

LC09 : Synthèse chimique, aspect macroscopique et mécanisme réactionnel

Prérequis :

—
—
—
—

Niveau : Lycée

Bibliographie :

-  Bordas, *Physique-Chimie, Terminale Générale* ; pages 95-96 [1]
-  Animation interprétation microscopique des facteurs cinétiques p96 chapitre 4 [2]
-  Sirius Nathan, *Physique-Chimie, Terminale Générale* ; pages 100-101 [3]
-  *Tout en un chimie PCSI - Dunod*, B. Fosset [4]

Rapports de jury :

2017 : *Nouvelle leçon*

Table des matières

1 Aspects macroscopiques	2
1.1 Synthèse et types de réactions	2
1.2 Caractérisation macroscopique d'une réaction	3
2 Aspects microscopiques	4
2.1 Acte élémentaire	4
2.2 Déplacement d'électrons	5
2.3 Mécanisme réactionnel	5
3 Idées de manipulations :	7
3.1 Test au sulfate de cuivre anhydre	7
3.2 Synthèse de l'ester de poire	7
3.3 Réalisation de spectres IR	7
4 Remarques et questions	8
5 Compléments et programme	9

Introduction

Lors d'une synthèse, on part d'un ou plusieurs réactifs de base en voulant arriver à une ou plusieurs molécules cibles, en cherchant à modifier ou rajouter des fonctions chimiques. Dans le passé, on goûtait, sentait, touchait les produits pour savoir ce que l'on a formé. On a à présent des méthodes pour caractériser les produits obtenus. Dans cette leçon, on va caractériser les transformations qui se font lors d'une réaction, et s'efforcer de comprendre les processus microscopiques qui expliquent la réactivité observée.

Proposition de plan :

1 Aspects macroscopiques

Lors d'une synthèse, on a accès à l'aspect macroscopique (les réactifs que l'on introduit, les produits que l'on peut identifier).

On va donc dans un premier temps s'intéresser/définir à la synthèse de manière générale.

1.1 Synthèse et types de réactions

☆ **Synthèse chimique** : succession de réactions chimiques permettant d'obtenir un ou plusieurs produits d'intérêt.

Vous connaissez d j à les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydoréduction.

Prérequis : Réactions acido-basiques et d'oxydoréduction

■ Lors d'une synthèse, la transformation d'une molécule peut concerner l'un de ses groupes caractéristiques et/ou sa chaîne carbon e. On peut classer les réactions à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

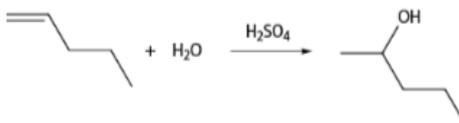
Lors d'une **réaction de substitution**, un atome ou un groupe d'atomes du réactif d'intérêt est **remplacé** par un autre atome ou groupe d'atomes.

EXEMPLE



Une **réaction d'addition** implique généralement une molécule contenant au moins une **insaturation** dans sa chaîne carbon e : le produit obtenu contient tous les atomes de tous les réactifs.

EXEMPLE



Lors d'une **réaction d'élimination**, le réactif d'intérêt cède des atomes portés par des carbones adjacents et il apparaît une **insaturation** dans sa chaîne **ou** une **cyclisation** de celle-ci.

EXEMPLE

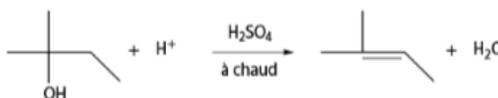


FIGURE 1 – *Types de réactions, page 216 [1]*

Diapo : Mettre les trois types de réactions sur un diapo "percutant"

Dans cette leçon, on va s'intéresser à un *exemple* : la synthèse de l'ester de poire (=ac tate de 3-méthylbutyle = acétate d'isoamyle).

J'ai réalisé au laboratoire ce que je pense être de l'ester de poire (montrer erlen), voici la réaction de synthèse.

Diapo : Diapo de synthèse complète On reconnaît une substitution car la fonction OH de l'acide  thano ique est substitué par le groupe alcoolate de l'alcool.

☆ Pour caractériser cette synthèse, on peut donc écrire une ** quation bilan** qui répertorie les réactifs et les conditions expérimentales (parfois, comme les catalyseurs) et les produits qui sont obtenus. Dans notre cas elle est décrite par l'équation bilan suivante :

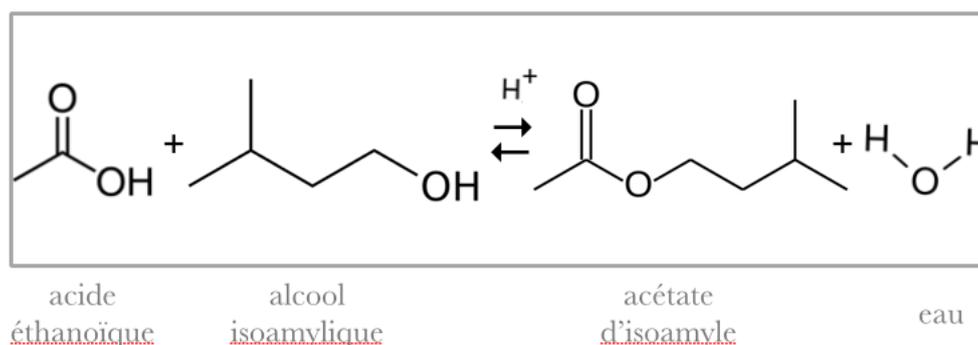


FIGURE 2 – Equation bilan de la synthèse de l'ester de poire

Transition : Comment savoir les produits qui sont obtenus ? Comment caractériser ce qui se trouve dans le brut réactionnel (encore des réactifs ?)

