

LC9 - DU MACROSCOPIQUE AU MICROSCOPIQUE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

Niveau : Première (STL avec un bout de générale)

Bibliographie

✦ *Physique-Chimie 1ere S, Dulaurans & Durupthy* → Ancien programme de 1ere S, pour les interactions inter-moléculaires

Prérequis

➤ Dérivées

Expériences

☞ Mesures de pH diverses

☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

Table des matières

1	Constatations macroscopiques	2
1.1	équation bilan	2
1.2	Catégories de réaction	3
1.3	Réalisation expérimentale et conditions opératoires	3
2	Outils de compréhension à l'échelle microscopique	4
2.1	Polarité d'une liaison	4
2.2	Electrophilie et Nucléophilie	5
3	Retour à l'échelle macroscopique : les mécanismes réactionnels	5
3.1	Mécanisme réactionnel	5
3.2	Catalyseurs	5
4	Conclusion	6

Remarques sur les leçons précédentes

C'est une nouvelle leçon de 2019 donc très peu de retours dessus. La leçon d'Antoine avait pas été giga appréciée par la correctrice. Un gars est passé dessus en 2020 et le jury était exaspéré par la synthèse de l'aspirine apparemment. J'avoue que je ne suis pas très inspiré... Globalement les plans proposés par tout le monde paraissent un peu trop long (Chauchat est arrivé à son III à 36 min). Aussi, la plupart des gens ne proposent pas une manip quanti, c'est un pb non ? (leurs règles à la con là, on va calculer un rendement qui n'a absolument aucun intérêt jpp). Franchement ce titre veut tout et rien dire... En soit le test de Lucas est cool MAIS on va pas faire un rendement avec un test d'identification. L'esterification c'est une réaction au programme (une des rares d'ailleurs), on a de la catalyse acide, du chauffage, on peut faire un rendement par titrage (Cf Corentin)... Ca me paraît pas nul comme réaction modèle. L'idée est de pouvoir boucler la leçon dans le temps imparti car si on revient pas au final sur l'esterification ça sert à rien. Les mini réactions de chauchat pour illustrer tout (addition, élimination etc..) je suis pas convaincu parce qu'on ne montre rien en vérité. Pour ce qui est des profils réactionnels, la correction de 2019 (sur Francis) disait qu'ils sortaient un peu de nulle part. Je pense les mettre à la fin comme les éléments c pas mal. Bon bref je propose ça... C'est un peu un mix entre Pacary et les Cléments donc se référer à leur leçon (après il y a des trucs à prendre un peu chez tout le monde comme Benjamin ou même Lucas Gey sur son site qui a des explications assez pédagogiques parfois)

En réalité le dosage AB se justifie si on bloque la cinétique de la réaction donc c'est peut-être moins relou que de faire tout le traitement qui suit (surtout qu'en direct on va juste peser un truc..) Mais il faut peut-être copier le protocole du Cachau pour pas prendre de risques et donc faire une hydrolyse (bon pas très grave ça reste une catalyse acide)

Introduction

jsp du pipeau comme d'hab. Introduire l'esterification, c'est la base de notre leçon, nique le test de Lucas.

1 Constatations macroscopiques

1.1 équation bilan

Jusqu'à présent, nous avons fait de la chimie à l'échelle macroscopique, c'est-à-dire que l'on s'est intéressé à des processus faisant intervenir des composés à l'échelle de la mole. Pourquoi cette description et pas directement celle de la molécule ? Eh bien parce que c'est cette échelle que l'on observe en laboratoire dans notre bécher ! Une mole c'est N_A molécules, à l'échelle macroscopique on ne s'intéresse donc pas au comportement de chaque molécule mais à un devenir moyen.

Pour décrire ces processus microscopiques, on utilise les équations-bilan que vous connaissez bien : à gauche on met les réactifs et à droite les produits. Une équation-bilan décrit une **transformation** chimique.

transformation chimique : Une transformation chimique est un changement du système entre un état initial et un état final. Cette transformation est modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques.

