

LC09 – Du macro. au micro. en synthèses organiques

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : terminale STL spé

Extraits du programme

TS

Transformation en chimie organique Aspect macroscopique :

- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.
- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination.

Aspect microscopique :

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

TSTL spé SPCL

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses

Échelle d'électronégativité et polarité des liaisons.

Nucléophilie, électrophilie et réactivité.

Mécanismes réactionnels : – étapes d'un mécanisme ; – intermédiaires réactionnels ; – catalyseurs.

Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée. Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique. Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie). Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons. Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Écrire les formules de Lewis des entités chimiques en faisant apparaître les charges et les charges partielles. Prévoir les déplacements électroniques possibles des sites nucléophiles vers les sites électrophiles.

Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement de doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni. Repérer, dans une étape du mécanisme, les réactifs nucléophile et électrophile à l'aide des déplacements des doublets électroniques. Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base. Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme la modélisant au niveau microscopique. Identifier un catalyseur dans un mécanisme fourni. Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.

Profils réactionnels.

Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes

Bibliographie

- ✚ *Chimie exp 2*, JFLM → manip
- ✚ **Fiche Laura**, Laura → pour les mécanismes et les couleurs !
- ✚ **Site STL** → cours et notions à aborder
- ✚ *TermS*, Hachette → page 279, deux chapitres "macro" et "micro"
- ✚ **Belin**, Micromega → 2 livres de TermS
- ✚ **BUp 951** → définitions IUPAC de la substitution, addition, élimination.

Prérequis

- Groupes caractéristiques *Ils sont dans ce chapitre en TermS*
- Liaisons, charges électrostatiques, doublet d'électrons
- Tableau périodique
- Equation bilan
- Réactions acido-basiques
- Catalyse (? à vérifier)
- Types de réactions : addition, élimination, substitution (acide/base, oxydoréduction)

Expériences

- ☞ Test de Lucas
- ☞ Estérification de Fisher (JFLM2) ou synthèse de l'aspirine :)

Table des matières

1	L'échelle macroscopique - des observations expérimentales	4
1.1	Equation bilan	4
1.2	Insuffisance des équations bilans	6
2	L'échelle microscopique - des outils pour interpréter	7
2.1	Électronégativité et polarité	7
2.2	Sites électrophiles et nucléophiles	8
2.3	Mécanismes réactionnels	8
3	Liens entre macroscopique et microscopique	9
3.1	Lien entre mécanisme et équation bilan	9
3.2	Effet d'un catalyseur	9
3.3	Test de Lucas	10
3.4	Température de fusion	10
3.5	Profil réactionnel	10

A faire si on repasse dessus

Repasser la cohérence du plan, réfléchir où placer les manips, si change l'aspirine en estérification catalysée/non catalysée avec mesure des avancements, plus d'exemples, si on met des exemples "tube à essai" d'addition et élimination. Lire les manuels TS, réfléchir à la pédagogie, aux schémas et au mécanisme des réactions.

A faire

Culture

- Mercelin Berthelot
- Prix nobels estérification, chaînes carbonées...
- Voir où on met la synthèse (calcul du rendement). Dès le début ? au moment de l'équation bilan ou dans la partie 3 ? (équation bilan me paraît correct. Motivation pourquoi milieu acide, pourquoi un tel rendement, ...).
- **Faire un schéma du montage du test de Lucas, avec les concentrations et les réactifs**
- Connaître Yves Chauvin, chimiste lyonnais formé à CPE, Nobel en 2005 pour avoir élucidé le mécanisme de la métathèse (échange les groupes de deux C=C)

Préparation

Ressources : aspirine JFLM (dossier LC 01), test Lucas JFLM (capture), fiche Laura pour la présentation, Belin, Site STL

Préparation :

Plan : si on a le temps, parler d'un aspect expérimental de synthèse (caractérisation IR de l'aspirine, recristallisation...), ⚡ On pourrait parler du chauffage, effectué au niveau macroscopique, qui accélère la réaction au niveau microscopique, en augmentant le nombre de chocs efficaces, avec la loi d'Arrhenius...

Passage : être super pédagogique sur la rédaction des mécanismes et les interprétation/observations du test de Lucas.

Questions : tout sur SN1, SN2 (cf. ma fiche), Loi d'Arrhénius, d'Eyring, nomenclature, préciser les notions cinétiques sous-entendues dans la présentation : étape cinétiquement déterminante, profil réactionnel, postulat de Hammond. Quel type de catalyse est en jeu dans le test de Lucas (catalyse électrophile) ?

Introduction

Aspect macroscopique - équation bilan Au niveau macroscopique, le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques. Cependant, ces équations de réaction prennent un point de vue global et comptable. Elles décrivent les réactifs présents initialement et les produits obtenus à la fin de la réaction, mais elles ne permettent pas de rendre compte de l'interaction entre les réactifs à l'échelle microscopique. Or, pour contrôler les réactions et mettre en œuvre de nouvelles synthèses, il est primordial que le chimiste puisse décrire le déroulement d'une transformation chimique. A partir d'une analyse macroscopique, nous allons étudier les aspects microscopiques.

