

LC : Synthèse chimique, mécanisme réactionnel

Niveau : T^{le} SPCL

Expériences

Élément imposé :

- Mettre en évidence le rôle d'un catalyseur dans une réaction chimique.

☞ Estérification

☞ Réaction entre eau oxygénée et ions tartrates en présence d'ions cobalt : voir [ici](#) et [là](#).

Prérequis

- Schéma de Lewis
- Types de réactions (addition, élimination, substitution)
- Titrage colorimétrique
- Synthèse organique : estérification, montage à reflux
- (Stéréoisomérisation, mésomérisation)

Références

- [1] Claire Ameline. *Physique chimie T générale 2020*. Sirius. Nathan, 2020.
- [2] Stéphane Baderot-Jacques, Guillaume Lozé, and Pascal Bottos. *Physique chimie T générale 2020*. Espace. Bordas, 2020.
- [3] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [4] Jérôme Baumann, Jérôme Legrand, Régis Calba, and Stéphane Losson. *Physique chimie Tle 2020*. Belin, 2020.
- [5] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.
- [6] Florence Daumarie, Pascal Griesmar, and Solange Salzard. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. Collection enseignement des sciences 52. Hermann, Paris, 2e édition revue et augmentée. édition, 2002.
- [7] Jacques Mesplède and Christine Saluzzo. *100 manipulations de chimie organique et inorganique*. CAPES et agrégation de sciences physiques Chimie. Bréal, Rosny-sous-Bois, [nouvelle édition]. édition, 2004.

Table des matières

1 Estérification : approche expérimentale

3

1.1	Dispositif expérimental	3
1.2	Résultats et discussion	4
2	Modélisation microscopique mécanisme réactionnel	4
2.1	Réactivité, flèches courbes	4
2.2	Intermédiaire réactionnel	5
2.3	Retour sur l'estérification	6

Introduction

Côté pédagogique : Tout au long de son cursus au lycée, un élève voit de façon macroscopique les transformations chimiques sous la forme d'un bilan ("l'équation de réaction chimique"). Dans cette leçon, on s'intéresse plutôt à une description microscopique d'une réaction chimique modélisant une transformation chimique. Pour cela, on va devoir donner des outils théoriques aux élèves. Je propose de commencer la leçon par une approche expérimentale qui fait ressortir l'effet et l'importance de la catalyse avec une synthèse bien connue des élèves de SPCL : l'estérification. Puis dans un second temps d'aborder les points théoriques associées au mécanisme réactionnel pour pouvoir modéliser microscopiquement une réaction chimique.

Côté didactique pour les élèves : On va voir dans la leçon du jour comment on peut interpréter le rôle de certaines entités dans les réactions. On va comprendre ce qu'il se passe d'un point de vue microscopique ! L'étude des mécanismes réactionnels permet de mieux connaître les réactions et donc d'avoir des informations précieuses sur chauffer ou non, sur utiliser des catalyseurs ou non, etc. On va expliquer des réactions vues dans l'année et dans l'année passée. On va commencer par l'estérification, où on va comprendre le rôle des ions H^+ dans la réaction, bien qu'ils n'interviennent pas dans le bilan. Donc faire une accroche partant du bilan de l'estérification et dire qu'on ajoute une espèce qui n'intervient pas dans le bilan, mais du coup à ont servi ces ions? (réponse dans la leçon :)

1 Estérification : approche expérimentale

On va comparer le résultat obtenu par deux estérifications faites en parallèle mais avec seulement une sous catalyse acide.

1.1 Dispositif expérimental

Projection du dispositif classique avec un chauffage à reflux pour augmenter la cinétique des deux réactions. On fait ces estérification pendant environ une vingtaine de minutes.