Une équation-bilan ne rend donc pas compte de la manière dont s'est déroulée la transformation, des éventuelles étapes intermédiaires, d'où le nom de bilan. Si on prend l'exemple de la réaction d'esterification que vous connaissez bien, on a l'équation-bilan associée suivante (mettre les formules topologiques des molécules associée au protocole plutôt) :



| Sur quelle base de réactions peut-on décomposer les transformations chimiques ?



1.2 Catégories de réaction

Je prends les définitions du Hachette parce que les IUPAC sont hardcore mais ça peut être bien de les lire avant passage, je ne mets pas acide-base parce que je vois pas pk on mettrait pas oxydored sinon.

En chimie organique on distingue trois grands types de réactions : les additions, les éliminations et les substitutions.

Dans une réaction d'addition, des atomes, ou groupes d'atomes, sont ajoutés aux atomes munis d'une liaison multiple. C'est le cas de la réaction entre le dibrome et l'éthylène. **écriture du bilan en topologique au tableau.** On a bien ici ajout d'atomes (deux atomes de brome) sur des atomes munis d'une liaison multiple (les carbones).

Dans une réaction d'élimination, on a l'inverse : des atomes, ou groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents sont éliminés pour former une liaison multiple. C'est le cas de la réaction de déshydratation des alcools. **écriture du bilan en topologique au tableau.** On a bien ici le départ de groupes d'atomes (H et OH) et formation d'une liaison double.

Enfin, dans une réaction de substitution, un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre atome, ou groupe d'atomes. C'est le cas de notre réaction d'estérification : OH a été remplacé par alcool mystère.

Bien entendu ce ne sont pas les seules réactions chimiques possibles, vous avez notamment aussi vu les réactions acido-basiques et les réactions d'oxydoréduction et elles peuvent avoir un rôle central en chimie organique !

Les réactions permettent d'établir un bilan intermédiaire de la transformation mais cela reste encore insuffisant, on ne sait pas vraiment ce qu'il se passe. Pour vous montrer que quelque chose manque à notre compréhension, je vous propose de réaliser expérimentalement la réaction d'esterrification



1.3 Réalisation expérimentale et conditions opératoires

J'ai donc réalisé le montage suivant : **le décrire mais ils sont censés le connaître.** Mais je vais m'attacher à faire une comparaison : dans mon premier montage j'ai introduit de l'acide sulfurique dans le ballon (ou autre il faut voir le protocole) alors que dans ce second montage, il y avait simplement l'alcool et l'acide carboxylique. J'ai alors laissé se dérouler la réaction sur une même durée puis j'ai récupéré mes deux produits. Afin de déterminer le rendement de ces deux réactions, je vais procéder à un titrage pH-métrique (voir si on peut l'adapter en colorimétrie).



Esterification de Fischer

⚡ Martinand-Lurin et Gruber (40 expériences de chimie ☹ long générale et organique

On fait l'estérification sans Dean Stark avec et sans APTS. On chauffe 1h. On met les deux dans la glace au même moment pour que la comparaison soit pertinente. On compare les rendements.

Le rendement est bien moins bon sans acide, pourtant celui-ci n'intervient absolument pas dans l'équation-bilan a priori, comment cela est-ce possible ?

Pour comprendre cela, on ne peut plus se limiter à nos yeux d'humains, il faut plonger dans le monde microscopique (oui oui ftg)



2 Outils de compréhension à l'échelle microscopique

La première question que nous allons nous poser est la suivante : pourquoi est-ce qu'un composé pourrait réagir avec un autre composé ? Qu'est-ce qui caractérise la réactivité des molécules ?

