

LC09 DU MACROSCOPIQUE AU MICROSCOPIQUE DANS LES SYNTHÈSES ORGANIQUES (LYCÉE)

17 juin 2020

MONNET Benjamin &

Terminale STL

<p>Transformation en chimie organique</p> <p>Aspect macroscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. <p>Aspect microscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- 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.	<p>Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.</p> <p>Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.</p> <p>Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.</p> <p>Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).</p> <p>Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.</p> <p>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.</p>
--	--

(a) Terminale S

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Échelle d'électronégativité et polarité des liaisons.</p> <p>Nucléophilie, électrophilie et réactivité.</p> <p>Mécanismes réactionnels :</p> <ul style="list-style-type: none">- étapes d'un mécanisme ;- intermédiaires réactionnels ;- catalyseurs.	<ul style="list-style-type: none">- Écrire les formules de Lewis des entités chimiques en faisant apparaître les charges et les charges partielles.- Prévoir les déplacements électroniques possibles des sites nucléophiles vers les sites électrophiles.- Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement de doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni.- Repérer, dans une étape du mécanisme, les réactifs nucléophile et électrophile à l'aide des déplacements des doublets électroniques.- Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base.- Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme la modélisant au niveau microscopique.- Identifier un catalyseur dans un mécanisme fourni.- Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.
Profil réactionnels.	<ul style="list-style-type: none">- Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

(b) Terminale STL

Commentaires du jury

Bibliographie

- *Physique-Chimie TS Nathan, Prévot et Richoux*¹ → Chapitre 15
- *Chimie TS Belin, Belin* → Chapitre 12
- *JFLM2* → les manips

Prérequis

- Charges électrostatiques, liaisons et doublets
- Représentation de Lewis
- Tableau périodique
- Groupes caractéristiques

Expériences



Table des matières

1	Echelle macroscopique : des observations expérimentales	3
1.1	Les équations bilans	3
1.2	Test de Lucas	3
1.3	La cinétique	3
2	L'échelle microscopique : un outil pour comprendre	4
2.1	Électronégativité et polarité	4
2.2	Mécanisme réactionnel	5
3	Application et lien micro/macro	5
3.1	Estérification ; lien équation bilan/mécanisme	5
3.2	Retour sur le catalyseur	6
3.3	Retour sur le test de Lucas	6
4	Version 30 minutes	6

Introduction

En chimie, lorsque l'on fait une réaction, il y a des fois où on observe des changements de couleur par exemple. On aimerait comprendre ce qu'il se passe au niveau atomique pour que l'on observe cela à l'échelle humaine. On distingue donc deux échelles :

- **L'échelle macroscopique** : elle correspond à ce qui est observable à l'échelle humaine
- **L'échelle microscopique** : il s'agit de l'échelle des liaisons chimiques

1 Echelle macroscopique : des observations expérimentales

1.1 Les équations bilans

Jusqu'ici, l'outil que l'on a utilisé pour décrire les réactions qui avait lieu est les équations bilans. On en distingue 4 types :

- **Élimination** : de la forme $A=B+C$. Exemple : $C_4H_9OH \rightarrow C_4H_8 + H_2O$
- **Substitution** : de la forme $A+B=B+C$. Exemple : $C_2H_5OH + HCl \rightarrow C_2H_5 + H_2O$
- **Addition** : de la forme $A+B=C$. Exemple : $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$
- **Acide/Base** : échange de protons. Exemple : $CH_3OH + OH^- = CH_3O^- + H_2O$

↓ Néanmoins, on va voir que les équations bilans ne montrent pas tout...

1.2 Test de Lucas

Un exemple concret de ce qu'il vient d'être dit est le test de Lucas :

Test de Lucas

↗ JFLM2 p56

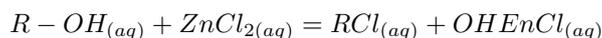


Pour chaque alcool à tester, mettre environ 0.5g de $ZnCl_2$ dans un tube à essai avec de l'eau distillée acidifiée. Mettre en live dans chaque tube à essai un alcool et observer.

On remarque :

- Alcool primaire : aucun trouble n'apparaît
- Alcool secondaire : un trouble apparaît à chaud
- Alcool tertiaire : un trouble apparaît très rapidement

Pourtant l'équation bilan pour un alcool s'écrit :



Néanmoins, comme on vient de le voir, la réaction n'est pas possible pour un alcool primaire. Pour comprendre cela, il va falloir regarder les choses à l'échelle microscopique.

