

LC10 - du macroscopique au microscopique en synthèse organique

June 14, 2019

Références :

- La chimie expérimentale tome 2 (page 56-57 pour le test de Lucas et page 87 pour l'estérification), Barbe et Le Maréchal pour toutes les expériences.
- Livre d'or de l'IUPAC : <https://goldbook.iupac.org/indexes/index-alpha.html> pour avoir les définitions des termes employés dans la partie I et II.
- <http://sciences-physiques-et-chimiques-de-laboratoire.org/course/view.php?id=7> pour ce qui est du cours de STL SPCL.

Contents

1	Modèle macroscopique : en quoi consiste-t-il ?	2
1.1	Équation bilan	2
1.2	Quatre catégories de réaction :	3
1.3	Test de Lucas sur trois "butanols" différents	3
1.4	Expérience :	3
2	Modèle microscopique	3
2.1	Représentation microscopique des molécules	4
2.2	Électrophiles et nucléophiles	5
2.3	Le mécanisme réactionnel	6
2.4	Expérience : Estérification de Fischer	6
3	Du microscopique au macroscopique	7
3.1	Mécanisme et équation-bilan	7
3.2	Profil réactionnel et catalyse	7

Recommandations à lire avant de commencer

Cette leçon est délicate par bien des aspects. Il faut bien distinguer ce qui appartient au modèle microscopique et au macroscopique. Ici, on veut présenter le mécanisme réactionnel qui est un moyen de formuler un modèle microscopique tenant compte d'observations macroscopiques (Avant, on marquait les groupes et on regardait par spectroscopie où ils finissaient. Il est ressent

que la chimie théorique vienne chercher un chemin réactionnel minimal donnant du support théorique aux mécanisme¹).

Il faut faire très attention au lexique employé :

- **Macroscopique** : on parle d'espèce chimique :
concepts associés : **équation-bilan, catégorie de réaction (Acide-Base, Substitution Nucléophile, Élimination), Cinétique (on remarque qu'une réaction est plus rapide que l'autre, tout simplement) Spectrométrie**
- **Microscopique** : on parle de **molécules** :
concepts associés : **Mécanisme, intermédiaires réactionnels, états de transitions, coordonnées de réaction, énergie potentielle**

Le lien entre les deux mondes, c'est le mécanisme. **Un mécanisme c'est une proposition microscopique d'une série d'étapes comme *justification d'observations macroscopiques*.**

Prérequis

- catégorie de réaction
- Électronégativité
- polarité de liaison
- Nombre d'électrons de valence des atomes *C, N, O, Cl, H* dans leur état fondamental (niveau 2^{nde})

Introduction

Jusqu'à maintenant, on s'est intéressé en chimie presque exclusivement à des idées macroscopiques (équations bilans, spectroscopie²). Aujourd'hui, il est temps de s'intéresser à un ensemble d'outils qui permettent de modéliser et justifier de manière microscopique ces observations.

1 Modèle macroscopique : en quoi consiste-t-il ?

Cette partie doit prendre au plus 5 minutes. C'est du rappel.

Il s'agit comme son nom l'indique une description assez globale du système.

1.1 Équation bilan

On suppose connu.

¹ Yves Chauvin, chimiste lyonnais formé à CPE, Nobel en 2005 pour avoir élucidé le mécanisme de la métathèse des alcènes

²On choisit de ne pas aborder la spectroscopie pour ne pas surcharger. C'est une mesure macroscopique. Mais qui a une interprétation microscopique à chaque fois. La moins évidente à interpréter étant la UV-visible qui est je crois la seule abordée en première. Il y a donc une justification pédagogique à ce choix.

Il serait bon pour les questions de relire la leçon dessus.

1.2 Quatre catégories de réaction :

Oxydoréduction

réaction d'échange d'ion H^+ entre un acide (donneur) et une base (accepteur)

Acide-Base

réaction d'échange d'électrons entre un réducteur (donneur) et un oxydant (accepteur)

Addition

Réaction où plusieurs produits réagissent pour donner un seul produit qui comporte moins de liaisons multiples.

