

LC09 - SYNTHÈSE CHIMIQUE : ASPECT MACROSCOPIQUE ET MÉCANISME RÉACTIONNEL

09 Février 2021

Valentin Dorel & Antoine Chauchat

Niveau : Lycée (filière STL SPCL)

Fonctions chimiques, groupes caractéristiques. Nomenclature. Estérification, oxydation d'un alcool, réduction d'une cétone. Hydrolyse, saponification. Montage de Dean-Stark. CCM.	<ul style="list-style-type: none">- 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'une 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 : <ul style="list-style-type: none">- 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.	Structure et propriétés Formule topologique. Familles fonctionnelles : esters, amines, amides et halogénoalcane. Squelettes carbonés insaturés, cycliques. Isomérisation de constitution. Polymères.	Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée. Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée. Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule. Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.
Mécanismes réactionnels Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes. Carbocation, carbanion. Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique. Mésoisomérisation. Intermédiaires réactionnels. Catalyseur.		Stratégie de synthèse multi-étapes Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. Protection / déprotection.	Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination. Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions. Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.
		Modélisation microscopique Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.	À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

Terminale STL

Terminale Générale

Bibliographie

- *Chimie expérimentale 2*, Barbe → test de Lucas p.56
- *Chimie organique expérimentale*, Blanchard-Desce → bromation du stilbène p.87
- *Chimie organique expérimentale*, Blanchard-Desce → réaction d'échange d'halogène p.165

Pré-requis

- Équations bilans
- Géométrie VSEPR
- Formalisme de Lewis et règle de l'octet
- Nuage électronique
- Cinétique chimique
- Nomenclature

Expériences

- ☞ Test de Lucas
- ☞ Réaction de substitution d'halogène
- ☞ Bromation du stilbène

Table des matières


1	Échelle macroscopique	3
1.1	Équation bilan	3
1.2	Cinq catégories de réactions	3
2	L'échelle micro - des outils pour interpréter	4
2.1	Électronégativité	4
2.2	Électrophile et nucléophile	5
2.3	Mécanismes réactionnels	5
3	Lien entre les échelles macro et micro	6
3.1	Mécanisme et équation bilan	7
3.2	Effet d'un catalyseur	7
3.3	Retour sur le test de Lucas	7
4	Questions et commentaires	8
4.1	Questions	8
4.2	Commentaires :	10


Introduction

Jusqu'ici en chimie nous avons surtout étudié l'aspect macroscopique des transformations chimiques. Nous avons introduit et souvent utilisé les équations bilans qui traduisent un changement macroscopique du système. Ces outils sont pratiques d'utilisation mais ils ne peuvent tout expliquer. En effet on a parfois besoin d'aller voir ce qui se passe réellement au niveau microscopique pour comprendre le résultat d'une expérience. C'est-ce-que l'on va illustrer tout de suite.

Toutes les manips de cette leçon se font sous la hotte, avec gants et lunettes !


Test de Lucas, identification de la classe d'un alcool

 La chimie expérimentale

 3 minutes

On prends deux tubes à essai que l'on remplit de ZnCl_2 et d'acide chlorhydrique. Dans le premier on met du butan-1-ol (alcool primaire) dans le second du 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire). Un précipité blanc se forme dans le second tube, rien de visible ne se passe dans le premier.

On voit ici que deux composé apparemment similaires (même formule brute, même fonction chimique) réagissent différemment à cause de leur structure. On a une observation macroscopique qui dépend de la réalité microscopique.

 On va donc essayer dans cette leçon de faire le lien entre ces deux échelles et à l'aide de modélisations microscopiques d'interpréter et de prévoir des comportements macroscopiques.

On va notamment répondre à deux questions concernant notre expérience introductive :

Problématiques :

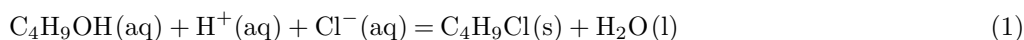
- La réaction qui s'est produite est elle faisable en une seule étape ?
- Pourquoi l'alcool tertiaire a réagi et pas le primaire ?

1 Échelle macroscopique

On va tout d'abord donner une définition de l'échelle macroscopique en synthèse organique. **Définition :** L'échelle macroscopique correspond à un nombre d'entités chimiques de l'ordre de la mole. C'est à cette échelle que s'écrivent les équations bilans.