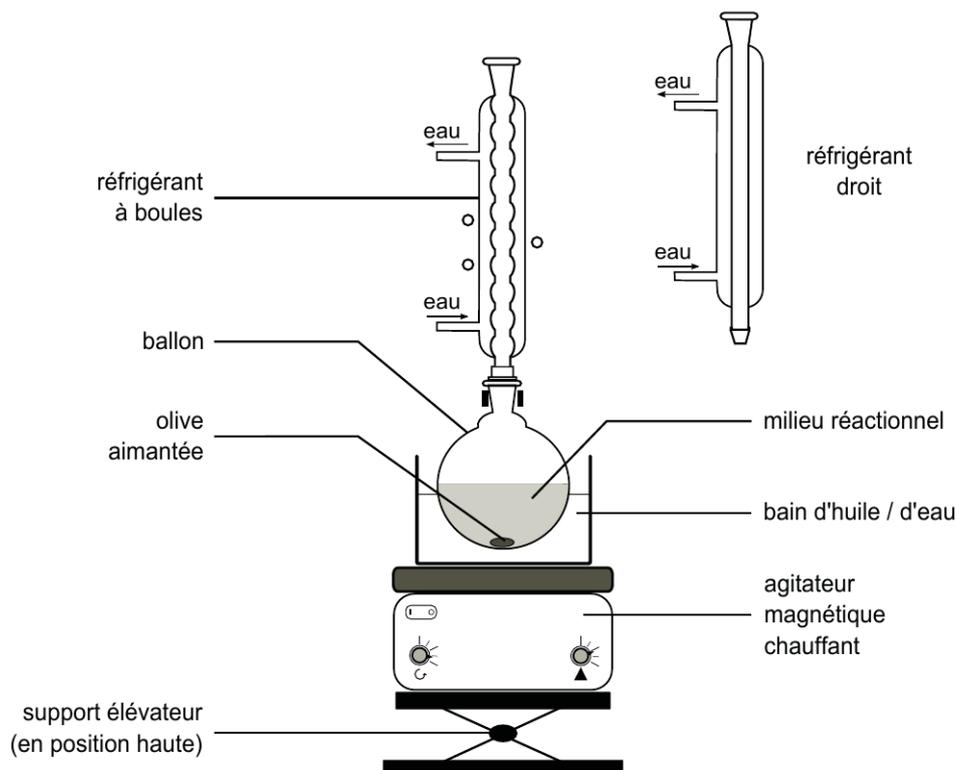


FIGURE 1 – Dispositif expérimental. Extrait de [5].

Expérience

Référence : [3] p82

Matériel, description :

Synthèse d'un ester. Suivre le protocole indiqué.. L'acide acétique et l'éthanol sont pris purs (éthanol absolu, acide acétique glacial (18 M)), bien penser au mélange eau glacée pour casser la cinétique une fois l'arrêt des réactions au moment des titrages.

1.2 Résultats et discussion

On cherche à obtenir la quantité d'ester produite dans les deux cas, pour faire ça on titre la quantité d'acide acétique qui n'a pas réagi. On titre 5 mL du brut réactionnel obtenu avec des ions hydroxydes HO^- à une concentration de 1 M. En préparation, il faut bien penser à titrer les ions H^+ de l'acide sulfurique et bien expliquer pourquoi on le fait (dire qu'on titre tous les ions H^+ et que c'est eux qui réagissent en premier, puis ceux libérés par l'acide acétique). On avait obtenu un volume équivalent de 21.3 ± 0.2 mL pour les 0.5 mL d'acide sulfurique. Donc une quantité de matière de 21.3 mmol. Pour le brut contenant l'acide sulfurique, le volume équivalent obtenu en préparation était de 19.0 ± 0.2 mL. Pour celui dans catalyse, c'était environ 45 mL, donc plus d'une burette (le montrer, c'est très visuel).

Idéalement, il faudrait se munir d'un tableur déjà prérempli en préparation pour aller rapidement à l'essentiel sur les résultats pour mieux les analyser voire discuter d'incertitudes.