Élimination

réaction inverse de l'addition C'est une façon d'apprécier que la réaction a eu lieu, que ce soit la couleur de la solution qui change ou bien un bande caractéristique qui apparaît dans le spectre

1.3 Test de Lucas sur trois "butanols" différents

On veut montrer ici l'incapacité du modèle macroscopique de décrire la chimie. **Pourquoi a-t-on besoin de modèles microscopiques ?**

1.4 Expérience :

Voir La chimie expérimentale, 2 : p56 – 57

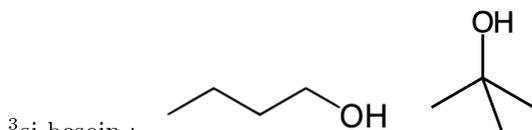
On remplit deux tubes à essais avec une solution saturée de $ZnCl_2$ et d'acide chlorhydrique. Dans le premier tube on introduit du **butan-1-ol** (alcool primaire) et dans le second du **2-méthylpropan-2-ol** (alcool tertiaire).

Un précipité blanc se forme dans le cas de l'alcool tertiaire alors qu'il ne se passe rien de visible avec l'alcool primaire.

Par soucis pédagogique, on ne donnera que la formule³ brute $C_4H_{10}O$ que l'on peut déduire par pesée par exemple, de ces composés. Le macroscopique est impuissant à expliquer ce qui se passe ici

2 Modèle microscopique

Ici, on présente les différents outils que l'on applique à des cas concrets.



à gauche, le *butan-1-ol* et à droite le *2-méthylpropan-2-ol* en représentations topologiques

2.1 Représentation microscopique des molécules

Notion d'électronégativité

Juste un transparent où on dit que les atomes plus électronégatifs liés ont une plus forte densité électronique.

Montrer un tableau qui compare l'électronégativité de H, C, N, O . On ne travaillera qu'avec ceux-là en chimie orga la plupart du temps.

On considère qu'une liaison est polarisée lorsque la différence d'électronégativité dépasse 0.5. Montrer qu'une liaison $C - C$ ou $C - H$ n'est pas polarisée. Par contre, une liaison $O - H$ ou $C - O$ l'est.

On modélise la polarité de la liaison par des charges partielles δ^\pm de chaque côté.

Formule de Lewis

On veut représenter les **molécules** et leur squelette en tenant compte des différentes densités électroniques représentées par des charges partielles. Il y a des règles :

- (1) les atomes doivent respecter la règle de l'octet
- les paires d'électrons sont repérées par des traits (plus rarement par deux points). Ils peuvent être localisés sur un atome (doublet libre ou non liant) ou entre les atomes (doublet liant)
- les électrons célibataires sont notés par des points
- Si un atome a des défauts d'électrons par rapport à la règle de l'octet, on lui attribue une lacune électronique.
- On attribue les charges aux atomes les plus électronégatifs.

Exemple :

l'eau (H_2O)

Exceptions

Le carbocation de l'exemple de la parité suivante ne respecte pas l'octet. ions H^+ qui ne suit pas l'octet.

Sites donneurs et accepteurs

On peut remplir des définitions à trous sur un transparent.

On remarque qu'à cause de l'électronégativité, Certaines liaisons sont polarisées et portent des charges.

On appelle **site donneur** un atome de la molécule riche en électrons.

Il porte une charge partielle δ^- ou totale négative.

On appelle **site accepteur** un atome de la molécule pauvre en électrons.

il porte donc une charge partielle δ^+ ou totale positive.

2.2 Électrophiles et nucléophiles

On peut remplir des définitions à trous sur un transparent.