Définitions : échelle macroscopique, microscopique L'échelle macroscopique est celle du bécher et de la mole **ODG**: 0.1 m, échelle de la mole : 10^{23} molécules dans une mole et 55 moles d'eau dans un litre. Dans le monde macroscopique, on parle d'espèce chimique, d'équation bilan, de cinétique, de propriétés physiques (température de fusion, spectroscopie...). L'échelle microscopique est celle l'échelle de la molécule **ODG**: 10^{-9} m, quelques molécules. *Le nom est trompeur, ce n'est pas l'échelle du micron. Dans le monde microscopique, on parle de mécanisme, intermédiaires réactionnels, états de transitions, coordonnées de réaction, énergie potentielle.*

Objectif L'objectif est d'aborder les réactions chimiques sous les deux angles : macroscopique et microscopique et faire le lien entre les deux mondes à l'aide du mécanisme, qui est une notion qu'on va introduire.

1 L'échelle macroscopique - des observations expérimentales

Note : dans le programme de TermS ils en profitent pour parler des groupes caractéristiques, et d'expliquer qu'on veut changer les fonctions. Dans Hachette, il y a toute une page sur la modification du squelette carbonné. J'aimerais bien faire ça mais du coup pas le prog de STL et donc pas de mécanisme réactionnel ? A voir.

1.1 Equation bilan

Synthèse chimique Pour obtenir une espèce chimique complexe, le chimiste part d'espèces simples ou disponibles dans le commerce. Il choisit la nature et l'ordre des transformations pour réaliser les modifications qu'il envisage tout en intégrant des critères de coûts et de sécurité .

Présentation de l'aspirine Afin d'étudier les différents aspects d'une réactions chimiques, et notamment le passage des aspects macroscopiques au microscopiques, nous allons nous appuyer sur une synthèse organique, celle du principe actif de l'aspirine. Avec une consommation mondiale annuelle de 40 000 tonnes, c'est l'un des médicaments les plus préparés au monde. Ses propriétés antiinflammatoires, antalgiques (*antidouleur*) et antipyrétique (*fièvre*) sont dues à son principe actif : l'acide acétylsalicylique. *On projette ou on dessine la formule. C'est un dérivé de la salicyline présent dans la saule. Aujourd'hui, on le produit à partir du phénol issu de la pétrochimie.*

Bonus : formulation de l'aspirine L'aspirine est parfois mal supportée par l'estomac du fait de son acidité (ulcère). Les laboratoires pharmaceutiques ont donc transformé l'aspirine en sa base conjuguée (l'ion acétylsalicylate) à l'aide d'une solution tampon, mieux supportée par l'estomac (par exemple, Aspégic). Cette forme offre aussi l'avantage d'être plus facile à dissoudre dans l'eau (forme buvable). Une autre formulation usuelle est le comprimé d'aspirine effervescent, constitué essentiellement d'acide acétylsalicylique, d'acide citrique et d'hydrogénocarbonate de sodium. Lors de l'introduction du comprimé dans un verre d'eau, l'effervescence résulte de la formation de dioxyde de carbone CO_2 provenant de l'acidification par l'acide citrique, des ions HCO_3^- . Ce mélange d'acides et de bases constitue une solution tampon qui fixe le pH de l'eau du verre à une valeur légèrement inférieure à 7. Le principe actif du médicament est alors en solution sous forme d'acétylsalicylate, et l'on retrouve les mêmes avantages que ceux décrits pour l'Aspégic. L'aspirine est un anticoagulant important i.e. il fluidifie le sang : elle ne doit pas être absorbée par des personnes souffrant d'hémophilie. On peut lui préférer le paracétamol.

Réaction étudiée Étant donné l'ampleur de sa consommation, il est important pour les industriels de contrôler les réactions mises en jeu. Nous allons étudier la dernière étape de la synthèse qui consiste à former un ester à partir d'une fonction alcool. *On écrit le réactif et le produit, en prenant assez d'espace pour ajouter l'anhydride et l'acide éthanoïque après.*

Modification de groupe caractéristiques $\nrightarrow$ Hachette et Belin. Le chimiste vise une modification de groupe caractéristique lorsqu'il choisit une transformation chimique permettant d'ajouter, d'enlever ou de remplacer un groupe caractéristique d'une entité chimique, sans modification de sa chaîne carbonée. Dans la synthèse de l'aspirine par

exemple, on transforme la fonction alcool de l'acide salicylique en fonction ester. [Entourer les fonctions sur les molécules.](#)

Equation bilan de l'estérification [Ecrire le bilan au tableau, avec le catalyseur](#) [JFLM 2 chap 5](#). C'est une estérification (*acétylation du phénol*). L'anhydride joue le rôle de solvant et réactif. Son intérêt est sa grande réactivité, accrue par le catalyseur acide. De plus, il assèche le milieu réactionnel en réagissant avec d'éventuelles traces d'eau. La catalyse est effectuée par l'acide sulfurique. *On aurait pu utiliser de l'APTS ($pK_A = -6.5$), qui est plus soluble en phase organique, plus couteux et plus dangereux. Contrairement à l'acide sulfurique ($pK_A = -3$), il ne présente pas de caractère oxydant et peut avantageusement le remplacer lorsque la solubilité en phase organique est recherchée. De plus, sa base conjuguée l'anion tosylate (TsO^-) n'est pas nucléophile ce qui limite les réactions secondaires.*

Equation bilan L'équation bilan est l'outil dont on se sert pour rendre compte, à l'échelle macroscopique, des transformations qui se déroulent à l'échelle microscopique.