On en profite pour indiquer que les ions H^+ introduits avec l'acide sulfurique n'ont eu pour rôle que celui de catalyseur en indiquant le fait qu'on aurait obtenu la même chose en attendant plus longtemps avant d'arrêter les deux estérifications. C'est important que l'élève comprenne qu'il n'y a pas d'entourloupe.

Transition

Avec cette approche expérimentale, on vient de faire un premier constat : la quantité d'ester formée n'est pas la même pour les deux estérifications bien qu'on ait introduit les mêmes réactifs dans les mêmes conditions. C'est donc que les ions H^+ ont du servir à quelque chose ! C'est la seconde partie qui va introduire les éléments théoriques pour mieux cerner ce "quelque chose".

2 Modélisation microscopique mécanisme réactionnel

On a déjà rencontré pleins de réactions, que l'on modélise par un bilan macroscopique, on s'intéresse ici à une approche microscopique, de quels outils disposons-nous ?

On commence par deux notions clés : (voir [ici](#) aussi)

Définition

Acte/étape élémentaire : Transformation en une seule étape issue d'un choc/contact entre des réactifs.

Définition

Mécanisme réactionnel : C'est l'ensemble des actes élémentaires.

2.1 Réactivité, flèches courbes

Pour expliquer les réactions, il faut se donner un premier moyen d'expliquer la réactivité, c'est-à-dire qui réagit avec qui. Pour cela on introduit la notion de site nucléophile et de site électrophile.

Définition

Nucléophile : Un nucléophile est une espèce riche en électron.

Définition

Electrophile : Un électrophile est une espèce pauvre en électron.

On comprend alors que l'on peut expliquer les réactions comme issues d'échanges d'électrons, depuis des nucléophiles qui donnent des doublets d'électrons vers les électrophiles qui acceptent ces doublets d'électrons. Pour modéliser ces déplacement d'électrons, on introduit le formalisme de la flèche courbe (courbe, pour la distinguer de la flèche modélisant la réaction) et on procède systématiquement en faisant :

- Le schéma de Lewis de toutes les entités
- Une flèche courbée qui part du site donneur de doublet (nucléophile), et qui pointe vers le site accepteur de doublet (électrophile).

On illustre avec deux réactions très simples qui font écho aux types de réactions déjà vues dans l'année : une élimination et une addition.

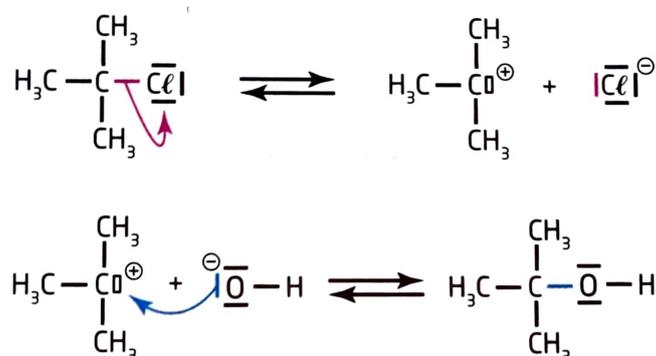


FIGURE 2 – Exemple d'une élimination et d'une addition. Extrait de [1] p101.

La flèche courbe permet de bien mettre en évidence les liaisons rompues et formées, insister sur ça.

2.2 Intermédiaire réactionnel

On commence par une [expérience](#) qualitative qui va illustrer la notion de catalyseur et d'intermédiaire réactionnel.

Expérience

Référence : [4] p120, [2] p29, [vidéo](#)

Matériel, description :

On étudie la réaction entre l'eau oxygénée H_2O_2 et les ions tartrates $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ avec et sans catalyse par les ions cobalt Co^{2+} . Une solution aqueuse contenant des ions Co^{2+} est de couleur rose, une solution aqueuse qui contient des ions Co^{3+} est de couleur verte. L'avantage de cette expérience est qu'elle est très visuelle.