Définition :

Électrophile : forme une liaison avec un nucléophile en **acceptant** un doublet d'électrons

Nucléophile⁴ : crée une liaison avec un électrophile en **donnant** un doublet électronique

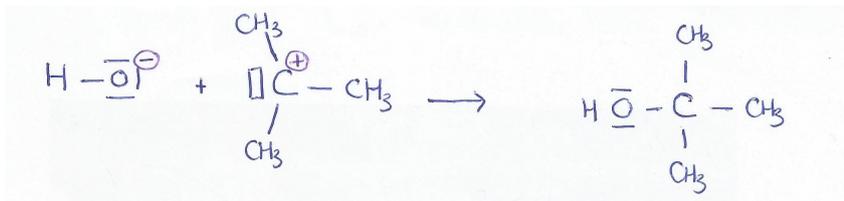


Figure 1: La lacune du carbocation est un site accepteur. Le carbocation est électrophile. L'ion hydroxyde avec sa charge $-$ et son doublet libre est un site donneur. Il est nucléophile

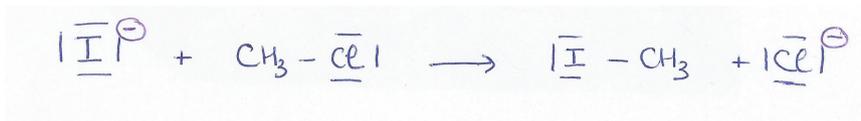


Figure 2: Le chlorométhane a une liaison polarisée avec un δ^+ sur le C. C'est un site accepteur il peut être électrophile. L'ion iodure I^- avec sa charge $-$ et son doublet libre est un site donneur. Il est nucléophile

Identifier simplement sur les réactifs ceux qui sont nucléophile, ceux qui sont électrophile comme en légende. **Ne pas mettre les flèches !**

⁴Attention à ceux qui disent que les bases de Lewis sont de bons nucléophiles.

Il faut savoir distinguer une base de Lewis (concept thermo) d'un nucléophile (concept cinétique). EtO^- est une base plus faible que $tBuO^-$ (pK_a plus faible) mais un meilleur nucléophile (réagit plus vite car moins encombré).

2.3 Le mécanisme réactionnel

Il détaille les différentes étapes de rupture et de formation des liaisons au sein des molécules durant la *transformation*⁵ chimique. Un mécanisme se décompose donc en plusieurs étapes, chacune doit être réaliste et statistiquement possible.

Formalisme et règles

- Toutes les molécules sont représentées en représentation de Lewis
- une flèche courbe désigne le mouvement d'un doublet d'électrons depuis un *site donneur* à un *site accepteur*. Un doublet qui arrive sur une liaison simple (resp. double) en fait une liaison double (resp. triple)
- les mouvements d'électrons seuls sont représentés par des flèches à demi-tête.

Chaque étape numérotée d'un mécanisme est appelée **acte élémentaire** et correspond à un faible réarrangement des entités présentes. Il ne fait intervenir que peu de molécules ou ions et peu de déplacement électroniques.

Exemples d'application : Estérification de Fischer

On regarde le cas avec catalyse acide de la synthèse de l'éthanoate d'isoamyle (arôme de banane :

On suit chaque étape⁶ du transparent où on indique

- le site électrophile avec justification, le nucléophile avec justification.
- on fait la flèche qui part d'un doublet et qui va sur un site accepteur, pas sur la charge.

footnotePédagogiquement, il est important de réécrire chaque étape avec les réactifs à gauche et les produits à droite comme je l'ai fait.. Exemple : étape 2 : "le 3 - Methylbutan - 1 - ol a un oxygène qui porte des doublets non liants. Il est nucléophile. L'acide méthanique, lui a un atome de carbone pauvre en électron. Il est électrophile. Le doublet vient donc s'y fixer. Pour respecter l'octet, il faut alors rabattre le doublet de la liaison double sur l'atome d'oxygène."

2.4 Expérience : Estérification de Fischer

Voir La chimie expérimentale 2 p87 mais on ne fait pas le Dean-Stark. On chauffe juste à reflux.

La faire avec et sans catalyse⁷ acide et sans Dean Stark⁸.

