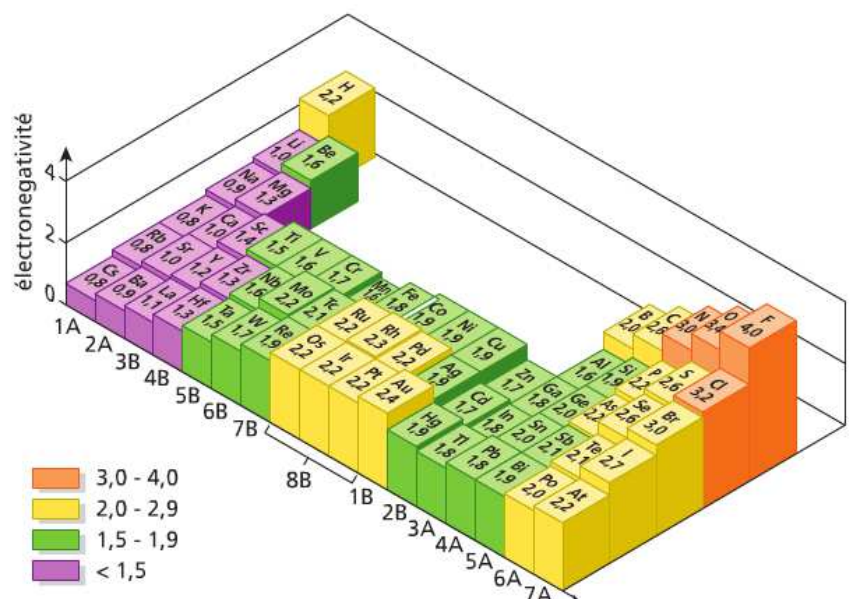


Fig. 8 Tableau des électronégativités.

### III. Histoire du père Noël

- Avant de partir distribuer les cadeaux aux enfants sages, le père Noël s'habille de son beau manteau rouge.
  - Au cours de la journée, du fait du réchauffement climatique, il enlève son manteau rouge.
  - Il rencontre un lutin qui lui propose d'échanger son bonnet vert avec le bonnet rouge du Père Noël. Celui-ci accepte.
- Classer ses trois propositions par les mots Substitution ou Addition ou Elimination.

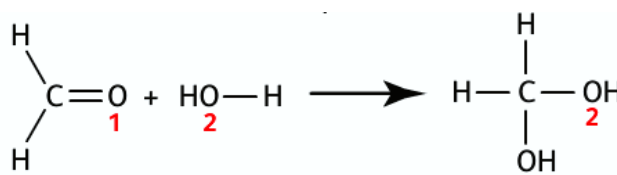


**Tableau des électronégativités de quelques éléments chimiques**

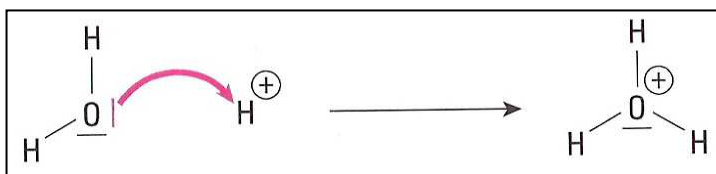
H	Li	B	C	N	O	F	Mg	Cl	Br	I	P
2,2	1,0	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0	1,3	3,2	3,0	2,7	2,2

### IV. QCM

- On considère la réaction ci-dessous :