1.1 Équation bilan

On va donc revenir sur les équations bilans que vous connaissez déjà bien. Elles permettent d'exprimer un changement macroscopique du système chimique. Prenons l'exemple de la réaction ayant lieu lors du test de Lucas :



Ces équations traduisent la conservation de la matière. On rappelle qu'elles sont valables à l'échelle de la mole. Enfin les états indiqués font référence aux états macroscopiques de la matière. Ces équations sont donc bien le formalisme macroscopique d'une réaction chimique.

1.2 Cinq catégories de réactions

Avec le formalisme des équations bilans on peut distinguer cinq grandes classes de réactions :

- Substitution : c'est une réaction au cours de laquelle un atome ou groupe dans une entité moléculaire est remplacé par un autre atome ou groupe. La réaction (1) présentée précédemment en est un exemple. En voilà un autre :

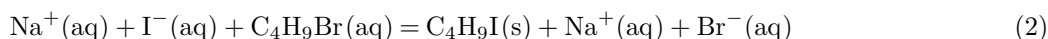




Illustration d'une substitution nucléophile sur un halogénoalcane

 Chimie organique expérimentale


 3 minutes


On prends deux tubes à essai que l'on remplit de de solution d'iodure de sodium. Dans le premier on met du 1-bromobutane (halogénoalcane primaire) dans le second du bromure de tertiobutyle (halogénoalcane tertiaire). Le premier tube se trouble rapidement, le second commence au bout d'une heure.

- Addition : c'est une réaction entre deux réactifs ou plus résultant en un produit comprenant tous les atomes de tous les composants. Exemple :



Illustration d'une réaction d'addition : bromation du stylobène.

 Chimie organique expérimentale

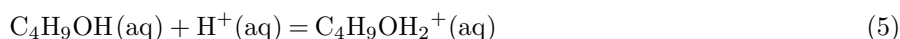
 3 minutes

En préparation on dissous du stylobène dans de l'acide éthanoïque en chaffant sous agitation. Devant le jury on rajoute du tribromure de pyridinium : un précipité blanc se forme, résultat de la bromation du stylobène.

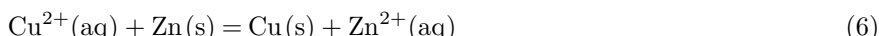
- Élimination : C'est la réaction inverse d'une addition. Deux groupes ou atomes se détachent d'une molécule. Exemple :




- Acide / base : Réactions mettant en jeu des échanges de protons H^+ . Exemple :



- Oxydoréduction : Réactions mettant en jeu un transfert d'électrons entre différentes espèces. Exemple :



 Maintenant que nous avons classé les réactions macroscopiquement nous allons voir comment la connaissance microscopique du système nous aide à prédire les réactions possibles.

2 L'échelle micro - des outils pour interpréter

2.1 Électronégativité

Définition : l'électronégativité est la capacité d'un atome à attirer les électrons. Globalement l'électronégativité d'un atome augmente de gauche à droite et de bas en haut dans le tableau périodique.

Ainsi dans une molécule A-B si l'atome A est plus électronégatif que le B, les électrons mis en jeu dans la liaison seront plus proches en moyenne de A que de B. On dit alors que la liaison est **polarisée**. Voici plusieurs exemples :

- La molécule H-Cl : le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène, les électrons sont donc déplacés vers le chlore.
- La molécule d'eau H_2O . Chaque liaison O-H est polarisée, les électrons sont déplacés vers l'oxygène.

On introduit alors la notion de **charge partielle** : dans une liaison polarisée, l'atome le plus électronégatif acquiert une charge partielle δ^- tandis que l'autre acquiert la charge partielle δ^+ . Dans l'exemple de la molécule d'eau, chaque hydrogène porte donc une charge partielle δ^+ et l'atome d'oxygène porte la charge partielle $2\delta^-$. En effet il faut respecter la charge totale de la molécule ! Ici la somme des charges partielles doit donc être nulle.

Connaissant l'interaction électrostatique, on peut déjà faire quelques interprétation à l'aide de ces concepts de charge partielle. Ainsi on s'attend à ce que les sites chargés partiellement - soient attirés par les sites chargés partiellement + et inversement. Dans la réaction (2), l'atome d'iode a une charge partielle négative tandis que le carbone lié au brome a une charge partielle positive. On comprends ainsi que ces deux atomes aient été attirés.