⁵Préférer ce terme qui signifie grossièrement *évènement modélisable par une ou plusieurs réactions chimiques*

⁶pour les questions, l'étape (1) est une étape d'activation de l'électrophile du carbone. On peut le voir en écrivant une forme mésomère du produit de cette étape qui a une lacune et un + sur C et un doublet et un - sur le O

⁷Le rendement Le rendement dépend très peu de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67% avec un alcool primaire, de 60% avec un alcool secondaire et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire

⁸Il permettrait d'enlever l'eau des produits au fur et à mesure ce qui tire l'équilibre thermo) vers la formation des réactifs.

Protocole :

La chimie expérimentale préparation : 2h

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.

3 Du microscopique au macroscopique

Ici, on veut montrer qu'en ayant la description microscopique, on peut retrouver la description macroscopique

3.1 Mécanisme et équation-bilan

retrouver le bilan

On peut retrouver l'équation bilan à partir du mécanisme. Il suffit de regarder le transparent et de sommer membre à membre. On trouve l'équation bilan.

Certaines espèces interviennent mais ne font pas parti du bilan. on les appelle des **intermédiaires réactionnels**. (les entourer sur le mécanisme)

trouver la catégorie de réaction

étape 1,4, 6 sont des réactions acide-base

étape 5 déshydratation : élimination d'une molécule d'eau.

3.2 Profil réactionnel et catalyse

Profil réactionnel

Pour que toutes ces réactions aient lieu, il faudrait que certaines conditions géométriques soient réunies, des angles d'approches, des distances entre les molécules. Pour rendre compte de cet aspect, le chimiste a recours au **profil réactionnel**. C'est un diagramme sur lequel on représente l'énergie potentielle en fonction de la **coordonnée de réaction**. La coordonnée de réaction est une fonction de toutes les variables géométriques du mécanisme cité plus haut.

la conformation des entités chimiques microscopique qui maximise cette énergie est appelée **état de transition**. Il correspond à une structure dans laquelle les liaisons sont en train de se former et de se rompre pour assurer le passage des réactifs aux produits.

l'énergie de cet état, la barrière à franchir pour que la réaction puisse se faire est appelée **énergie d'activation**. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la réaction est lente. Pour plusieurs étapes, on a :

Catalyseur

Non spectateur, il est consommé puis reformé mais ne fait pas parti du bilan.

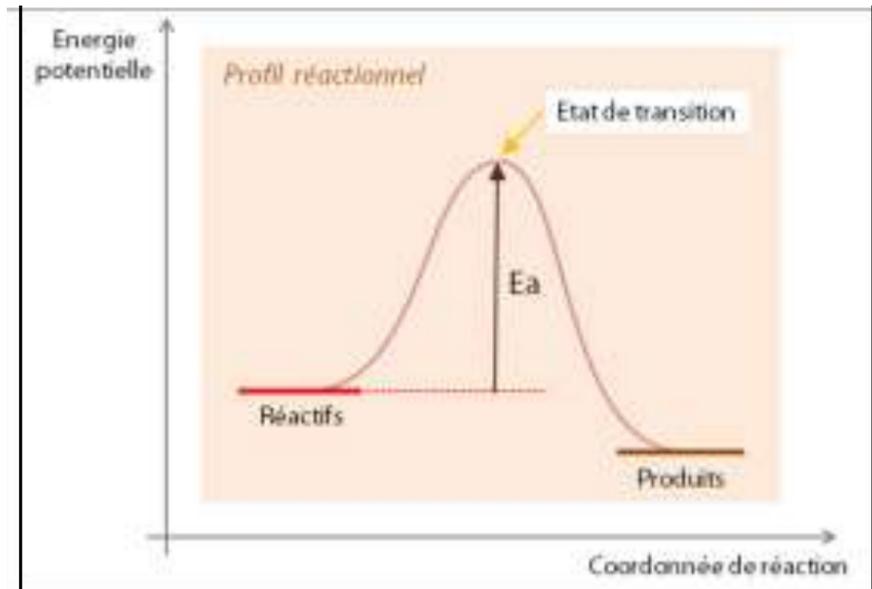


Figure 3: Figure provenant des collections numériques du site de l'éducation nationale pour les *SPCL*.