Informations de l'équations bilan On a les informations suivantes : les états (s), (l), (g), (aq) correspondent à des propriétés macroscopiques de la matière et les nombres stoechiométriques dictent en quelles proportions introduire les réactifs dans le milieu, aux échelles de la mole. *Mais l'équation-bilan de rend pas compte du catalyseur ni des interactions entre molécules, c'est ce qu'on va montrer dans la partie suivante.*

Synthèse de l'acide acétylsalicylique

[JFLM 2](#).

Présentation Filtration sur Büchner du produit obtenu.

Bonus : Modification de chaînes Le chimiste vise une modification de chaîne lorsqu'il choisit une transformation permettant de modifier la chaîne carbonée d'une entité chimique. Les atomes de carbone peuvent être ajoutés à la chaîne carbonée par formation de liaisons C-C, ou bien enlevés par rupture de liaisons C-C. *voir le Hachette : craquage catalytique (longues chaînes sont coupées en petites chaînes), vapocraquage (vapeur d'eau, alcane donne alcènes), formation de liaison C-C (programme PC).*

À partir du XIX^e siècle, les chimistes organiciens ont développé un large éventail de réactions qui peuvent être classées selon le type de transformation que subit la molécule.

Bonus : catégories de réaction

Je pense qu'il vaut mieux sauter cette partie un peu rasoir et qui sert peu pour la suite.

[Site STL et Belin](#), définitions IUPAC. [On donne les définition du site STL](#), peu précises mais de niveau adapté à la leçon. [Avoir en tête les définitions IUPAC.](#), [BUP 951 sur les définitions](#)

Acide base Une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton(s) H^+ entre un acide et une base. *Mis en prérequis.*

Oxydoréduction C'est une réaction d'échange d'électrons entre un réducteur (donneur) et un oxydant (accepteur).

Réaction de substitution Une molécule subit une réaction de substitution si l'un de ses atomes ou groupe d'atomes, lié à un carbone par une liaison simple, est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes. [Exemple : réaction du test de Lucas, utilisé plus tard](#) *Pour l'IUPAC, une réaction de substitution est une réaction élémentaire, ou réaction par étapes, au cours de laquelle un atome ou un groupe d'une entité moléculaire est remplacée par un autre atome ou groupe. Ainsi, on ne peut pas avoir à partir de l'équation-bilan si c'est une substitution, qui est à distinguer des additions-éliminations.*

Réaction d'addition *Définition IUPAC.* Réaction chimique entre deux ou trois entités moléculaires conduisant à un seul produit réactionnel contenant tous les atomes de tous les réactifs, avec formation de deux liaisons chimiques et réduction globale de la multiplicité des liaisons dans au moins un des réactifs. [Exemple : site STL ou trouver plus pertinent](#)

Réaction d'élimination C'est la réaction inverse de l'addition. *C'est la définition IUPAC.* Au cours d'une réaction d'élimination, des atomes ou groupes d'atomes sont ôtés à la molécule étudiée sans que celle-ci ne gagne d'atomes. Exemple :  STL ou trouver plus pertinent.

1.2 Insuffisance des équations bilans

Insuffisance de l'équation bilan pour la catalyse La synthèse de l'aspirine est catalysée par l'acide sulfurique. Mais l'équation-bilan est la même que la transformation non catalysée, alors que le catalyseur est primordial pour avoir un bon rendement en un temps restreint.

Test de Lucas

 JFLM2 p56 (cf. capture), mais avec des quantités modifiées : 0.2g de chlorure de zinc (et non 4g) que l'on met dans un tube à essai refroidi dans de la glace.

Bonus : vue d'ensemble Le test de Lucas permet de déterminer la classe d'un alcool et met en jeu une substitution nucléophile monomoléculaire (S_N1). Il consiste à produire un chlorure d'alkyle qui se détecte par sa faible solubilité dans les milieux aqueux de fort pouvoir ionique. Plus la classe de l'alcool est élevée, plus la réaction est rapide. Il s'agit d'un test qui compare des vitesses de réaction.

Protocole Dans un tube à essais refroidi par un bain de glace, introduire 4g de chlorure de zinc et ajouter doucement 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (12mol.L^{-1}). Agiter jusqu'à la dissolution totale de ZnCl_2 . Ajouter un peu plus d'acide si tout le solide ne se dissout pas. Introduire dans ce réactif 0,1mL de l'alcool étudié. Si ce dernier est primaire ou secondaire, chauffer le tube à l'aide d'un bain-marie bouillant.