À l'aide de ces notions de charge partielle on va pouvoir dégager les concepts clefs qui permettront l'écriture de mécanismes : les sites électrophiles et nucléophiles.

2.2 Électrophile et nucléophile

Avec la notion de charge partielle, on a donné l'intuition que les sites chargés négativement sont attirés par les sites chargés positivement. On va éclaircir et donner une définition plus claire de ces concepts.

Dans une réaction chimique, des liaisons se cassent et d'autres se forment. Une liaison chimique est la mise en commun d'un doublet d'électrons. Ainsi, **une réaction chimique peut s'interpréter comme le mouvement de plusieurs doublets d'électrons.**

Une liaison se forme entre deux sites réactionnels qu'on va pouvoir classer en deux catégories.

- **Le nucléophile** (ou **site donneur**) : lors de la formation de la liaison, le nucléophile est le site qui donne le doublet d'électrons.
- **L'électrophile** (ou **site accepteur**) : lors de la formation de la liaison, il accepte le doublet d'électrons.

Un nucléophile sera généralement chargé (ou partiellement chargé) négativement (présence de beaucoup d'électrons) et inversement l'électrophile sera chargé (partiellement) positivement (déficit d'électrons).

Un nucléophile a donc besoin d'une paire d'électron disponible : il aura donc souvent un ou plusieurs doublet non liant ou sera lié par une liaison multiple (un des doublets formant une double liaison peut être engagé pour former une nouvelle liaison).

À l'inverse un électrophile doit pouvoir accepter une paire d'électrons. On va introduire ici la notion de lacune électronique. La notion n'est pas explicitement exigible mais se retrouve dans plusieurs sujets du bac.

Définition : Une lacune électronique traduit l'absence d'une paire d'électrons pour que l'atome atteigne la règle de l'octet. Elle est représentée par un rectangle vide.

Revenons sur quelques réactions vues au début et déterminons les sites nucléophiles et électrophiles :

- Dans la réaction (2) c'est donc l'iode le nucléophile et le carbone lié au brome l'électrophile.
- Dans la réaction (5) l'oxygène est le nucléophile et l'hydrogène (qui possède une lacune) est l'électrophile.

On peut maintenant commencer à prévoir microscopiquement les réactions possibles et leur déroulement : c'est le principe des mécanismes réactionnels.

2.3 Mécanismes réactionnels

Le mécanisme réactionnel est la formalisation et l'application de tous les concepts que l'on vient d'introduire.

Projeter la définition et écrire les mots importants. **Définition :** un mécanisme réactionnel est une description **hypothétique** d'une réaction chimique, présentant aussi fidèlement que possible les différentes étapes de rupture et de formations de liaisons. Il se décompose en plusieurs **étapes élémentaires** qui traduisent le mouvement concerté d'un ou plusieurs doublets d'électrons.

On va maintenant détailler les étapes permettant l'écriture d'un mécanisme réactionnel.

1. Identifier les différents sites nucléophiles et électrophiles des espèces chimiques présentes.
2. On représente par des **flèches courbes** les formations et ruptures de liaisons qui ont lieu. Il faut retenir plusieurs règles à propos de ces flèches : elles **partent toujours d'un doublet d'électrons** et elles **se terminent toujours sur l'atome qui accepte ce doublet**. Ainsi une flèche **part du site nucléophile** et va **vers le site électrophile**. On voit ici la logique de site donneur et de site accepteur.

Ces mécanismes sont des hypothèses qui s'appuient sur des données expérimentales.

Exemple d'un mécanisme de substitution :

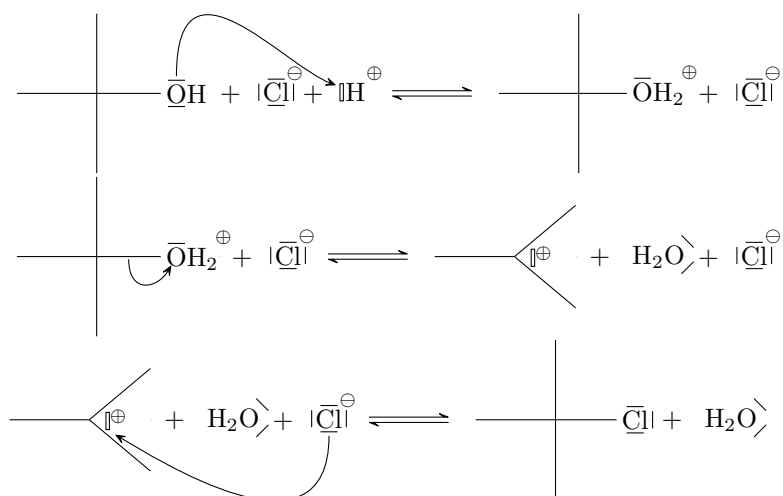


FIGURE 1 – Mécanisme réactionnel de la réaction se passant lors du test de Lucas.