1.3 La cinétique

<https://www.youtube.com/watch?v=cZkG4Rm64Yk&t=23s>

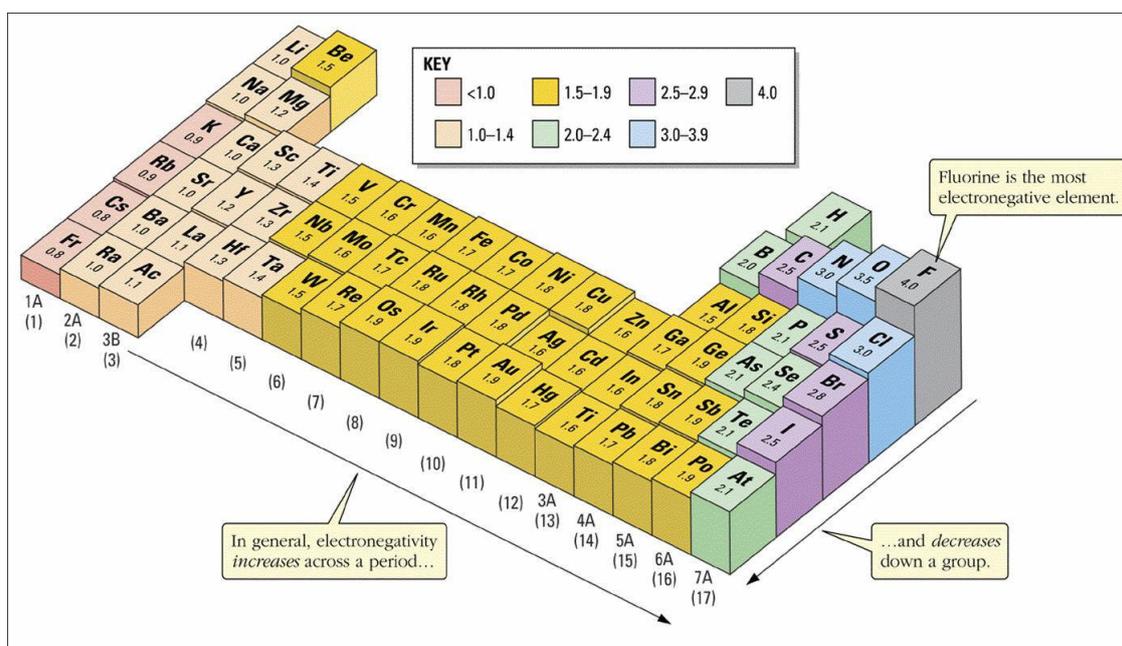
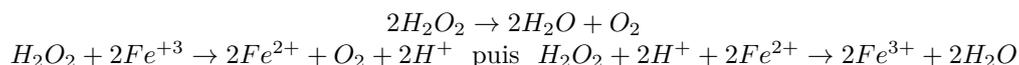


FIGURE 1 – Électronégativité de Pauling <https://kaiserscience.files.wordpress.com/2015/05/electronegativity-periodic-table.jpg>

La dismutation de l'eau oxygénée. Lente sans Fe^{3+} , rapide avec. On peut mettre en évidence que les ions Fe^{3+} sont bien présents avec de la soude



La encore, macroscopiquement on voit la même chose, mais pas à la même vitesse

2 L'échelle microscopique : un outil pour comprendre

Afin d'exploiter l'échelle microscopique, il faut en connaître les propriétés.

2.1 Électronégativité et polarité

Pour appréhender la réactivité d'un atome, un élément important est l'électronégativité. Elle caractérise la capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons de son environnement. Il y a plusieurs types d'échelles d'électronégativité mais nous utiliserons celle de Pauling :

$$\Delta\chi_{AB} = 0.102 \times \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}}$$

avec E_{XY} l'énergie de liaison entre X et Y. C'est une échelle relative pour laquelle on a fixé la valeur de 4 pour le Fluor.

On remarque que plus on s'éloigne du Fluor, plus l'électronégativité descend (en gros).

Remarque : (surement pas le dire à l'oral) il y a aussi l'échelle de Mulliken : $\chi = 0.317 \frac{A_e + E_I}{2}$ avec A_e l'affinité électronique et E_I l'énergie d'ionisation.

Prendre l'exemple concret d'une liaison genre CO. On voit qu'on a un site avec plus d'électrons que l'autre à cause de l'électronégativité. On définit alors 2 type de site :

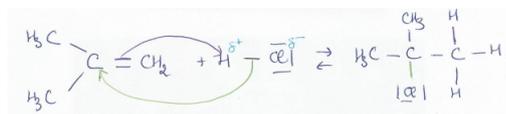
- Un site nucléophile est un site attiré par les sites pauvres en électrons (car il en a lui même beaucoup)
- Un site électrophile est un site attiré par ceux qui sont riches en électron (car il en a pas assez)

On va donc pouvoir prévoir des réactions à partir de ces considérations. On va plus particulièrement : pouvoir écrire un **mécanisme réactionnel**.