On lance la vidéo, on fait des observations, on montre juste les équations bilans des réactions et on explique après : la couleur initiale rose est synonyme de présence des ions cobalt Co^{2+} , le moment où une nouvelle coloration verdâtre sombre apparaît illustre la formation des ions cobalt Co^{3+} , la disparition de cette couleur intermédiaire et le retour à la couleur rose initiale est due à la consommation des ions cobalt Co^{3+} et la régénération des ions cobalt Co^{2+} .

A priori le secret pour accélérer cette réaction c'est la concentration en ion Co^{2+} . En préparation, avec une concentration de 0.1 M, la réaction n'était clairement pas assez rapide pour être présentée telle quelle, donc j'ai choisi de montrer la vidéo en parallèle de l'expérience sur la paillasse, qui n'avance quasiment pas, et de discuter rapidement qu'on a pu se placer dans les bonnes conditions pour que la catalyse suffise à

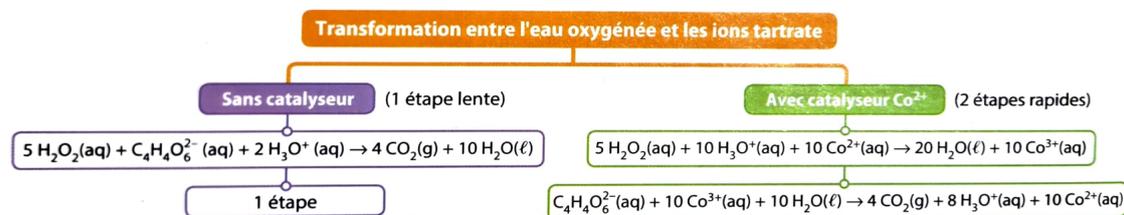


FIGURE 3 – Équations bilans de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions tartrates. Extrait de [4] p120.

augmenter significativement la vitesse de réaction, faire passer l'idée que le catalyseur n'est pas non plus magique !

Pour fixer un peu le formalisme, on traite un premier exemple de mécanisme réactionnel qui pourrait être donné en énoncé d'exercice. A travers un exemple de formation d'un alcène à partir d'un alcool, on va identifier des espèces qui jouent des rôles particuliers : le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel.

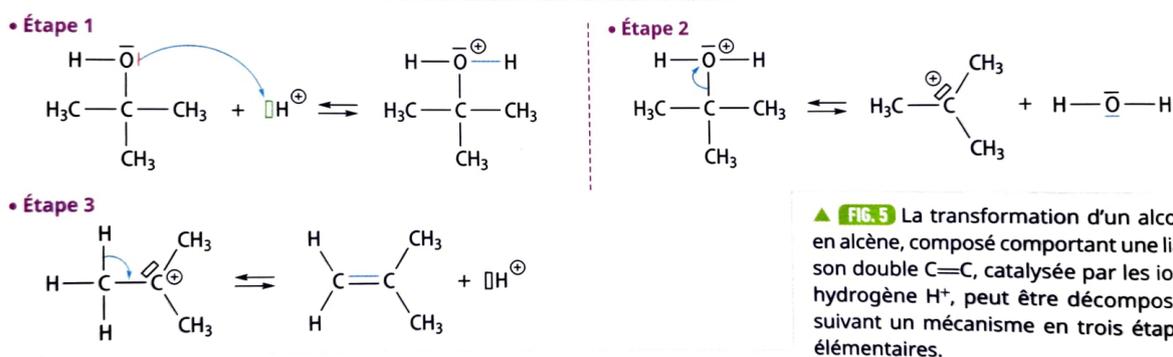


FIGURE 4 – Mécanisme formation d'un alcène. Extrait de [2] p96.

Définition

Catalyseur : D'abord consommé puis régénéré, il n'est pas présent dans l'équation bilan, il permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

Définition

Intermédiaire réactionnel : Espèce d'abord formée puis consommée de façon rapide entre deux actes élémentaires.