Exemple d'un mécanisme d'élimination :

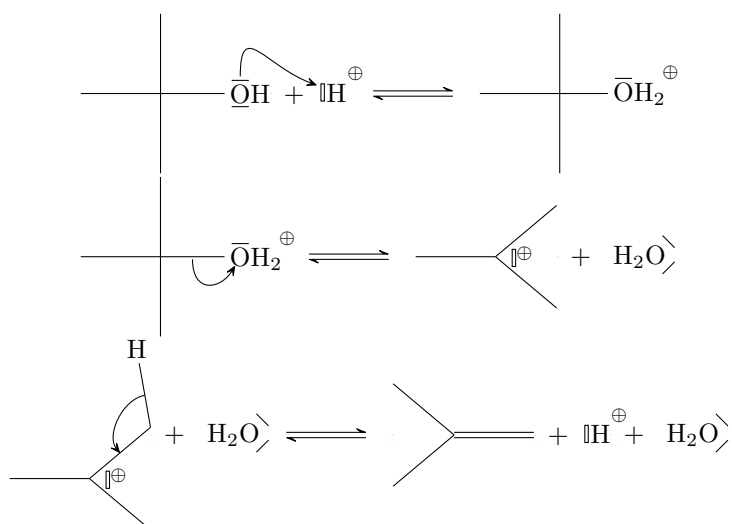


FIGURE 2 – Mécanisme réactionnel de la réaction d'élimination sur un alcool tertiaire.

Exemple d'un mécanisme de substitution :



FIGURE 3 – Mécanisme réactionnel de la réaction de substitution entre composés halogénés.

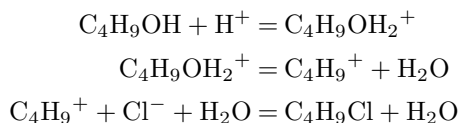
Maintenant qu'on a vu le formalisme microscopique expliquant des observations macroscopiques, on va expliciter le lien entre les deux approches.

3 Lien entre les échelles macro et micro

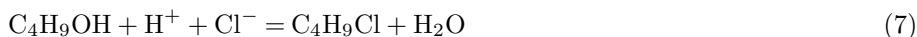
3.1 Mécanisme et équation bilan

En lisant un mécanisme réactionnel on doit pouvoir retrouver l'équation bilan de la réaction mise en jeu. En effet le mécanisme rend compte de cette équation bilan et du type de réaction, comme vu dans l'exemple de la substitution.

En faisant le bilan des espèces lors de chaque étape du mécanisme et en sommant ces bilans, on doit retrouver l'équation bilan de la réaction. Faisons le dans le cas du mécanisme en jeu dans le test de Lucas :



Bilan :



On retrouve bien l'équation bilan que l'on avait donné au début.

3.2 Effet d'un catalyseur

Définition : Un catalyseur est un composé qui améliore la cinétique d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans le bilan. Un catalyseur est consommé puis régénéré lors de la réaction chimique.

On peut voir que c'est le cas des ions H^+ dans le mécanisme d'élimination présenté !

On va reprendre le concept de profil réactionnel vu en cinétique et l'appliquer à ce mécanisme avec et sans catalyseur.

