

LCOS: Synthèses,

Approche Macro,

Mécanisme réactionnel.

* Programme T^{le} STL-SPCL

• Synthèses chimiques

Cette partie est déclinée en deux volets.

Le premier volet aborde les synthèses avec une approche macroscopique. L'électrosynthèse peut être illustrée au travers de la synthèse des métaux, des produits minéraux et organiques et du stockage d'énergie. Le rendement et l'optimisation sont abordés en lien avec les principes de la chimie verte. Les techniques de spectroscopie et leurs applications vues en classe de première sont réinvesties, notamment afin d'identifier une structure organique, en faisant le lien avec le thème « Ondes » du programme de première de « physique-chimie et mathématiques ». Les exemples de RMN se font sur des cas simples. Le second volet prolonge, par une approche microscopique, l'étude des mécanismes réactionnels vue en classe de première. La loi de Biot, vue dans le thème « Ondes », est utilisée pour déterminer la proportion d'un mélange d'énantiomères. Les diagrammes binaires vus dans le thème « Systèmes et procédés » du programme sont mis à profit dans la pratique de la distillation fractionnée.

Notions et contenus Capacités exigibles

Aspects macroscopiques

Électrolyse, électrosynthèse.
Applications courantes.
Rendement faradique.

Donner le principe d'une électrolyse.
Représenter un électrolyseur en précisant la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant.
Prévoir les réactions se déroulant aux électrodes et écrire les équations correspondantes, les couples redox impliqués étant connus.
Calculer le rendement faradique d'une électrolyse.
Citer quelques applications courantes des électrolyses et montrer que certaines permettent le recyclage de matériau.

Capacités expérimentales :

- Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau.
- Réaliser une électrolyse à anode soluble et calculer son rendement.

Fiche de données de sécurité (FDS).
Rendement de synthèse.
Optimisation du rendement.
Facteurs cinétiques.
Chimie verte (par exemple : procédé sol-gel).

Chercher et exploiter une FDS et repérer les données relatives à la toxicité des espèces chimiques.
Déterminer le rendement d'une synthèse en une ou plusieurs étapes.
Identifier les facteurs permettant d'optimiser le rendement : changement de réactif, excès d'un réactif, élimination d'un produit.
Identifier les facteurs permettant d'accélérer une réaction : changement de température, de concentration, utilisation d'un catalyseur.
Comparer des protocoles de synthèse et choisir le plus performant en termes de rendement, de coût et de respect de l'environnement, en s'appuyant sur les principes de la chimie verte.

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.

- 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.

Capacité expérimentale :

- Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

Capacité expérimentale :

- Choisir et mettre en œuvre une variante d'un protocole pour améliorer le rendement d'une synthèse.

Fonctions chimiques, groupes caractéristiques.
Nomenclature.
Esterification, oxydation d'un alcool, réduction d'un cétone.
Hydrolyse, saponification.
Montage de Dean-Stark.
CCM.

- Identifier les fonctions ester, anhydride d'acide, amide et chlorure d'acyle dans une formule chimique.
- Associer un nom à une molécule organique simple.
- Écrire l'équation de réaction d'estérification, d'oxydation d'un alcool ou de réduction d'un cétone, en milieu acide ou basique.
- Écrire l'équation de réaction de formation d'un ester ou d'un amide.
- Identifier les réactifs permettant de synthétiser un ester ou un amide donné.
- Écrire l'équation d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide en milieu acide ou en milieu basique.

Capacités expérimentales :

- Réaliser une synthèse suivant un protocole donné.
- Réaliser un montage de Dean-Stark.
- Mettre en évidence par une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool.

Distillation fractionnée.
Hydrodistillation.
Extraction, recristallisation.

- Expliquer le principe d'une distillation fractionnée.
- Expliquer le principe d'une hydrodistillation.
- Choisir le solvant d'extraction ou de recristallisation à partir de données tabulées.