Présentation Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=4yPjkRLcauI> On prépare dans chaque tube à essai de l'acide chlorhydrique HCl dans lequel on dissout ZnCl_2 : c'est le réactif de Lucas. On introduit quelques gouttes de l'alcool à tester parmi : 2-méthylpropan-2-ol, le propan-2-ol et le propan-1-ol. et on observe la formation d'une espèce insoluble dans l'eau ou non. On fait un schéma pédagogique des tubes à essai et de leur contenu. On peut chauffer aussi chauffer pour l'alcool primaire et secondaire. Le trouble apparaît pour le secondaire mais pas le primaire. L'halogénoalcane, s'il est formé, est très peu soluble l'eau contenant déjà les ions introduits H^+ , Zn^{2+} et Cl^- crée un trouble

Observations On observe l'apparition d'un trouble à froid si l'alcool est tertiaire et à chaud s'il est secondaire. L'alcool primaire ne réagit pas. [Ecrire les observations au tableau, il faut être superpédagogique !](#)

Interprétation Le trouble est en fait l'apparition d'un halogénure d'alcane, insoluble dans l'eau. [On écrit les équations bilan sous les tubes à essai.](#) Selon la classe de l'alcool : primaire, secondaire, tertiaire, on observe la réaction ou pas, plus ou moins rapidement.

Lien macro-micro On voit apparaître un premier lien entre le macro : trouble et le micro : structure de l'alcool.

Bonus : mécanisme C'est une S_N1 donc carbocation donc marche mieux pour l'alcool tertiaire.

Bonus : rôle de H^+ Un ion H^+ se lie à l'oxygène de l'alcool pour former le bon groupe partant OH et accéder au carbocation.

Bonus : rôle de ZnCl_2 ZnCl_2 a de nombreux intérêts : il apporte le nucléophile de la réaction (Cl^- et un acide de Lewis formant une liaison avec l'oxygène de l'alcool (Zn^{2+}). De plus, son affinité pour l'eau évite l'hydrolyse de l'halogénoalcane formé. La réaction est catalysée par les ions Zn^{2+} (ZnCl_2 en solution), agissant comme un acide de Lewis. Ils se fixent, grâce à leurs orbitales vacantes, sur l'un des doublets libres de l'oxygène et ainsi facilitent la rupture de la liaison C-O. La forte concentration en ions H^+ , Zn^{2+} et Cl^- accélère la réaction. Elle diminue aussi la solubilité de l'halogénoalcane, dont l'apparition dans une nouvelle phase constitue le trouble indiquant que le test est positif.

Sécurité Le tert-butanol et le propan-2-ol sont à manipuler avec des gants et sous hotte en toute rigueur

Insuffisance de l'approche macroscopique : cinétique L'approche macroscopique ne suffit pas. L'équation bilan est la même mais pourtant on ne peut pas comprendre pourquoi une réaction est possible/pas possible ou plus rapide qu'une autre.

Tout cela montre qu'il y a des limites dans le formalisme du tableau d'avancement : cela reste uniquement un bilan et est impuissant à expliquer ce qui se passe ici.

On a donc à l'échelle macroscopique différents types de réaction, il faut alors chercher pourquoi tel ou tel réactif réagit comme cela. De plus, cette expérience nous montre que l'équation-bilan, outil nécessaire, n'est pas suffisante pour étudier un phénomène.

2 L'échelle microscopique - des outils pour interpréter

📍 Site STL + Hachette + micromegas + belin

2.1 Électronégativité et polarité

Partage non équitable des électrons de la liaison covalente On a vu qu'une liaison covalente est le résultat du partage de deux électrons. Ce partage est-il équitable ? Pas toujours. [Montrer l'image du nuage électronique déformé dans HCl par exemple](#)

Définition : électronégativité L'électronégativité χ est une grandeur sans dimension qui traduit la capacité que possède un atome à attirer vers lui les électrons participant à une liaison covalente. Plus l'électronégativité est grande, plus l'atome attire les électrons de la liaison.

Echelle d'électronégativité de Pauling Pour comparer l'électronégativité des différents atomes, on utilise généralement l'échelle de Pauling (PN 1964) présentée. [On montre un tableau](#). L'électronégativité de Pauling d'un atome est notée χ . C'est une grandeur sans dimension comprise entre 0,7 et 4. Plus l'électronégativité est élevée, plus l'atome considéré est électro-négatif. Elle augmente de la gauche vers la droite sur une ligne et du bas vers le haut dans une colonne. En effet, les éléments de la droite ont tendance à capter des électrons pour se rapprocher de la configuration électronique de gaz rare le plus proche. L'atome le plus électro-négatif est l'atome de fluor. L'électronégativité des gaz nobles n'est pas définie car ils ne forment pas de liaison covalente *sauf krypton et xénon*. L'électronégativité est comprise entre 0,7 pour le francium et 4,0 pour le fluor, atome le plus électro-négatif. .

Bonus : acidité des HX La force de l'acide augmente lorsqu'on descend la colonne des halogènes, alors que l'électronégativité diminue. Pourquoi HCl est un acide fort et HF est un acide faible ? L'anion est d'autant plus stabilisé que sa charge peut se répartir sur un grand volume. Cl est plus volumineux que F donc HCl est plus fort que HF.