2.1 Polarité d'une liaison

Comme on l'a déjà vu, on peut associer à chaque élément une électronégativité, grandeur sans dimension rendant compte de sa capacité à attirer les électrons à lui. Dans le tableau périodique, cette grandeur évolue de la sorte :

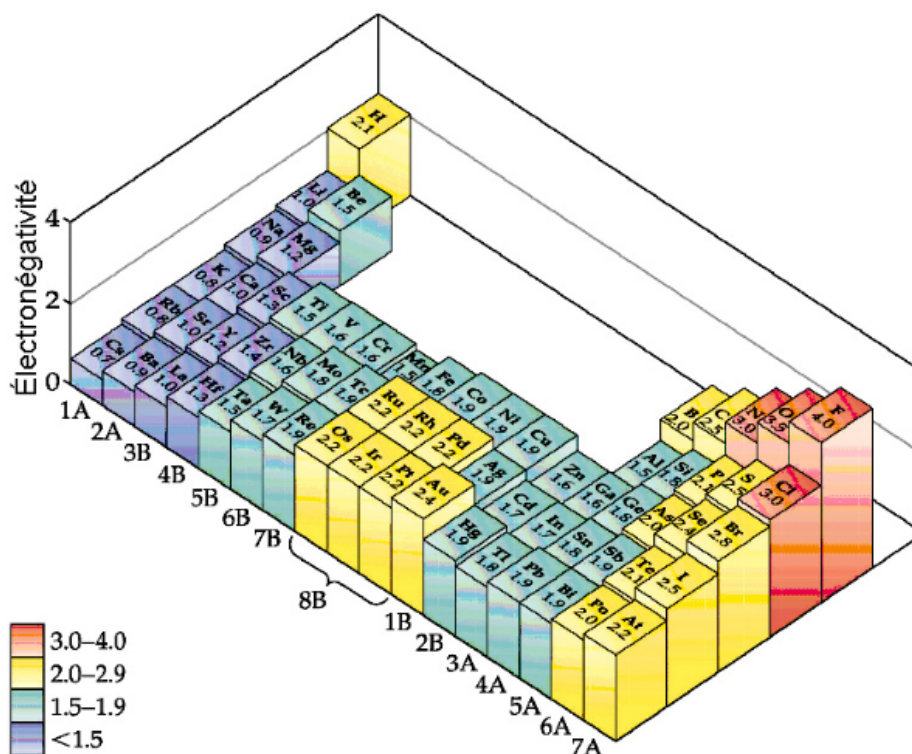


FIGURE 2.1 – Électronégativité des éléments suivant l'échelle de PAULING

Lorsque deux atomes liés l'un à l'autre possèdent des électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif va attirer davantage les électrons vers lui que l'atome le moins électronégatif. De cette manière, l'atome le plus électronégatif se voit, de manière formelle, affecté d'une charge partielle négative et, par conservation de la neutralité, l'atome le moins électronégatif d'une charge partielle positive. Prenons l'exemple de l'acide chlorhydrique (au tableau) : l'atome de chlore est bien plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il porte donc une charge partielle négative δ^- et l'atome d'hydrogène porte une charge partielle positive δ^+ . On dit alors que la liaison est polarisée : l'atome de chlore est le pôle négatif et l'atome d'hydrogène est le pôle positif.

Dans les molécules organiques, beaucoup de molécules sont polarisées. Notamment, l'élément oxygène étant bien plus électronégatif que le carbone, toutes les liaisons CO sont polarisées. Si on regarde notre réactif acide carboxylique, sa liaison C=O est polarisée. Les charges de même signe se repoussent et celles de signe contraire s'attirant, on comprend en quoi cette propriété nous donne une piste de réflexion sur les interactions entre les molécules à l'échelle microscopique.