Tout se résume sur le schéma suivant :

On insiste alors sur le fait que l'intermédiaire réactionnel ne fait pas parti ni des produits, ni des réactifs mais existe seulement. De plus, on insiste aussi sur le fait que l'introduction d'un catalyseur peut augmenter le nombre d'étapes élémentaires qui modélisent la transformation, mais que celles-ci sont toutes plus rapide que l'étape sans catalyse ! On peut faire une analogie avec une montagne : pour arriver au sommet soit on passe par des chemins sinueux et c'est rapide (donc avec catalyse) mais plus long (en terme de parcours, d'étapes de réaction) soit on décide d'escalader la falaise (sans catalyse). Ça sera plus court (en terme de parcours, de nombre d'étapes élémentaires), mais prendra plus de temps !

2.3 Retour sur l'estérification

Avec le formalisme mis en place, on va pouvoir pleinement revenir sur l'expérience introductive. On veut faire comprendre que le catalyseur a joué un rôle capital dans la réaction : il a rendu plus réactif un réactif, ici le groupe carboxyle de l'acide carboxylique. Pour le faire comprendre, on écrit les premières étapes du

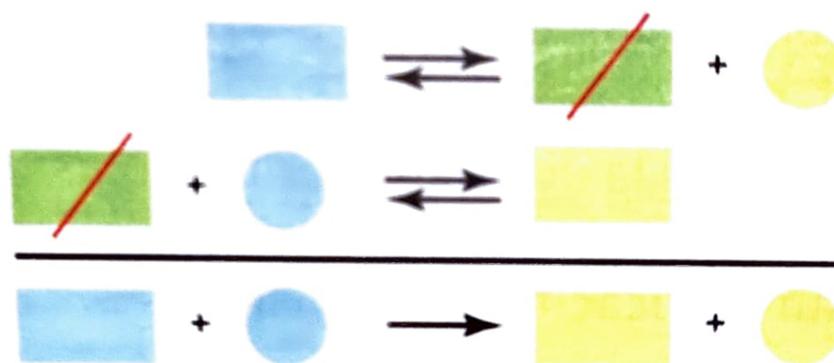
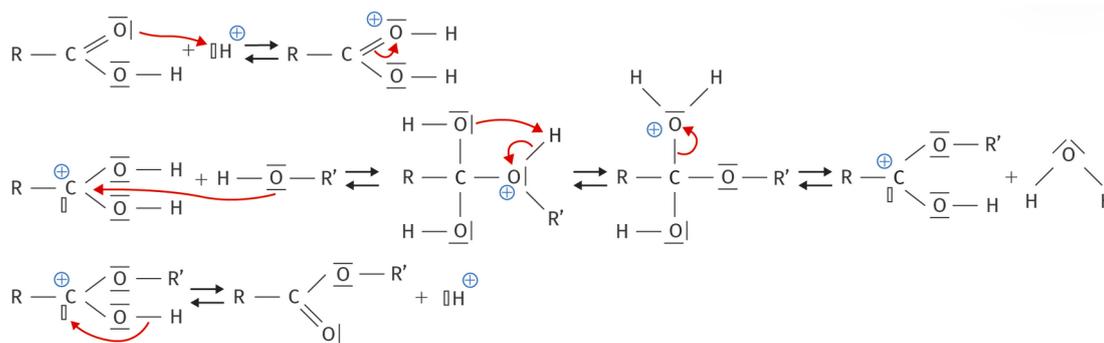


FIGURE 5 – Schéma mécanisme réactionnel. Extrait de [2] p100.

mécanisme de l'estérification en insistant bien sur la forme mésomère (on introduit à l'oral que des formes mésomères sont des "formes différentes" de la même molécule, la notion n'est pas capitale ici mais faut être clair) faisant apparaître le carbone du groupe carboxyle portant une charge positive et qui sera donc un super électrophile attaqué par un nucléophile, ici l'alcool.