Capacité expérimentale :

- Réaliser une hydrodistillation, une distillation fractionnée.

Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.

- Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée.
- Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.
- Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données.

Capacités expérimentales :

- Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie.

Capacités numériques :

- Tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableur.

✓ les notions d'énantiomères, diastéréoisomères... sont vues en 1^{re} de T^{le} STL spé Phy/Chim.

les notions de sites électrophiles, nucléophiles ainsi que la formation des flèches courbes (pour certaines réactions) ont déjà été introduits en 1^{re} spé SPCL.

• Sources :

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.

* Idee: File rouge de la leçon $\equiv$ réaction d'estérification,
1^{ère} partie $\equiv$ approche macro / expérimentale et 2^{ème} ou
2^{ème} partie $\equiv$ intérêt au mécanisme (un peu comme le plan de l'examen).
 $\Rightarrow$ Ce plan permet de mettre en œuvre les éléments imposés
suivants:

- $\rightarrow$ Réaliser un montage de Dean-Stark / à reflux.
- $\rightarrow$ Mettre en évidence le rôle d'un catalyseur dans
une réaction chimique.
- $\rightarrow$ Calculer un rendement.
- $\rightarrow$ Mettre en évidence par une C.C.N un produit issu
de la réaction de synthèse

$\Rightarrow$ Plan non adopté à la partie: Loi de Brout, excès cinétique,
stéréochimie (2^{ème} proposition de plan à la fin).

* Plan: (à réadapter selon l'élément imposé).

I) Réaction d'estérification, approche expérimentale.

- 1) Estérification.
- 2) Mise en œuvre expérimentale
- 3) Résultats et discussion.

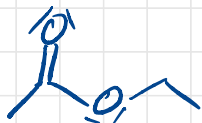
II) Approche microscopique: mécanisme réactionnel.

- 1) Etapes élémentaires, flèches courbes.
- 2) Intermédiaire réactionnel, catalyseur.
- 3) Retour sur l'estérification.

I) Réaction d'estérification, approche expérimentale.

1) Estérification.

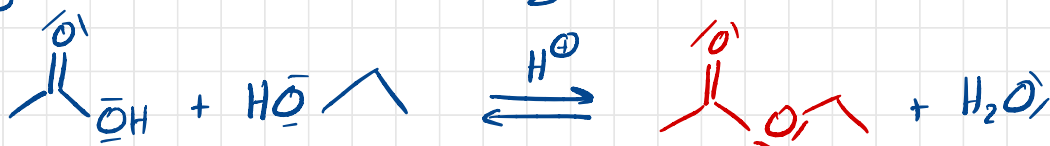
→ Ethanoate d'éthyle :



+ Utilisations :

- dissolvant pour vernis à l'huile.
- colles, peintures.
- parfums
- arômes (fraise)

Synthèse de l'éthanoate d'éthyle :



Acide
éthanoïque

Ethanol

Ethanoate
d'éthyle

Eau

En général :

Acide carbo + Alcool $\xrightarrow{\text{H}^+}$ Ester + Eau

H^+ : catalyseur. (notion déjà vue en 1^{ère} SPCL).

2) Mise en œuvre expérimentale.

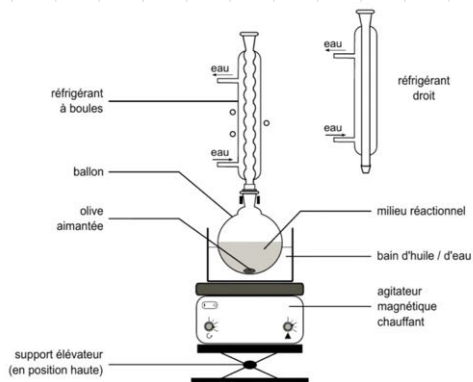


FIGURE 1 – Dispositif expérimental. Extrait de [5].

Peut s'adapter avec un Dean-Stark si nécessaire.