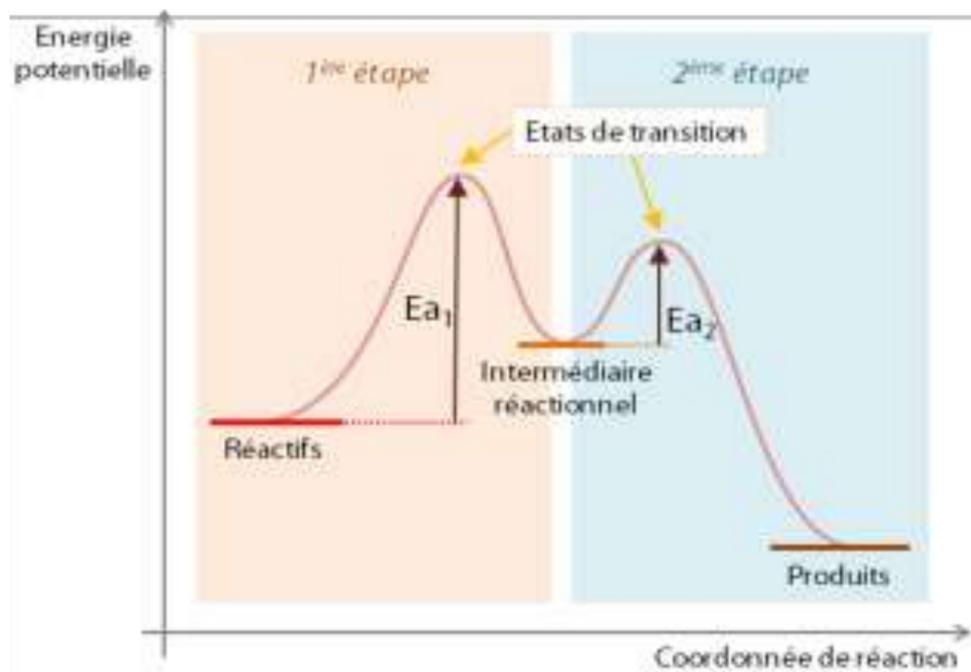


Figure 4: Figure provenant des collections numériques du site de l'éducation nationale pour les *SPCL*.

Rôle du catalyseur

Le catalyseur permet d'abaisser l'énergie d'activation de la réaction ce qui la rend plus rapide.
ou on retrouve l'intermédiaire réactionnel

Ce qu'il se passe avec le catalyseur c'est ça. Il transforme une étape à haute énergie d'activation en plusieurs étapes à faible énergie d'activation.

Remarque importante : DONC : Le catalyseur ne permet pas de changer le rendement. juste de l'atteindre plus vite.

Conclusion

Test de Lucas, on explique la différence de cinétique par l'étape de formation du carbocation qui est très défavorable dans le cas primaire. (voir mécanismes en annexe.