! Ces notions de polarité font donc apparaître des sites riches et pauvres en électrons dans les différentes molécules



2.2 Electrophilie et Nucléophilie

Lors d'une réaction chimique on a création et rupture de liaisons covalentes. Des liaisons covalentes correspondant à la mise en commun de deux électrons, on peut voir la réaction chimique comme un mouvement de d'électrons. Pour l'établissement d'une liaison, on va donc avoir besoin de deux antagonistes : un atome riche en électrons prêt à en donner un à un atome pauvre en électrons prêt à en recevoir un. On appelle alors le donneur d'électrons le nucléophile et l'accepteur d'électrons l'électrophile. Cela fait sens étymologiquement : l'électrophile aime les électrons et le nucléophile aime les atomes pauvres en électrons // les noyaux.

Mais alors comment reconnaît-on dans la pratique un nucléophile ? Un nucléophile c'est un atome riche en électrons et prêt à en donner. Il est donc chargé négativement, que ce soit de manière partielle ou complète, et possède des doublets libres i.e. non liants. De la même manière, un électrophile est un atome pauvre en électrons, il est donc chargé positivement de manière partielle ou complète (*lacune n'est pas un mot mentionné dans le programme*).

Identifions les sites nucléophiles ou électrophiles d'une molécule : **eau, ammoniac, alcools, acides.**

En identifiant les caractères électrophiles et nucléophiles des molécules, on peut donc à priori prévoir les liaisons susceptibles de se former ! Si on prend l'exemple de notre alcool et de notre ester on peut identifier un carbone électrophile sur l'acide et un oxygène nucléophile sur l'alcool, on peut donc s'attendre à la formation d'une liaison entre les deux molécules **Dessiner une flèche au tableau, on introduit ainsi le formalisme de manière intuitive**

 Comment on fait pour formaliser la formation et la rupture des liaisons entre ces différents sites sur une feuille ?

3 Retour à l'échelle macroscopique : les mécanismes réactionnels

3.1 Mécanisme réactionnel

Définir mécanisme réactionnel. Une flèche courbe symbolise le déplacement d'un doublet d'électrons. Elle part toujours d'un doublet d'électrons d'un site nucléophile vers un atome électrophile. Quand une flèche arrive sur un atome électrophile son nombre d'électrons augmente. Il doit alors vérifier la règle de l'octet, pour cela 2 possibilités :

- Soit il respectait déjà la règle de l'octet : alors des électrons doivent partir de cet atome ; une autre flèche courbe part d'un des doublets de l'atome électrophile.
- Soit cet atome ne respectait pas la règle de l'octet, et manquait d'électrons : dans ce cas, la flèche peut arriver sans problème.

L'ensemble des étapes de mouvement de doublets d'électrons constitue le mécanisme réactionnel.

Mécanisme étape par étape sur slide.

Identifier à chaque étape les nucléo/électro grâce à la sous-partie précédente. Les tracer avec eux. Dire que les réactions qui engagent H^+ sont des réactions acido-basiques qu'ils ont déjà vues. Sur le ppt entourer les réactifs, les produits et les intermédiaires réactionnels. Montrer que la somme des étapes ça fait l'équation bilan

Grâce au mécanisme réactionnel on a rationalisé microscopiquement notre observation macroscopique

3.2 Catalyseurs

Parmi les intermédiaires réactionnels H^+ joue un rôle particulier : on observe macroscopiquement que son ajout accélère la réaction. On peut expliquer ça par le mécanisme réactionnel que l'on vient d'écrire : sans lui, la première étape ne se fait pas. Si la réaction s'effectue en son absence, ce sera avec un mécanisme différent, plus lent d'après nos observations macroscopiques.

Il joue le rôle de catalyseur : C'est un composé qui améliore la cinétique de la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan. Il est consommé pour former carbone plus électrophile (l'oxygène chargé + attire plus les électrons), permettant ainsi d'accélérer la réaction. Il est ensuite régénéré

En écrivant le mécanisme, modèle microscopique de la réaction, nous avons donc pu expliquer les conséquences macroscopiques de l'ajout de H^+ dans le milieu réactionnel.

4 Conclusion

D'autres aspects macro expérimentaux qu'on peut interpreter à l'échelle micro : on a chauffé pour esterifier, qu'est-ce que ça change ?