Classification des liaisons

- Lorsque l'électronégativité des deux atomes est proche, par convention $\Delta\chi < 0,4$, la liaison n'est pas polarisée. Exemple : H₂, O₂, N₂, C-H. [On vérifie par le calcul que la liaison C-H n'est pas polarisée](#).
- Dans une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités suffisamment différentes ($0,4 < \Delta\chi < 1,7$ à 2), le doublet est délocalisé vers l'atome le plus électro-négatif. On dit que la liaison est polaire (ou polarisée). [On raisonne en concret sur HCl](#). L'atome A, le plus électro-négatif, attire davantage les électrons de la liaison vers lui que le second atome. Il porte une charge électrique partielle négative notée δ^- et sera noté $A^{\delta-}$. L'atome B, le moins électro-négatif, a perdu partiellement le doublet d'électrons et porte une charge électrique partielle positive δ^+ et sera noté $B^{\delta+}$. Les charges électriques partielles δ^- et δ^+ respectent la neutralité de la molécule et sont donc égales en valeur absolue. La formule de la molécule A-B s'écrit : $A^{\delta-} - B^{\delta+}$.
- Lorsque deux atomes ont des électronégativités très différentes ($\Delta\chi > 1,7$ à 2), le doublet d'électrons est complètement capté par l'atome le plus électro-négatif. Cet atome porte une charge négative. L'autre atome porte une charge positive. On dit alors que la liaison est ionique, et non plus covalente. Exemple : NaCl, qu'on a traité en partie I.

Polarisation d'une liaison, charges partielles, exemple de l'eau Dans le cas d'une liaison polarisée, le nuage d'électron se déplace par rapport aux noyaux. [Revenir sur O-H](#). La différence d'électronégativité entraîne une polarisation de la liaison covalente : le centre géométrique (ou barycentre) des charges positifs est différent du centre géométrique des charges négatives.

↓ La polarité fait apparaître des sites riches en électron et d'autres pauvres

2.2 Sites électrophiles et nucléophiles

⚡ micromégas, STL et Hachette pour les exemples.

Site nucléophile donneur d'un doublet d'électrons ⚡ Exemples de la fiche de Laura. On vient de voir que des sites peuvent être plus riches en électrons que d'autres. On les appelle sites donneurs d'un doublet d'électrons. On l'appelle aussi appelé site nucléophile puisqu'il tend à attirer les charges positives, dont font partie les noyaux. ⚡ Attention 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⁻ (pKa plus faible) mais un meilleur nucléophile (réagit plus vite car moins encombré).

Cas typiques de sites nucléophiles

1. un atome présentant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge négative partielle δ^- ou une charge négative entière $-$. Exemple : HO⁻, HCl Cl⁻,
2. une liaison multiple. Ex : éthène.
3. un atome portant un doublet non liant. Ex : alcool, amine

Site accepteur d'un doublet d'électrons Un site qui possède une déficience en électron est un site accepteur de doublets d'électrons ou encore électrophile.

Cas typiques de sites électrophiles Un site électrophile peut porter une charge partielle δ^+ ou une charge positive entière. On parle de site électrophile puisqu'il tend à attirer les charges négatives. Exemple : carbone fonctionnel d'un alcool.

Application : acide salicylique et anhydride éthanique On identifie quelques sites électrophiles et nucléophiles des deux molécules, notamment ceux qui interviennent dans la synthèse.

Formation de liaison covalente A l'échelle moléculaire, la formation d'une liaison covalente se modélise par le transfert d'un doublet d'électrons de valence. Ce transfert s'opère entre un site donneur (nucléophile) et un site accepteur (électrophile) de ce doublet. Exemple : dans le test de Lucas, Cl⁻ attaque sur le carbone qui a une charge δ^+ .

↓ On commence à comprendre comment interpréter microscopiquement les réactions macroscopiques, il faut encore le formaliser.

2.3 Mécanismes réactionnels

Définition : mécanisme réactionnel Un mécanisme réactionnel modélise le déroulement d'une transformation chimique à l'échelle moléculaire. Il décrit les étapes successives de rupture et de formation de liaisons au sein des molécules. Un mécanisme est une proposition microscopique d'une série d'étapes comme justification d'observations macroscopiques. C'est le lien entre microscopique et le macroscopique ! ⚡ Un mécanisme est un scénario hypothétique. On essaie de décrire les étapes statistiquement réalisées. On peut conforter ces hypothèses avec la chimie théorique ou en marquant des atomes ¹⁸O pour savoir dans quelle molécule elle finit. Cela a permis de justifier le mécanisme de l'estérification. NB : La transformation chimique est le changement du système chimique entre un état initial et un état final. Ce changement peut être modélisé par le chimiste par une ou plusieurs réactions chimiques.

Formalisme des flèches courbes Lors de chaque étape, la formation et/ou la rupture de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublets d'électrons. Ce déplacement est représenté par le modèle de la flèche courbe. Robert Robinson (PN 1947 alcaloïdes) est, en 1922, le premier à utiliser ce formalisme.