Pour l'expliquer pourquoi il nous faudrait d'autres outils

Annexe

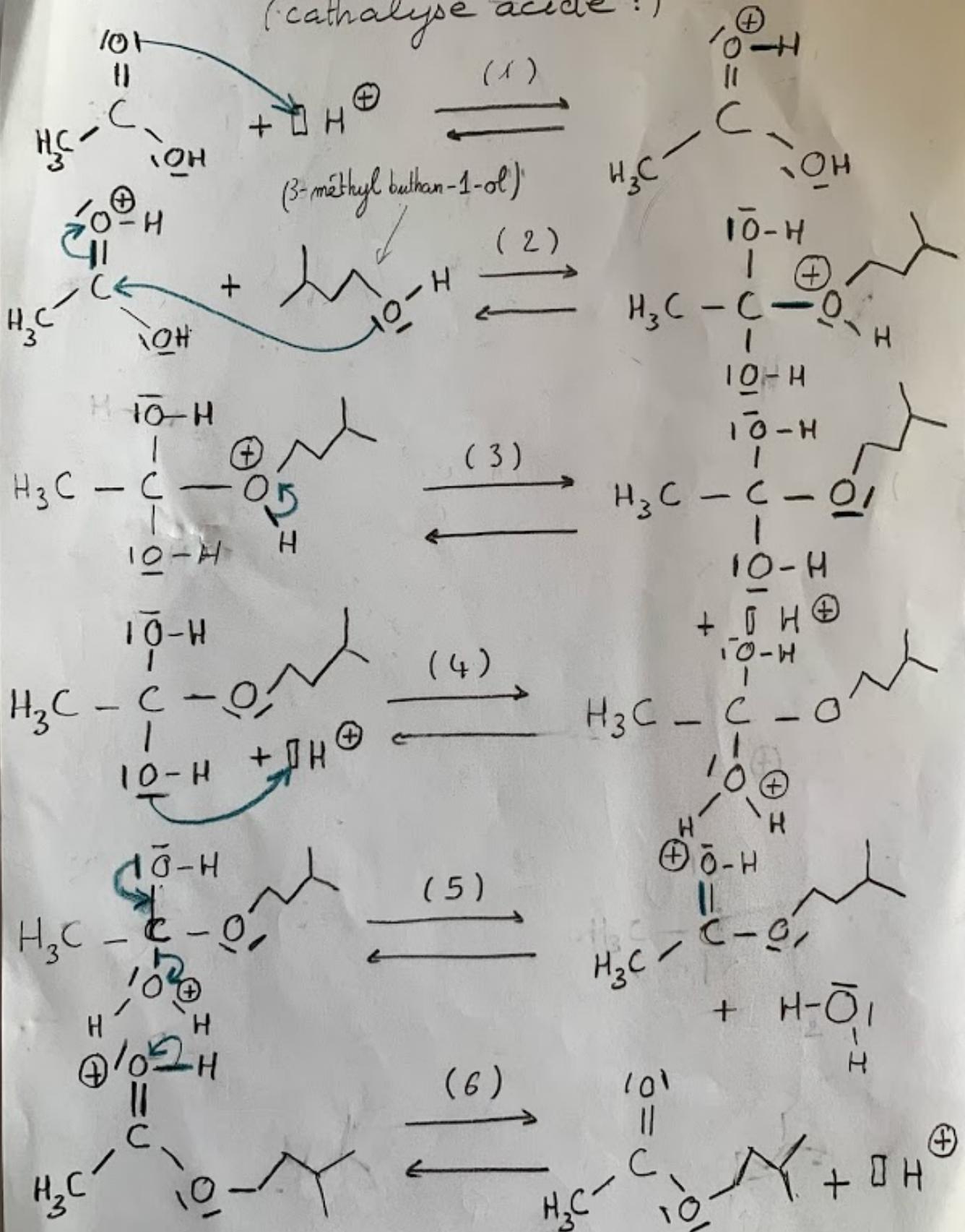
Questions posées lors du passage de Marc

- Quels sont les points essentiels de la leçon ?
- Que devait mettre en avant l'expérience de l'estérification (Sa place dans la leçon) ?
- Quels sont les risques liés aux expériences de la leçon qui doivent être pris en compte si elles sont réalisées par des élèves ?
- Comment est appelé HCl lorsqu'il est en solution ? ([acide chlorhydrique](#)) sous forme gaz dans un labo ? ([chlorure d'hydrogène](#))
- Comment expliqueriez-vous la quantité de matière à un élève ?
- Pouvez-vous donner des exemples afin d'illustrer les 4 types de réactions que vous avez énumérées ?
- Comment un élève peut-il comprendre à tel type de réaction il est confronté ?
- Expliquer l'origine de la précipitation dans le test de Lucas.
- Peut-on réaliser la manipulation opposée dans le test de Lucas; c'est à dire mettre quelques gouttes de solution saturée de $ZnCl_2$ dans un tube contenant de l'alcool ?
- Dans quels cas (pour quels composés) respect-on la règle du duet/ de l'octet ?
- Vous avez mentionné l'utilisation de flèches courbes dans les mécanismes réactionnels. Quelles sont les autres types de flèches que vous connaissez ?
- Quel est l'autre nom de l'acide éthanoïque ? ([acide acétique](#))
- Quel est la pureté de cet acide dans votre expérience d'estérification ? Quel est son nom ? Pourquoi utilisez-vous celui-là ? ([glacial, ce qui signifie qu'il est pure. La présence d'eau qui est ici un produit de réaction modifiera la position de l'équilibre dans le sens inverse.](#))