* Protocole : ref [3], p. 82, si c'est pour mettre en avant le rôle du catalyseur, le faire 2x, 1^{er} on met l'acide sulfurique d'un seul pour pouvoir comparer.
(laisser la synthèse se faire une 30aine de mins.)

* Remarques :
→ utiliser de l'acide éthanoïque / acétique glacial + de l'éthanol absolu.
→ faire le dosage dans un bain d'eau glacée pour capter la cinétique de la réaction.

3) Analyse des résultats

Résultats Proxime : titrage de 5mL du milieu réactionnel avec de la soude à 1N.

(On titre l'acide acétique qui n'a pas réagi).

⚠ Ne pas oublier de prendre en compte l'acide sulfurique (il faut réaliser un dosage de la solution d'a.sulf pour connaître avec précision la qdm de H^+ qu'on a ajouté).

⇒ Avec catalyseur : $V_{eq} \approx 18,0 \pm 0,2 \text{ mL}$.
Sans " " : $V_{eq} \approx 45 \text{ mL}$.
Plus d'1 barquette !!!

OK logique, il y a bcp plus d'acide acétique donc la réaction sans catalyseur.

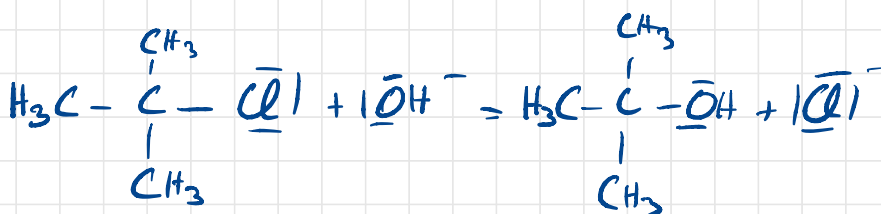
Transition : On a pu voir, à travers un exemple la réaction d'oxydation et on a pu quantifier l'influence du catalyseur.
Comment cela s'explique-t-il microscopiquement?

II) Approche microscopique : mécanisme réactionnel.

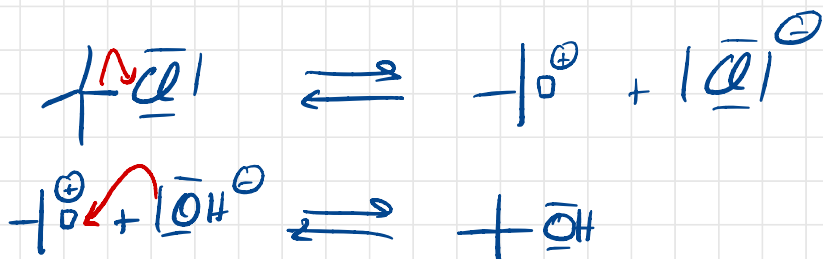
1) Etapes élémentaires, flèches courbes.

- ↳ On introduit la notion d'étape élémentaire en expliquant qu'une très grande partie des réactions chimiques ne se font pas en une seule étape : l'équation de réaction est juste un bilan macro.
- ↳ 5 types de réactions (addition, élimination, substitution, A-P, rédox) (sur slides)
- ↳ On réutilise les notions de flèche courbe, d'électrophile, de nucléophile vues en première pour expliquer ce qu'est un mécanisme réactionnel.

Exemple:



se décompose en :



2) Intermédiaire réactionnel, catalyseur.

Def I.R : Espèce d'abord formée puis consommée entre 2 actes élémentaires.

Def cat : Espèce d'abord consommée puis régénérée, elle n'intervient pas dans l'équation bilan. Elle permet d'accélérer la vitesse de réaction.

Expérience qualitative : réaction entre H_2O_2 et $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ (ion tartrate)

cf : [4] p120, [2] p28

video : <https://youtu.be/4ZzK0GbxQko>, "Catalyse et régénération du catalyseur" en YT.