1.2 Caractérisation macroscopique d'une réaction

☆ Vous connaissez déjà des techniques de caractérisations, telles que la spectroscopie UV-visible, IR, RMN, mais aussi le point de fusion, la réfractométrie, la polarimétrie... Il existe aussi des tests caractéristiques.

Prérequis : Techniques de caractérisation

On constate donc que deux des produits de la synthèse sont l'ester de poire et l'eau.

Prérequis : Représentation topologique des molécules

On peut faire un spectre IR du brut réactionnel, cela nous permettra de savoir si il reste des réactifs et de savoir si on a bien synth s  l'ester.

Diapo : Spectre IR des réactifs

Manip : Spectre IR du brut réactionnel

Diapo : Identification de la présence des réactifs restants dans le brut réactionnel

☆ L'objectif d'une synthèse est d'isoler un produit d'intérêt.

On va donc devoir utiliser une technique pour séparer l'ester de poire des autres composants. Prérequis : LC10

Diapo : Principe du lavage

Manip : Lavage du brut réactionnel

Manip : Réalisation du spectre IR

On a réussi à isoler notre produit d'intérêt de la synthèse.

Cependant, il y a aussi de l'eau dans la réaction. Avons nous bien produit de l'eau ?

Diapo : Explication du test au sulfate de cuivre

Manip : Test au sulfate de cuivre anhydre

Transition : Aurait-on pu prédire que cette réaction se ferait de cette manière et donnerai ces produits ? Cela est possible si on étudie la réaction d'un point de vue microscopique.

2 Aspects microscopiques

Essayons d'abord de comprendre ce qu'il se passe au niveau microscopique lorsque des réactifs réagissent entre eux. Pour cela on va aussi introduire la notion d'acte élémentaire.

2.1 Acte élémentaire

(**[1]** page 96)

Animation : Montrer cette animation pas comme comparaison mais comme illustration des chocs qui font qu'il y a réaction.

☆ Un **choc** entre deux entités réactives est dit **efficace** s'il entraîne une modification des liaisons chimiques de ces deux entités.

Diapo : cf diapo chocs efficaces et non efficaces Armel

☆ On appelle un **acte élémentaire**, une réaction en une seule étape modélisée par un choc efficace entre deux entités chimiques.

Une synthèse va donc se décomposer en une succession d'actes élémentaires (ruptures et formations de liaisons).

On est capable de comprendre ce qu'il se passe au niveau microscopique mais pas encore de prédire les étapes qui vont conduire au bilan macroscopique que l'on peut observer.

Transition : Comment prédire simplement au niveau microscopique ce qu'il va se passer (quelle réaction va se faire) pendant un acte élémentaire ?

2.2 Déplacement d'électrons

Lors des étapes élémentaires, la formation et/ou la rupture de liaisons s'explique par le déplacement d'un ou de plusieurs doublets d'électrons.

Ces déplacements se font entre des sites donneurs et des sites accepteurs des électrons.

Rappel : Electronégativité, liaison polarisée

Prérequis : Electronégativité, liaison polarisée

Diapo : Rappels

On définit :

☆ Un site **donneur** de doublets d'électrons est un site de forte densité électronique. Il possède un doublet non liant, il s'agit d'une double liaison ou d'un atome δ^- .

☆ Un site **accepteur** de doublets d'électrons est un site de faible densité électronique. Il s'agit d'un atome possédant une lacune électronique ou d'un atome δ^+ .

☆ *Exemple* : Sur les réactifs de l'ester de poire.

☆ On modélise le **déplacement des doublets d'électrons** lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel par une **flèche courbe** qui part d'un site donneur de doublet d'électrons et qui pointe vers un site accepteur de doublet d'électrons.

☆ *Exemple* : Sur une étape du mécanisme de la synthèse de l'ester de poire.

Cela constitue alors un acte élémentaire.

Transition : L'acte élémentaire précédent correspond à une étape qui permet de décrire toutes les étapes qui pourraient se produire lors de la synthèse de l'ester de poire. Comment arriver jusqu'à l'ester de poire ? Lorsqu'on décrit cette succession d'étape on parle de mécanisme réactionnel

2.3 Mécanisme réactionnel

☆ Une réaction peut être décomposée au niveau moléculaire en actes élémentaires, l'ensemble de ces étapes constitue le **mécanisme réactionnel**.