Lien avec site donneurs et accepteurs ⚡ Chaque étape représente le déplacement d'une seule formation ou rupture de liaison. Lors d'un mouvement de doublet d'électrons :

- le site donneur est la partie de l'entité qui fournit le doublet d'électrons ;
- le site accepteur est la partie de l'entité qui capte le doublet d'électrons.

Une flèche courbe représente le mouvement du doublet d'électrons : elle part du site donneur et pointe vers le site accepteur.

On fait attention au placement de la flèche : il part d'un doublet d'électron et arrive vers le site électrophile : un atome (et change sa charge) ou sur une liaison simple (et elle devient double). Entre les étapes, on utilise des flèches simples pour des réactions totales et des flèches doubles pour des réactions équilibrées.

Les atomes doivent vérifier les règles du duet et de l'octet, *sauf lacunes comme dans H^+ ou des carbocations*.

Application à la synthèse de l'acide acétylsalicylique  Fiche Laura pour la présentation. On met des couleurs, on peut faire quelques étapes au tableau, faire le reste sur transparent en écrivant chaque étape sur une ligne différente pour facilement faire la somme de toutes les étapes mécanistiques (concept micro) et ainsi d'obtenir l'équation-bilan (concept macro). En direct, on peut compléter les flèches. Le but est d'être très pédagogique.

Informations du mécanisme réactionnel  Site STL. Dans un mécanisme, on trouve : le nombre d'étapes de la réaction, les sites nucléophiles et électrophiles qui interagissent à chaque étape et qui sont reliés par une flèche courbe, les liaisons formées et rompues à chaque étape, la catégorie de réaction élémentaire qui a lieu à chaque étape (addition, substitution, élimination, réaction acide-base), la nature des intermédiaires réactionnels et le rôle de catalyseur de la réaction.

Bonus : intermédiaires réactionnels Les intermédiaires réactionnels qui sont formés lors d'une étape et consommés lors de l'étape suivante sont des espèces très instables et très réactives, il est donc difficile en général de les isoler.

3 Liens entre macroscopique et microscopique

3.1 Lien entre mécanisme et équation bilan

Lien entre mécanisme et équation bilan On fait la somme de toutes les étapes, on retrouve bien l'équation bilan du début.

L'équation bilan ne représente pas la réalité à l'échelle de la molécule : la réaction ne se fait pas toujours en une seule fois. C'est à l'échelle de la mole. Plusieurs étapes ont lieu entre temps.

Retour sur l'aspirine

Calcul du rendement.

On peut vérifier la pureté du produit (spectro, ccm). Lien macro ou micro. On avait une équation bilan, et on a décrit un mécanisme !

En vrai je sais pas où la mettre, au début ou maintenant  Spectre IR ?

 D'ailleurs, H^+ n'apparaît pas dans l'équation bilan, mais on voit qu'il joue un rôle important dans le mécanisme : il active de l'électrophilie de l'anhydride. On parle de catalyseur.

3.2 Effet d'un catalyseur

Rôle du catalyseur dans la synthèse de l'aspirine Au niveau macroscopique, un catalyseur accélère une réaction. S'il est consommé, il est aussi régénéré et n'apparaît pas dans l'équation-bilan.

Au niveau microscopique, il interagit avec l'un des réactifs et forme un intermédiaire réactionnel. Il peut dans certains cas exalter le caractère nucléophile ou électrophile d'un des sites de réactivité. [Revenir sur le mécanisme de la synthèse de l'aspirine et montrer pourquoi le catalyseur active l'électrophilie de l'anhydride.](#)

Intermédiaire réactionnel il y a aussi des molécules formées puis consommées, ce sont les intermédiaires réactionnels, qui sont des étapes de passage dans le mécanisme.



On va maintenant revenir sur la manipulation présentée en partie 1, le test de Lucas sur les alcools.

3.3 Test de Lucas

Lien macro-micro Revenons sur le test de Lucas et regardons comment interpréter les résultats macro avec un modèle micro : le mécanisme.

Mécanisme pour l'alcool tertiaire ↗ capture JFLM et fiche Laura.

Interprétation microscopique L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. L'intermédiaire carbocation est plus stabilisé lorsqu'il y a des électrons à proximités, qui peuvent être donnés par les liaisons C-C à proximité. Un carbocation tertiaire est donc plus stable que secondaire que primaire. On relie à la vitesse de réaction.

Bonus : illustration de la loi d'Arrhenius Regarder si l'alcool secondaire n'a pas réagit au bout de quelques minutes. Si oui, alors on peut sous entendre la loi d'Arrhenius : énergie d'activation plus élevée alors plus lent. S'il reste du temps, on peut aussi faire chauffer le secondaire et le primaire. Le secondaire normalement réagit, pas le primaire. Encore une fois, c'est Arrhenius.

3.4 Température de fusion

Température de fusion de l'aspirine synthétisé au banc Kofler

C'est parti.

Interprétation microscopique de la propriété macroscopique On compare avec la valeur du phénol qui est liquide à température ambiante : il y a dans l'aspirine des liaisons intermoléculaires qui stabilisent la forme solide (car les molécules sont plus proches en phase solide qu'en phase liquide en général). C'est la proticité (caractéristique micro) qui justifie la haute température de fusion de l'aspirine.