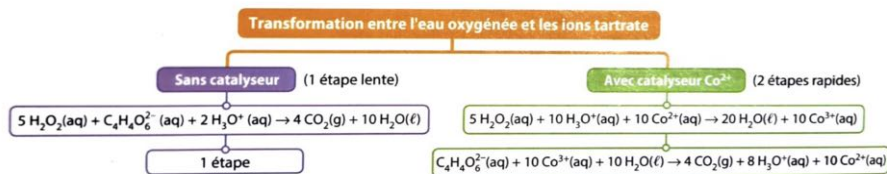


FIGURE 3 – Équations bilans de la réaction entre l'eau oxygénée et les ions tartrates. Extrait de [4] p120.

3) Retour sur l'estérification.

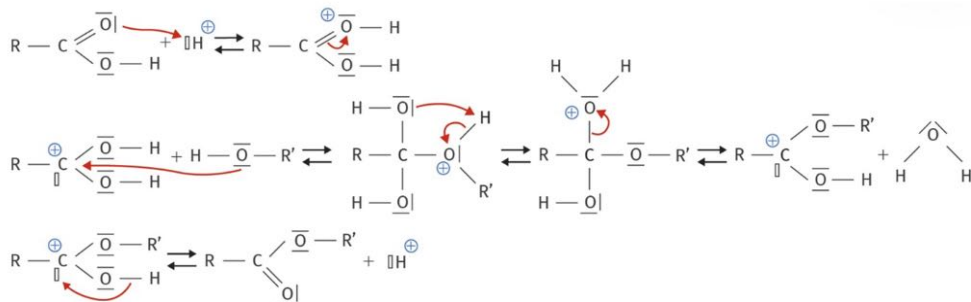


FIGURE 6 – Mécanisme réactionnel de l'estérification. Extrait du livre scolaire.

→ Identifier le catalyseur, les intermédiaires réactionnels.

→ Expliquer le rôle de H^+ dans la réaction.

• Autre une possible :

→ Si l'élément impaire est : "Mettre en œuvre un protocole pour différencier 2 diastéréo..." (cf BO).

⇒ Il faut avec la leçon sur le côté géométrie des molécules et explication par le mécanisme réactionnel.

Mécanismes réactionnels	
Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes.	- 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.
Carbocation, carbanion.	- Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR.
Stereochimie, mélange racémique.	- Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.
Loi de Biot, excès énantiomérique.	- Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange.
Mésomérie.	- Identifier les formes mésomères de molécules ou d'ions simples en exploitant des schémas de Lewis fournis.
Intermédiaires réactionnels.	- 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.
Catalyseur.	- Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme.
Capacité expérimentale :	
- Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.	

Idees de manip :

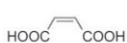
→ Acide fumarique vs maléique : 1 cara chimique (calcul de K_a / dosage) et 1 cara physique (bande Koffler).

Ref: Belin, T. ^{le} S, Chimie (Programme 1012)
p. 107.

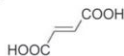
→ Utiliser des maquettes pour montrer la géométrie des molécules en 3D.

Acide fumarique et maléique (***)

L'acide fumarique $\text{FH}_2(\text{aq})$ ($pK_{F_{a1}}, pK_{F_{a2}}$) et l'acide maléique $\text{MH}_2(\text{aq})$ ($pK_{M_{a1}}, pK_{M_{a2}}$) sont deux diacides diastéréoisomères. Deux solutions contenant respectivement l'acide fumarique FH_2 (aq)



Acide maléique



Acide fumarique

de concentration c_F et l'acide maléique MH_2 (aq) de concentration c_M ont été titrés par la soude à la concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour les deux titrages, le volume de la prise d'essai était $V_0 = 20,00 \text{ mL}$. Les deux courbes suivantes ont été obtenues mais malheureusement, elles ont été mélangées. Déterminer dans l'ordre de votre choix, c_F , c_M et tous les pK_a .