FIGURE 6 – Mécanisme réactionnel de l'estérification. Extrait du [livre scolaire](#).

Conclusion

En somme dans cette leçon on a vu l'importance du catalyseur et des intermédiaires réactionnels dans une synthèse chimique. La quantité d'ester formé nous a permis de comprendre que des réactions n'auront pas lieu sans activation sous catalyse ! On a également vu des outils pour modéliser d'un point de vue microscopique la transformation chimique, en interprétant les réactions chimiques en chimie organique comme issues de déplacements de doublets d'électrons modélisés par des flèches courbes.

Message clé

Un catalyseur augmente la vitesse, voire permet, des réactions chimiques. Une réaction chimique peut être modélisée par une succession d'étapes élémentaires dont l'ensemble est nommé mécanisme réactionnel.

Questions

- **Question pédagogique : où placer cette leçon dans la progression de l'année ?** Ils ont déjà tous les outils en première. Cette leçon regroupe les notions de chimie organique. On peut la placer plutôt au début de l'année, pour commencer la chimie organique.

- **Cette leçon permet d'aborder la notion de modèle microscopique. Est-ce que les élèves auront déjà vu cette notion ?** On considère que c'est la première fois qu'on voit un modèle microscopique. Ce modèle sera revu dans la leçon sur la cinétique. Pour ce qui est du modèle macroscopique, on le voit déjà depuis toujours sans en parler.
- **Dès la seconde on commence à aborder le microscopique, avec quelle notion ?** Notion de la mole.
- **Comment pourrait-on évaluer les élèves sur ce cours ? Quel prolongement en exercice / TP / éval ?** Exercices pour mettre les flèches courbes sur des actes élémentaires sur lesquels on les a enlevé. TP : mettre en évidence les propriétés d'une réaction en fonction de l'intermédiaire réactionnel. Par exemple l'absorbance.
- **Un élève vous demande pq on utilise le terme "courbe" pour flèche courbe ?** Pas de confusion avec les flèches droites entre les étapes.
- **Cette leçon sans jamais aborder le profil réactionnel, qu'en penses tu ? (c'est comme ça dans le programme aussi) ?** Aborder en activité / étude de cas.
- **Quel intérêt pour l'élève ?** Comprendre qualitativement les raisons pour lesquelles une réaction se fait. Avoir un outil visuel et une analogie avec l'énergie potentielle de pesanteur.
- **Est-ce que le reflux apporte quelque chose à la réaction d'un point de vue thermodynamique** Réaction athermique ici, donc non mais la cinétique de la réaction est augmentée.
- **Comment montrer aux élèves que la température n'influe pas sur l'état final mais que sur la cinétique ?** Par l'expérience, en attendant qu'une réaction chauffée/catalysée d'une part et pas de l'autre arrive à l'état final, et qu'on obtient toujours le même état final.
- **Comment s'assurer que H^+ a juste un rôle cinétique ?** (Doser le catalyseur à la fin. Voir qu'il a été reformé.) Ou montrer qu'on atteint le même état avec et sans catalyseur (si on attend loooongtemps)
- **Comment augmenter le rendement de cette réaction ?** Déplacement d'équilibre. Dean Stark
- **Que changer dans le réactifs pour augmenter le rendement ?** Passer d'un acide carboxylique à un groupement plus réactif (plus électrophile) : chlorure d'acyle, anhydride d'acide...
- **L'électrophilie explique plutôt la thermodynamique ou la cinétique de réaction.** La cinétique. électrophile/nucléophile sont des notions de cinétique.
- **Quels autres outils peut-on utiliser à plus haut niveau pour parler de nucléophilie/électrophilie ?** La théorie des orbitales atomiques avec l'approximation des orbitales frontalières (Fukui). Réaction entre les orbitales les plus proches en énergie.
- **Pourquoi le mécanisme présenté pour l'élimination est le plus probable ?** A chaque étape on fait réagir ce qui est le plus réactif. **Pourquoi E1 plutôt que E2 ?** On a un carbocation tertiaire stabilisé.
- **Est-ce qu'on a 100% de E1 ? Est-ce que le mécanisme traduit une réalité microscopique ?** Non, on a un mécanisme qui représente la voie de réaction majoritaire. Mais il y a statistiquement d'autres réactions qui se font et d'autres chemins réactionnels.
- **Est-ce que l'hydrolyse se fait avant de rajouter la soude ? Oui. Est-ce que ça pourrait être gênant pour le titrage ?** On ralentit suffisamment la réaction parasite pour ne pas la prendre en compte. On pourrait avoir des problèmes si la couleur de la phénolphtaléine changeait avec la température par exemple.
- **Donner les critères pour une réaction de titrage et voir s'ils sont respectés.** Rapide, unique, quantitative. Donc trop refroidir pourrait trop ralentir la réaction de titrage et poser problème.