☆ *Exemple* : sur l'ester de poire écriture des actes élémentaires, identification des sites nucléophiles et électrophiles, et flèches courbes.

Remarque : On peut attribuer à chaque acte élémentaire un "type de réaction" comme on l'a fait au niveau macroscopique. Cela ne donne pas toujours la même chose ! C'est le cas pour la synthèse de l'ester de poire.

Conclusion :

Nous avons donc pu voir pendant cette leçon que l'on peut décrire une réaction chimique macroscopiquement, c'est-à-dire seulement en effectuant un bilan (des réactifs et des produits mis en jeu). Et on peut expliquer l'aspect macroscopique d'une réaction chimique (produits obtenus...) avec des explications au niveau microscopique.

Vous avez donc à présent les cartes en mains nécessaires à l'élaboration de protocoles afin de

synthétiser une espèce. Cela s'inscrit dans des stratégies de synthèse (essayer de trouver le meilleur mécanisme réactionnel) que nous verrons plus tard.

3 Idées de manipulations :

3.1 Test au sulfate de cuivre anhydre

Objectif : Montrer que l'un des produits de l'estérification (synthèse de l'ester de poire) est l'eau

Produits	Matériel
Sulfate de cuivre anhydre	

En préparation :

- ✓ On récupère une partie du brut réactionnel de la synthèse de l'ester de poire
- ✓ On place du sulfate de cuivre anhydre dans ce mélange
- ✓ On place du sulfate de cuivre anhydre dans un bécher d'eau (bécher test)

En direct :

- ✓ On fait exactement la même chose qu'en préparation
- ✓ **Penser à faire beaucoup d'ester de poire en préparation**

3.2 Synthèse de l'ester de poire

Objectif : Faire une synthèse que l'on va pouvoir étudier dans cette leçon

Produits	Matériel

En préparation :

✓

En direct :

✓

3.3 Réalisation de spectres IR

Objectif : Faire des spectres IR pour mettre dans le diapo et pour le direct

Produits	Matériel

En préparation :

✓

En direct :

✓

4 Remarques et questions

Remarques :

Questions :

Préparation pour les questions

Lacune électronique :

☞ Vu au lycée ? Oui en première générale.

5 Compléments et programme

<p>Modélisation microscopique</p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe.</p> <p>Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur.</p> <p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>
--	--

FIGURE 3 – Programme de Terminale Générale, Enseignement de spécialité

Synthèses chimiques	
<p>Cette partie aborde les principales techniques de synthèse, de séparation et de purification, avec les contrôles de pureté associés. Les réactions de la chimie organique mises en jeu sont supposées totales et sont classées par type. La notion de réactif limitant est réinvestie pour déterminer le rendement d'une synthèse à partir des masses ou des volumes de réactifs. La notion d'hydrogène labile est introduite en lien avec la notion de couple acide-base vue dans l'enseignement de spécialité de physique-chimie et mathématiques.</p>	
Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Synthèse d'un composé organique.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné. - Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever les réactifs pour une synthèse. ▪ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.

FIGURE 4 – Programme de Première STL, Sciences physiques et chimiques en laboratoire

<p>Extraction, séparation et purification.</p> <p>Distillation simple et recristallisation.</p> <p>Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).</p> <p>Rendement.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées. - Expliquer le principe d'une distillation simple. - Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé. <p>Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince. - Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM). <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus. ▪ Mesurer une température de fusion. <ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le rendement en produit purifié en utilisant éventuellement un tableau d'avancement.
<p>Réactions de synthèse.</p> <p>Sites électrophiles et nucléophiles.</p> <p>Hydrogène labile.</p> <p>Formalisme des flèches courbes pour représenter un mouvement de doublet d'électrons.</p> <p>Hydrogénation d'un alcène, d'un aldéhyde ou d'une cétone.</p> <p>Réactivité des alcools (élimination, substitution, propriétés acido-basiques).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le type d'une réaction (substitution, addition, élimination ou acide-base) à partir de l'examen de la structure des réactifs et des produits. - Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée. - Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques ; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie. - Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate. - Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation. - Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool. - Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante. - Repérer un catalyseur dans une transformation donnée. <p>Capacité expérimentale : réaliser une synthèse à partir d'un alcool.</p>

FIGURE 5 – Programme de Première STL, Sciences physiques et chimiques en laboratoire

Mécanismes réactionnels	
Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes. Carbocation, carbanion. Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique. Mésomérie. Intermédiaires réactionnels. Catalyseur.	<ul style="list-style-type: none"> - Nommer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination). - Illustrer les étapes élémentaires d'un mécanisme fourni à l'aide du formalisme des flèches courbes. - Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR. - Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères. - Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange. - Identifier les formes mésomères de molécules ou d'ions simples en exploitant des schémas de Lewis fournis. - Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni. - Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme. <p>Capacité expérimentale :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

FIGURE 6 – Programme de Terminale STL, Sciences physiques et chimiques en laboratoire