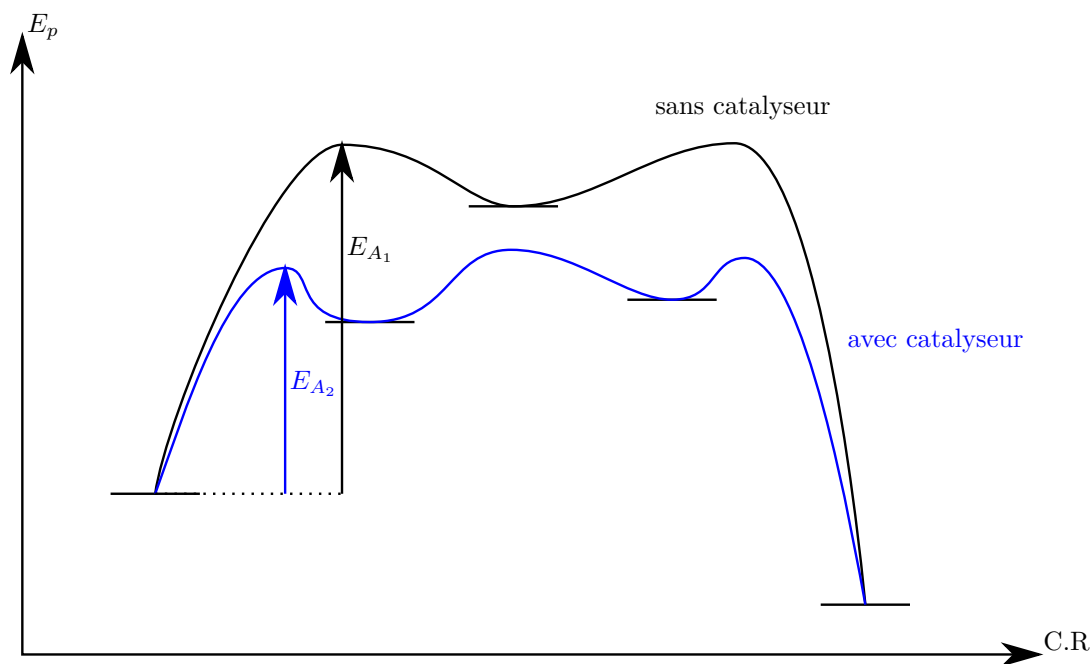


FIGURE 4 – Profil réactionnel lors de la réaction d'élimination avec et sans catalyseur.

Ainsi sans catalyseur l'énergie d'activation est plus grande, ainsi la réaction est beaucoup plus lente !

3.3 Retour sur le test de Lucas

On va réutiliser le concept de profil réactionnel pour expliquer le test de Lucas. En effet dans le cas de l'alcool primaire on doit passer par un carbocation primaire alors que dans le cas de l'alcool tertiaire, le carbocation est tertiaire. On donne la règle suivante : plus un carbocation est lié à d'autres atomes de carbone, plus il est stabilisé i.e. plus son énergie est faible.

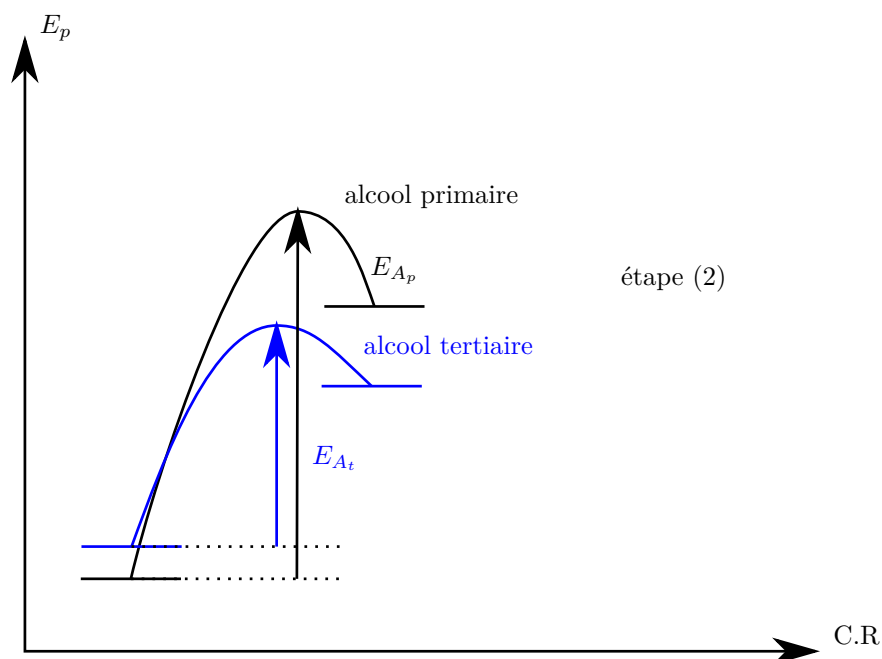


FIGURE 5 – Profil réactionnel de l'étape (2) de la réaction du test de Lucas dans le cas d'un alcool primaire ou d'un alcool tertiaire.