3.5 Profil réactionnel

Profil réactionnel Un profil réactionnel est une représentation schématisée de la variation de l'énergie d'un système chimique au cours d'une réaction, de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits). [Faire un schéma](#). L'ordonnée correspond à l'énergie potentielle E_p du système chimique. En abscisse, on représente une variable liée à la progression de la réaction, appelée coordonnée de réaction (CR) *En réalité, c'est l'abscisse curviligne le long du chemin de plus basse énergie/action dans l'espace multidimensionnel des coordonnées des paramètres géométrique de la réaction (longueurs de liaison, angles de liaison, distances entre atomes).*

Énergie d'activation, état de transition Pour passer de l'état initial à l'état final, le système doit franchir une barrière d'énergie appelée l'énergie d'activation E_a de la réaction. Au maximum d'énergie, lors du franchissement de la barrière, le système se trouve dans un état de transition. Plus l'énergie d'activation est élevée, plus la réaction est lente.

Intermédiaires réactionnels Les transformations chimiques décrites par un mécanisme comportant plusieurs étapes présentent un profil réactionnel plus complexe. Il possède autant de barrières d'énergie que d'étapes élémentaires [Faire un schéma](#). Chaque étape est donc caractérisée sur le profil réactionnel par une énergie d'activation et un état de transition qui lui sont propres. Les minima locaux d'énergie entre deux états de transition successifs correspondent aux niveaux d'énergie des intermédiaires réactionnels formés au cours de la réaction.

Effet d'un catalyseur [On dessine la forme du profil réactionnel](#) ↗ [Fiche Laura](#) Le catalyseur ne permet pas de changer le rendement. juste de l'atteindre plus vite. *En toute rigueur, le chemin réactionnel et donc la coordonnée réactionnel changent lorsqu'un catalyseur est introduit dans le système.* **Allure du profil réactionnel**

Interprétation du test de Lucas par la stabilité de l'intermédiaire réactionnel Le carbocation est moins stable s'il est moins substitué donc on en déduit l'allure des 3 profils réactionnels. A un composé moins stable correspond énergie d'activation plus grande, donc une réaction plus lente.

Etape cinétiquement déterminante Chaque étape élémentaire est caractérisée par sa vitesse/durée. L'étape la plus lente contrôle la vitesse globale de la réaction : c'est l'étape cinétiquement déterminante. Sur le profil réactionnel, elle possède l'énergie d'activation la plus élevée

Conclusion

Pour pouvoir interpréter et prévoir correctement les réactions de synthèse en chimie organique, il faut avoir recours à une modélisation du monde microscopique. Le mécanisme et le profil réactionnel sont alors des connaissances très utiles pour pouvoir mener à bien une synthèse. Cette connaissance est d'autant plus importante lorsqu'il y a compétition entre plusieurs réaction possibles pour pouvoir choisir les meilleures conditions opératoires. [peut être redire un petit mot sur l'aspirine?](#) Genre on est content on a compris, ça va sauver des vies

Ouverture : Finalement, cette connaissance permet de concevoir une chimie catalytique ou des voies de synthèse plus verte. [peut être rester dans le thème médicament, genre oulala on en consomme beaucoup, il est donc super important de s'intéresser à la chimie verte pour les médocs](#) Ou encore Modèle ionique présenté insuffisant (ex : reac radicalaire ou concertée), approche orbitale parfois nécessaire (ex : Diels Alder).

Bonus : découverte de la chiralité par Louis Pasteur Louis Pasteur est le premier à avoir mis en évidence la chiralité des molécules en 1848 en étudiant les propriétés optiques (observation des faces au microscope et pouvoir rotatoire) et cristallographiques de sels d'acide tartrique, qui cristallisent en conglomerat racémique et non en racémique vrai. Cependant, c'est lord Kelvin, physicien britannique, qui l'a définie en 1884. En examinant des cristaux de sels d'acide tartrique au microscope, Louis Pasteur observe que l'orientation des facettes n'est pas toujours la même. Il distingue deux types de cristaux, notés cristaux « gauches » et cristaux « droits » et remarque qu'ils sont chiraux, et images l'un de l'autre dans un miroir. Pasteur constate par ailleurs, en dissolvant séparément les deux types de cristaux dans l'eau, que les solutions obtenues n'ont pas le même pouvoir rotatoire (doc. 2). Pour expliquer ce phénomène, le scientifique émet alors une hypothèse : il postule l'existence de deux molécules d'acide tartriques différentes, composant respectivement les cristaux « gauche » et « droit », molécules elles-mêmes chirales et images l'une de l'autre dans un miroir. Pasteur fait ainsi le lien entre des observations macroscopiques et la structure de la matière à l'échelle microscopique.