2.2 Mécanisme réactionnel

Pour écrire un mécanisme, il faut étudier quelle site est électrophile (c'est-à-dire accepteur d'électrons) et lequel est nucléophile (donneur d'électrons). On va voir quelques exemples simples :

- OH⁻ sur R⁺ (vachement facile : les charges sont totales!)
- Cl⁻ sur alcool (charge totale sur partielle)
- deux charges partielles :



3 Application et lien micro/macro

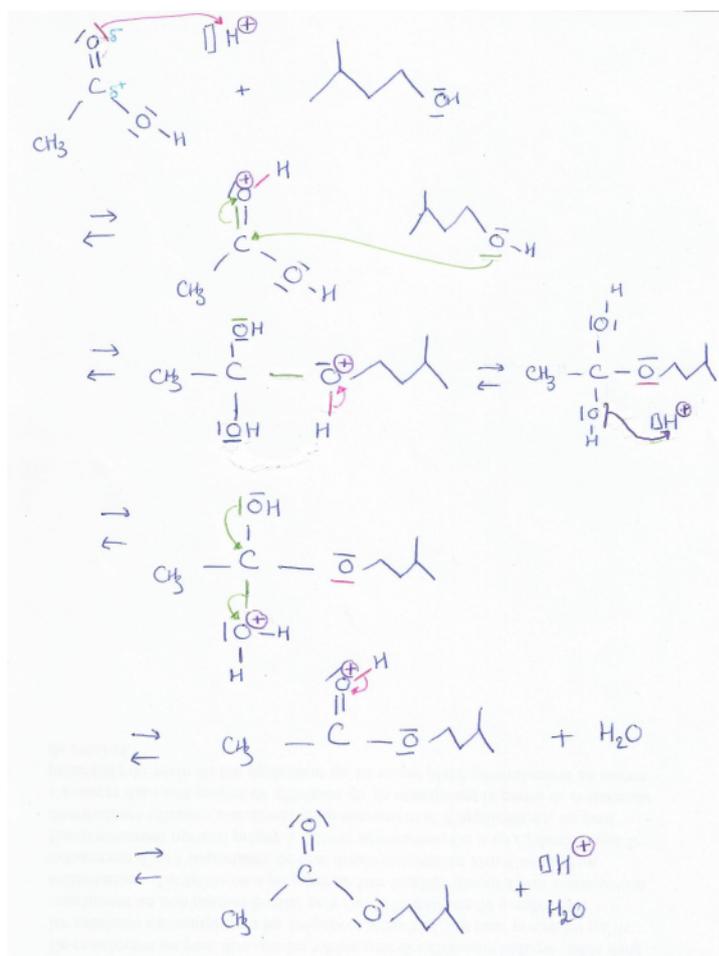
3.1 Estérification ; lien équation bilan/mécanisme

Estérification

⚡ JFLM

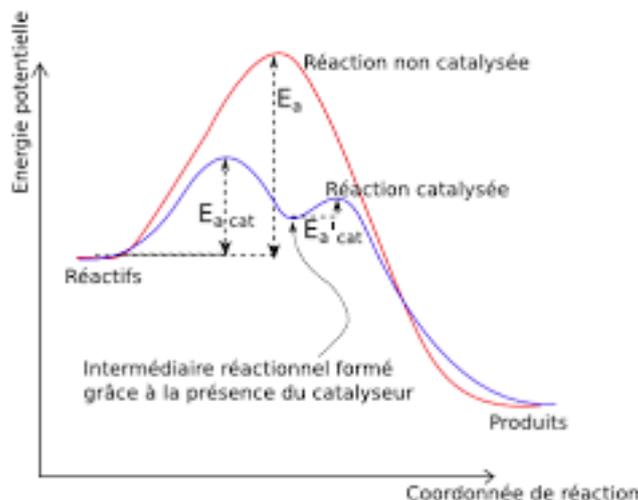
⊖

Montage avec un Dean-starck pour avoir une réaction d'estérification totale. La réaction est faite en préparation. On sépare le brut réactionnel pour pouvoir faire l'extraction, le lavage et le séchage devant le jury. On analyse ensuite le produit obtenu par CCM en le comparant aux deux réactifs et au produit commercial attendu. Pour révéler la CCM il vaut mieux utiliser du permanganate de potassium. En attendant les résultats de la CCM on présente le mécanisme.

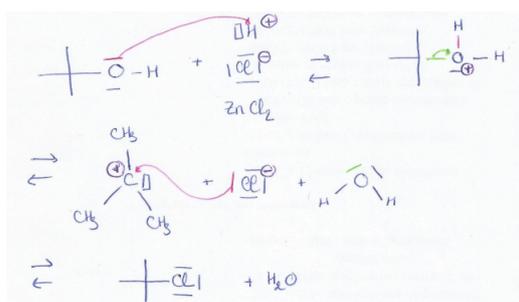


Quand on somme tous les mécanismes : on a une équation bilan!