Le carbocation primaire étant peu stable, il est de haute énergie et ainsi sa formation est très (trop) lente et ainsi on n'observe jamais le produit de la réaction.

Conclusion

On a vu dans cette leçon la nécessité d'une approche microscopique pour interpréter les résultats macroscopique d'expériences. Il faut se souvenir des différentes classes de réaction qu'il faut savoir identifier. La notion et les règles régissant les mécanismes réactionnels sont à savoir.

Ces mécanismes que l'on a introduit se révèlent être l'outil de base de l'organicien. Ils permettent également de modéliser la cinétique des réactions et d'envisager des protocoles de synthèse.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

- Vous avez 5 minutes pour expliquer les choix pédagogiques.

Partir du macroscopique, introduire petit à petit les concepts micro en commençant par les acquis. Le micro sert à interpréter

- Est-ce-que vous pouvez expliquer la progressivité de la notion de synthèse au lycée en seconde/première/terminale STL ?

Pas vraiment.

- Vous vous êtes basés sur quel texte pour écrire les pré-requis ? Du coup nucléophile et électrophile c'est au programme en STL ? En tronc commun ?
- Cinétique ça veut dire quoi ? vous en avez besoin quand ?
- Est-ce-que le profil réactionnel était un pré-requis ?
- Du coup est-ce-que ça aurait pu être fait en terminale générale ?
- Pourquoi vous avez fait le choix de la synthèse organique ? Connaissez vous une synthèse inorganique phare, une grosse synthèse inorganique ?

Il y a le procédé Chlore-Soude, la synthèse de l'ammoniac, et de l'acide sulfurique.

- La notion d'électronégativité, c'est nouveau ?
- Pourquoi avoir fait le choix de l'avoir placé dans la leçon ?
- À quel autre moment de l'apprentissage au lycée l'électronégativité peut être importante (que ce soit en général ou en technologique) ?
- Est-ce-que c'est direct le lien électronégativité/oxred ? a quoi d'autre elle sert ?
- Questions sur le mécanisme du test de Lucas. À quoi ça sert de mettre du zinc alors qu'il n'apparaît pas dans le mécanisme ? On aurait pu mettre KCl ? C'est quoi le trouble blanc ? Est-ce-qu'il y a une raison de mettre l'alcool dans $ZnCl_2$ et pas l'inverse ?
- Quelle est l'utilité synthétique du test de Lucas ? Pourquoi l'utiliser comme fil rouge ?
- Est-ce-que c'est utilisé régulièrement dans un laboratoire ? Est-ce-que c'est un truc très classique ?
- Quelles différences observerions nous en RMN entre les deux alcools ?
- Peut-on interpréter toutes les synthèses organiques avec les notions d'électrophile/nucléophile ? si oui, un autre exemple. sinon, contre exemple
- Existe t il une autre définition d'électrophile ?
- Si on prend l'halogénoalcane tertiaire, Est-ce-que le chlore est nucléophile d'après vos définitions du cours ?
- Dans les critères il y avait charge partielle négative, bonne densité électronique et des doublets non liants, du coup le Cl ?
- Dans les faits ça ne l'est pas. Comment on l'explique à des élèves ?
Le modèle de Lewis c'est celui des liaisons covalentes. Un autre modèle post-bac pour répondre aux insuffisances de Lewis ? Qu'est-ce-qu'un nucléophile en terme orbitalaire ?
- Comment on compare deux nucléophiles au niveau orbitalaire ?
- Du coup on dit quoi à des élèves de Terminale qui nous demandent pourquoi on a pas (Cl) un bon nucléophile ?
- Dans les profils réactionnels : que représente la coordonnée réactionnelle ?
- Que peut on penser du fait de tracer les deux schémas, avec et sans catalyseur sur la même coordonnée réactionnelle ? Est-ce-que c'est pertinent ?
- Y'a des points particuliers sur le graphique, vocabulaire correspondant ?
- QVR : Un élève refuse de porter le masque, que faites vous ?