Mécanisme réactionnel

Synthèse de l'éthanoate d'isoamyle (catalyse acide:)

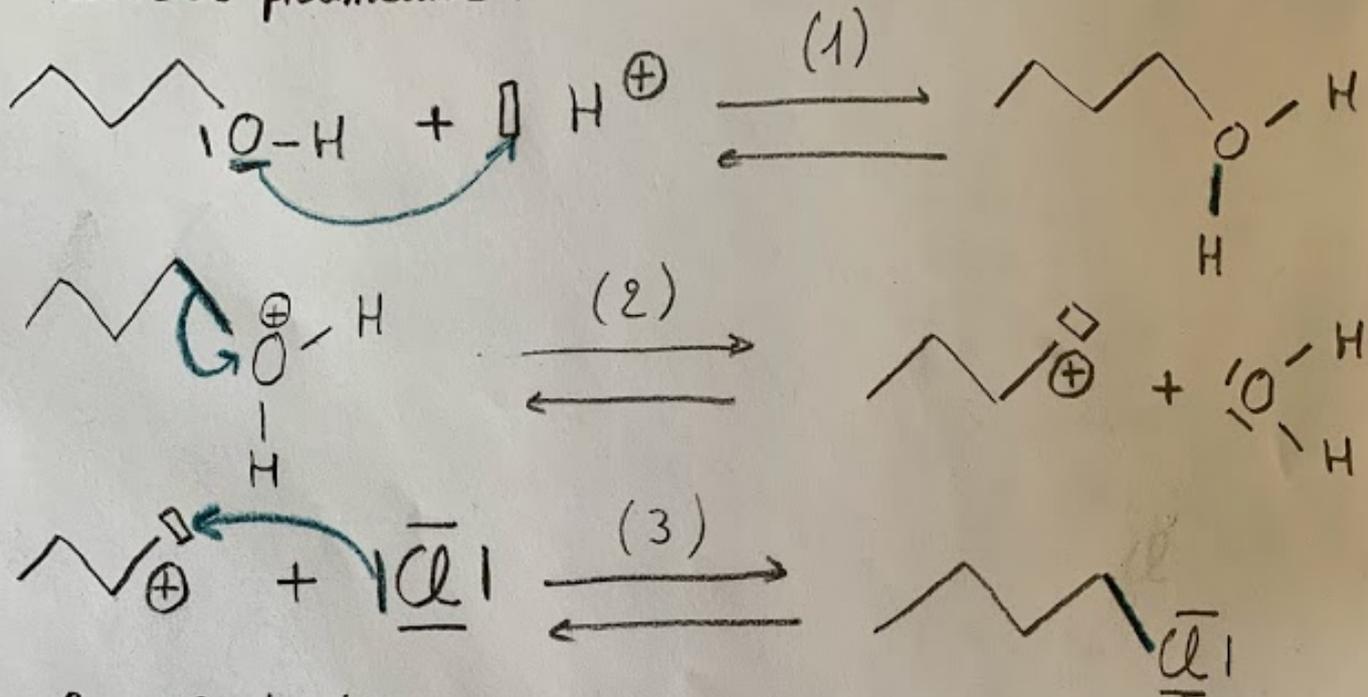
LC10
112



Test de Lucas :

LC10
2/2

- alcool primaire :



- alcool tertiaire :