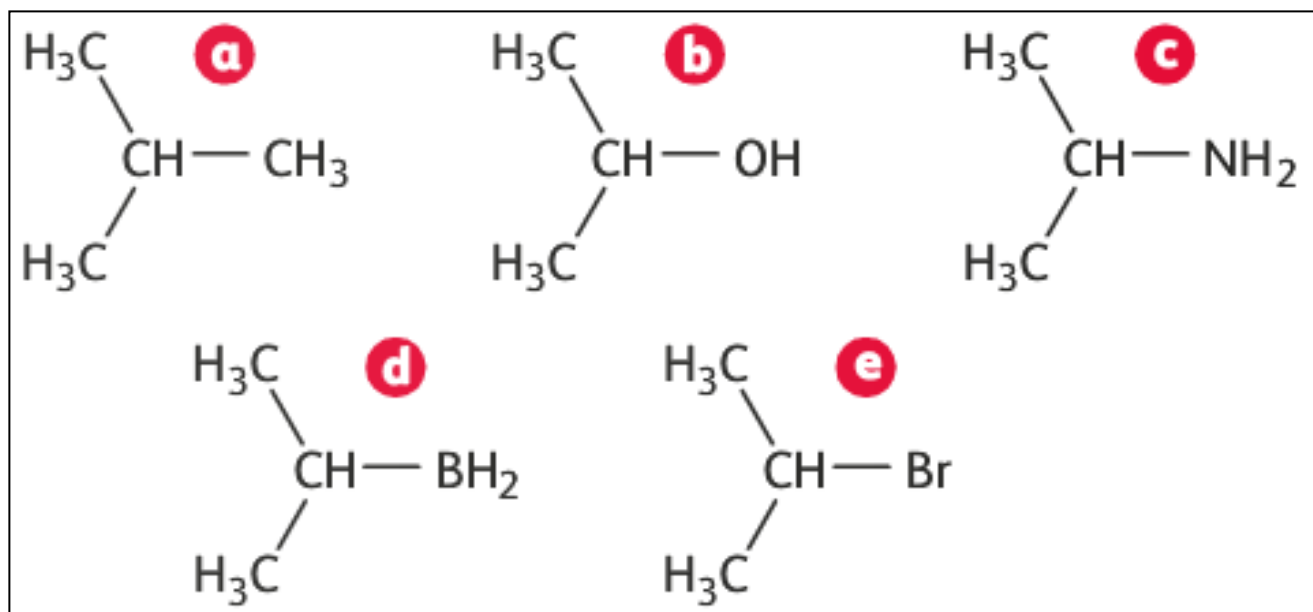


- 1) Cette réaction est une :  addition ;  élimination ;  substitution
- 2) L'atome de carbone est moins électronégatif que l'atome d'oxygène numéro 1. Donc :
  - l'atome de carbone porte une charge partielle négative
  - l'atome de carbone porte une charge partielle positive
  - l'atome d'oxygène n°1 porte une charge partielle positive
- 3) La liaison C = O est :  chargée ;  polarisée ;  non polarisée
- 4) L'atome d'oxygène n° 2 porte un doublet non liant. Donc :
  - c'est un site accepteur de doublet d'électrons
  - c'est un site donneur de doublet d'électrons
  - cet atome porte une charge partielle δ<sup>+</sup>.
- 5) On peut représenter un transfert de doublet d'électrons par une flèche courbe orientée de l'atome :
  - d'oxygène n° 2 vers l'atome d'oxygène n° 1
  - de l'atome de carbone vers l'atome d'oxygène n° 2
  - d'oxygène n° 2 vers l'atome de carbone
- 6) On considère le mécanisme réactionnel ci-contre : Lors du mouvement d'électrons, le site accepteur du doublet d'électrons
  - est l'hydrogène H<sup>+</sup>
  - est l'atome d'oxygène de la molécule d'eau
  - correspond au point d'arrivée de la flèche courbe
  - est l'atome d'oxygène de l'ion oxonium H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



## V. Déterminer la polarisation des liaisons

- 1) Pour chaque molécule **a** à **e**, identifier les liaisons polarisées entre atomes autres que l'atome d'hydrogène.
- 2) Pour chaque liaison polarisée, faire apparaître les charges partielles portées par les atomes.
- 3) Identifier le site donneur et le site accepteur d'électrons pour chaque liaison polarisée.



## VI. Représenter un transfert de doublets d'électrons

- Pour chaque réaction ci-dessous :
- 1) Identifier la liaison formée ;
  - 2) Identifier, parmi les réactifs, le site donneur de doublets d'électrons à partir duquel s'effectue le transfert d'électrons ;
  - 3) Identifier le site accepteur de doublet d'électrons ;
  - 4) Modéliser les transferts de doublets d'électrons par une ou plusieurs flèches courbes.