Il pose un problème commun et le risque augmente avec le temps passé sans masque. Je vais discuter avec l'équipe pédagogique pour essayer de trouver une solution. Les parents doivent penser la même chose du coup c'est pas évident. Exclure est radical qui me paraît exagérée. Si il est seul à ne pas vouloir mettre le masque je discute avec lui après un cours. Si ils sont plusieurs mieux vaut faire participer toute la classe. Qu'est-ce-que vous faites immédiatement ?

- Éléments de réponse : vous ne le laissez jamais rentrer sans masque parce que ça peut créer une émulation avec d'autres élèves et qu'en plus ça présente un danger pour toute la classe.

Cette question peut typiquement tomber à l'oral cette année.

C'est très bien de poser le problème et de montrer qu'on l'a identifié. On attend surtout une réponse directe, la réaction que l'on aurait dans l'instant, et ensuite les actions à long terme. *On se raccroche aux textes.* Du coup l'élève n'est pas admis en classe car il y a danger direct pour la classe. Accompagner au CPE, faire intervenir l'infirmière, pour expliquer l'importance des gestes barrières

Si l'élève fait exprès ? Ça va relever de la compétence du CPE. On ne refile pas tout de suite au CPE mais si c'est dans la continuité il faut voir avec le CPE et sortir l'artillerie lourde.

4.2 Commentaires :

- Je pense qu'elle n'est pas encore présentable dans l'état. En tout cas il ne faut jamais commencer une partie III à 36 minutes. Du coup comment faire pour tout faire rentrer ? J'aurais par exemple mis électronégativité en pré-requis
- Il faut savoir que la voie STL a 2 filières : biotechnologie qui font plein de TP de biotechnologie mais qui sont pas ultra forts en physique chimie et il y a les STL SPCL qui sont les très forts en physique chimie
- Il faut enlever le niveau terminale STL, ce que vous avez présenté est surtout du programme de 1ère STL.
- Le début, tu passes beaucoup de temps sur les différentes classes de réaction, pourquoi pas le mettre sur power-point.
- Ton message de conclusion est juste mais en décalage avec ce que tu avais présenté qui était pas assez centré sur la partie microscopique.
- Dans le H-prépa de chimie organique il y a un mécanisme du test où ils montrent que le zinc forme un complexe qui catalyse la réaction.
- Avoir un ex introductif plus ancré dans la synthèse par exemple la synthèse du paracétamol.
- Mettre bien l'accent sur la reconnaissance du nucléophile, électrophile, mécanisme et le lien avec les profils réactionnels.
- Pour les exemples de substitution, addition, élimination présenter les formules semi-développées plutôt que la formule brute, et mettre à profit ces classes de réaction lors des mécanismes.
- Trouver mieux et moins toxique pour l'addition, cette réaction fait un peu vieille et ne paraît pas envisageable devant des élèves de lycée.
- Au niveau des réponses c'était bien sur la fin
- La question sur le chlore il faut s'y attendre et pointer les insuffisances du modèle de Lewis
- Questions d'Étienne : Antoine a mis le contre ion dans ses mécanismes, vous en pensez quoi ? ça ne me choque pas
- Pourquoi ne pas ouvrir sur la stéréoisométrie
- Exemple de synthèse inorganique : procédé chlore-soude, électrolyse avec formation de Cl_2
- Bien faire comprendre que le mécanisme réactionnel est au service de l'observation macroscopique.
- Pour moi cette leçon c'est un aller retour permanent entre les deux échelle et ainsi ne pas faire un plan linéaire (macroscopique puis microscopique) est possible.
- Ton débit de parole est bon par contre les feuilles essaye de moins t'y raccrocher
- Il faut essayer de montrer qu'on connaît bien les définitions phares en ne regardant pas les feuilles lors de l'écriture.
- Il faut se souvenir qu'au moindre doute en QVR on se raccroche au texte : ici le protocole sanitaire, dans d'autres cas la charte de la laïcité par exemple. Il faut savoir que ces textes existent
- Concernant l'état du tert-butanol à température ambiante (solide) et les interactions à prendre en compte pour le justifier, il peut être intéressant de comparer deux composés similaires mais sans liaisons H, par exemple chlorure de tertibutyle et n-chlorobutane. Et ce faisant, vous verrez que l'ordre pour les températures de fusion et celui pour les températures d'ébullition s'inverse, ne donnant pas lieu à la même conclusion. Cela montre les limites d'un petit modèle un peu simpliste qui est celui proposé en prépa.