- **Quelle est la précision sur un titrage colorimétrique ?** Volume équivalent connu à la goutte près. Lecture de la graduation, incertitude sur la graduation de la burette, incertitude sur la concentration. Discuter de l'importance relative des sources d'incertitude ici.
- **Pourquoi est-ce que c'est bien de retitrer la soude qu'on stocke ?** La concentration de la soude (ions HO^-) peut malheureusement évoluer avec une réaction avec le CO_2 de l'air.
- **Comment avoir une bonne référence ?** Titrer avec l'acide oxalique, préparé sur le coup car solide pur au départ et donc plutôt très fiable.
- **Question valeurs de la République : vers quels types de formation peuvent / devraient s'orienter les élèves de SPCL ? Quel est le rôle du professeur dans l'orientation des élèves ? Vers qui envoyer l'élève pour avoir des réponses plus spécifiques pour l'orientation ? Que faire face à un élève qui a de bonnes capacités mais qui ne travaille pas au maximum de ses capacités ?** Il y a une seule filière de prépa TPC destinée aux élèves de SPCL. Il y a peu d'écoles qui recrutent par ces filières mais c'est une possibilité. Il y a plein de ponts entre filières.

Remarques

- Bonne approche, en particulier à ce type de filière.
- Estérification se prête bien à ça.
- Se préparer à la stéréochimie qui est dans la même partie du programme.
- Envisager aussi une élimination décarboxylante, soit E1 soit E2 selon le solvant.
- Pour la SN, possibilité de faire dans différents tubes à essai la réaction avec des molécules +/- substituées et comparer.
- Synthèse de l'aspirine
- Attention à bien présenter proprement le titrage des ions H^+ apportés par l'acide sulfurique
- Arrête de te tâcler
- Séparer intro péda et intro pour les élèves
- Mésonérie est dans ce chapitre donc pas trop en prérequis
- Préparer un tableur pour avoir un traitement des incertitudes rapide
- Prendre comme accroche le fait qu'on ajoute du H^+ mais qu'il n'intervient pas dans le bilan. Expliquer pourquoi.
- Préparer une conclusion bien carrée sur diapo, en disant qu'on a répondu aux objectifs fixés.
- On peut peut-être plutôt traiter du mécanisme de l'estérification à la place de l'élimination pour gagner du temps.

Autres manips

Ces manips sont aussi envisageables pour la leçon, selon quels sont les éléments imposés :

- Complément sur l'[addition et substitution](#)
- Synthèse de l'aspirine avec et sans acide (autre exemple possible pour la catalyse) ou avec différents dérivés d'acide (pour parler d'électrophilie) (voir [6] p53 par exemple)
- Synthèse du paracétamol pour parler de nucléophilie de l'oxygène et de l'azote) (voir [7] p125)