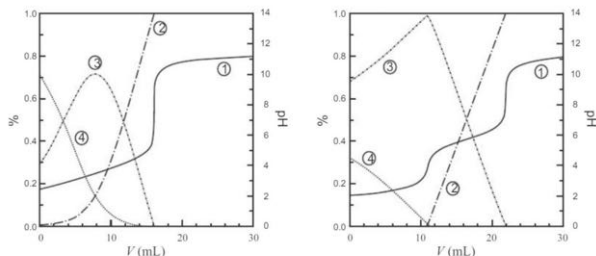


FIGURE 3 – Titrage pH-métrique des acides fumarique et maléique et courbes de distribution.

10 sur 17

Exercice 5

On peut commencer par identifier les courbes :

(1) pH; (2) $\text{A}^{2-}_{(\text{aq})}$; (3) $\text{AH}^{-}_{(\text{aq})}$; (4) $\text{AH}_{2(\text{aq})}$.

L'ampholyte $\text{MH}^{-}_{(\text{aq})}$ présente une liaison hydrogène intramoléculaire qui le stabilise et rend $\text{MH}_{2(\text{aq})}$ acide plus fort que $\text{FH}_{2(\text{aq})}$.

Les deux pK_a de $\text{MH}_{2(\text{aq})}$ sont éloignés. Les deux pK_a de $\text{FH}_{2(\text{aq})}$ sont rapprochés. Le graphe de gauche correspond à l'acide fumarique et le graphe de droite correspond à l'acide maléique.

Trois pK_a sont trouvés aux intersections des courbes de distribution.

$$pK_a(\text{FH}_{2(\text{aq})}/\text{FH}^{-}_{(\text{aq})}) = 3,0$$

$$pK_a(\text{FH}^{-}_{(\text{aq})}/\text{F}^{2-}_{(\text{aq})}) = 4,2$$

$$pK_a(\text{MH}^{-}_{(\text{aq})}/\text{M}^{2-}_{(\text{aq})}) = 5,8$$

La relation d'Henderson permet de trouver le dernier :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{\% \text{MH}^{-}_{(\text{aq})}}{\% \text{MH}_{2(\text{aq})}}$$

$$pK_a(\text{MH}_{2(\text{aq})}/\text{MH}^{-}_{(\text{aq})}) = 1,7$$

On n'observe qu'un seul saut de pH pour le titrage de l'acide fumarique puisque les pK_a sont proches.

$$c_F = \frac{cV_{\text{eq}2F}}{2V_0} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

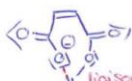
On observe deux sauts de pH pour le titrage de l'acide maléique puisque les pK_a sont éloignés.

$$c_M = \frac{cV_{\text{eq}1M}}{V_0} = \frac{cV_{\text{eq}2M}}{2V_0} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comparaison des pK_a s des couples $\text{FH}^{-}/\text{F}^{2-}$ et $\text{MH}^{-}/\text{M}^{2-}$.
 MH^{-} est plus stable que FH^{-} (car liaison intramoléculaire)
 donc M^{2-} capte plus facilement un proton que F^{2-} .
 Donc M^{2-} est plus basique que F^{2-} soit $pK_a(\text{MH}^{-}/\text{M}^{2-}) > pK_a(\text{FH}^{-}/\text{F}^{2-})$.

TD chimie des solutions, ENS Lyon.
 Narine Labre.
 (Préparation à l'agrégation 2021-2022).

MH^{-}



liaison H

La forme basique du couple $\text{MH}^{-}/\text{M}^{2-}$ est stabilisée par formation d'une liaison H intra donc l'acide est d'autant plus fort et $pK_a(\text{MH}^{-}/\text{M}^{2-}) < pK_a(\text{FH}^{-}/\text{F}^{2-})$

par exemple, à $V=0$ $\text{pH} = 2$
 $pK_a = \text{pH} - \log \left(\frac{\% \text{MH}^{-}}{\% \text{MH}_2} \right) = 2$
 $- \log \left(\frac{0,68}{0,35} \right)$
 $pK_a = 1,7$