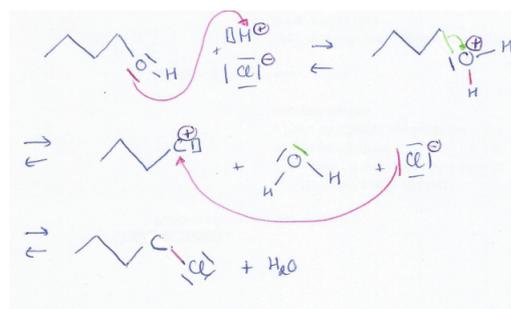
3.2 Retour sur le catalyseur



3.3 Retour sur le test de Lucas



(a) Alcool tertiaire



(b) Alcool primaire

4 Version 30 minutes

Enlever tout le test de Lucas.

Questions

- Différences entre "transformations chimiques" et "réactions chimiques"? *La transformation chimique est le changement du système chimique entre un état initial et un état final. Ce changement peut être modélisé par une ou plusieurs réactions chimiques*
- Comment on fabrique un indicateur universel? *Mélange d'indicateurs colorés dont les zones de virage sont différentes (voir le poly Ac/B Or tu parles de phénolphthaléine, c'est quel type de milieu? Milieu basique. Rose au dessus d'un certain pH*
- Des indicateurs universels du quotidien? *Le chou rouge! Ça peut être une bonne idée à proposer comme manip. Y'a des trucs intéressants sur Wikipédia.*
- J'ai envie de revenir sur la CCM. Qu'est ce qu'on repère dessus? *Des taches caractérisées par un rapport frontal résultant d'une compétition phase fixe/phase mobile. Rapport frontal découlant de la différence d'affinité (lien macro/micro)*
- Pourquoi avoir choisi le test de Lucas comme exemple? *Très visuel*
- Autre test de lycée? *test au chlorure d'argent. Celui pour les aldéhydes ou cétones? un truc genre DNPH*

- Comment on caractérise une réaction qui dépend de la classe du groupe caractéristique ? *Chimiosélectif*. Mais en fait la frontière entre régiosélectivité et chimiosélectivité est dure à appréhender... En présentant par fonction, on peut dire chimiosélectif. Si on présente avec une seule molécule qui a un alcool de chaque type, alors c'est régiosélectif finalement.
- C'est quoi l'IUPAC ? *Union internationale de chimie pure et appliquée. Leur but est de fixer des conventions pour qu'il n'y ait pas des mixtes de def.*
- Comment tu expliquerais l'électronégativité avec les mains et comment tu justifierais que le fluor est le plus électronégatif ? *Capacité à attirer les électrons. Fluor il lui manque un seul électron pour être dans un état de gaz noble donc très électronégatif. De plus il est très petit donc la "densité de manque d'électrons" est grande.*
- Faut faire attention : le mécanisme fait retomber sur le bilan mais à la base on a le bilan et on cherche le mécanisme, pas l'inverse. On essaie ensuite de vérifier le mécanisme.
- Notion de nucléophile vu au lycée ? *En S non mais en STL oui*
- Bonne idée de parler d'indicateurs colorés ? *Synthèse orga dit caractérisation dit pH à mesurer.*

Substitution = échange de groupe caract. Contre-ex ? Oxydation d'un alcool

Qu'est-ce qu'un groupe caractéristique ?

Description du test de Lucas : Trouble ou précipité ? Différence ?

Création de cycle = élimination ? Ouverture de cycle ? époxydes ? addition

Concept fondamental qui permet de passer de micro à macro ? Avogadro

Exemples de propriétés micro et pas macro ? l'inverse ? et liés l'un à l'autre ? état de la matière mélange (+) et (-) → pouvoir rotatoire

Explication physico-chimique de l'électronégativité ? De son évolution ? Pour le rayon atomique ?

- Un groupe caractéristique est un groupe d'atomes qui confère (donne) des propriétés spécifiques aux molécules qui le possèdent.

Remarques

- Il faut savoir faire la différence entre base de Lewis (qui est un concept thermodynamique) et un nucléophile (qui est un concept cinétique). Ainsi, EtO^- est une base plus faible de tBuO^- mais un meilleur nucléophile car moins encombré.
- Ne pas écrire $\text{HCl}_{(aq)}$ mais $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
- Les lacunes électroniques ne constituent aucunement un prérequis ni même un savoir exigible au lycée. Il faut l'introduire dans la leçon et le justifier en disant qu'on le retrouve dans de nombreux mécanismes (notamment l'estérification) dans les sujets du bac.
- Grandeurs macroscopiques = grandeurs qui se mesurent. Important de le dire
- Profil réactionnel peut être un peu trop poussé.
- Test de Lucas peut être un peu complexe... Y'a des réactions un peu bizarres. On peut le garder mais il faut le justifier.