Compléments/Questions

Passage

Plan

Manip. Becher basique à pH=12, ajout d'acide en présence d'indicateur coloré → changement de couleur. Changement de couleur : phénomène macroscopique. Que se passe-t-il au niveau microscopique ? Souvent en chimie, science expérimentale (mais pas que), on part souvent d'observations et on veut rationaliser microscopiquement. (pas de caricature ! chimie théorique)

I/Manifestation à l'échelle macroscopique. Définition de l'échelle macroscopique : échelle du bécher *ODG numérique à donner ?*. Echelle microscopique : échelle de la molécule (ou ensembles de molécules, liaisons entre atomes). 1) Observations et quantifications. Manifestations macroscopiques : couleurs (absorbance, (Beer-Lambert), refractométrie (lien avec Snell-Descartes), température et chaleur (dosage acide fort par base forte en TP). Médicaments énantiomères qui ont des effets opposés. Spectre IR qui renseigne sur la structure microscopique. Caractère macroscopique dû au grand nombre de molécules en solution $\sim N_A \sim 10^{23}$ *Température de fusion/changement état*

2) Equation bilan. Tableau d'avancement → modélisation macroscopique. Manip : le bécher se trouble. Il manque des informations microscopiques.

II) Origine microscopique des réactions. 1) Propriétés microscopiques. (i) Electronegativité : capacité d'un atome à attirer vers lui les électrons d'une liaison. Schéma avec nuage électronique déformé. *on peut parler de densité électronique au lycée ?* Tableau périodique en 3D qui montre l'échelle de Pauling. Commentaire sur l'évolution de Ξ dans le tableau périodique. *Interpréter avec la règle de l'octet.* (ii) Polarité : exemple de la molécule d'eau, schéma et dessin du moment dipolaire *donner un ordre de grandeur.* (iii) Nucléophile : attiré par des sites pauvres en électron. Exemple : amines, alcoolates (éthanolate), amine (base de lewis). Sites électrophiles : attirés par des sites riches en électron. Exemple : acide éthanoïque, bromoéthane.

2) Mécanisme réactionnel. Equation bilan (insister : bilan macroscopique) de la synthèse de l'acide acétylsalicylique. Froid pour pas que le solide se solubilise et passe à travers le filtre. Calcul de rendement.

III) Application du modèle microscopique. Montrer les étapes moléculaires microscopiques (mécanisme). Quand on somme on retrouve le bilan macroscopique. Informations supplémentaires du mécanisme microscopique qui indique la catalyse en milieu acide (favorise les déshydratations, exalte l'électrophilie). Interprétation du rôle d'un catalyseur avec le profil réactionnel (dessin). Mesure d'une température de fusion au banc Kofler ($\pm 2K$). Explication de l'ordre de grandeur température du fusion (comparé au benzène) avec l'argument des liaisons hydrogènes stabilisantes.

Ouverture. Le microscopique n'explique pas tout. Exemple de Diels-Alder. Il faut raisonner au niveau quantique. (mais ce n'est pas un problème d'échelle ou

Questions

- Comment est appelé HCl lorsqu'il est en solution ? (acide chlorhydrique) sous forme gaz dans un labo ? (chlorure d'hydrogène)
- 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.)
- Quel est la concentration de la soude ? A partir de quelle concentration de soude doit-on prendre des précautions ?
- Comment fonctionne un indicateur coloré universel ? Mélange d'indicateurs colorés, pleins de sauts de pH. Avec un diagramme de prédominance ? Quelle est la zone de virage d'un indicateur coloré, en pH en en pourcentage des espèces ? $pH = pK_A \pm 1$ ou 10 (lien entre 90% base/acide et pH).
- Notion de microscopique, critique de la notion ? Le micro est $10^{-6}m$ alors qu'une molécule c'est plus petit ! En parler dans la leçon.
- Acide fort, base forte, est-ce qu'il y a toujours un fort dégagement thermique ? Ca dépend de la concentration en espèces.
- Spectroscopie IR est macroscopique ? Il faut mettre une quantité macroscopique d'échantillon dans le spectro pour l'analyse.
- Beer-Lambert applicable dans l'infrarouge ?
- Application de la spectro IR en dehors de l'analyse en chimie organique ? Quantitatif ? Dosage par étalonnage IR.
- En quelle classe voit-on la spectro IR ? Terminale.

- Définition de nombre d'Avogadro ? N_A a une valeur fixée par convention. Jusqu'au 20 mai 2019, le nombre d'Avogadro (donc aussi la mole) est défini comme le nombre d'atomes de carbone dans 12g de carbone 12, le kilogramme étant lui-même défini comme la masse d'un étalon international se trouvant dans une mole de matière.
- Double flèche, signe égal ? Demi-flèche (équilibre, vitesse égale) et flèche (vitesses différentes, hors équilibre). Egal c'est une équation, selon IUPAC, on pourrait mettre égal partout.
- Réactif de Lucas ?
- Rôle des alcools en chimie ?
- Notation de l'avancement au lycée ? Avec ξ ? Avec x .
- Différentes échelles d'électronégativité ? Définition de l'électronégativité. Mulliken. Alfred et R.Ochrow.
- Epoque de Pauling ? 20e siècle avec la mécanique quantique. Prix nobel en 1954.
- Classification ou différents types de nucléophiles ? Les nucléophiles sont chargés -, ou ce sont des bases de Lewis (doublet non liant) ou un site δ_+ qui donne un doublet liant (dans le cas organomagnésiens).
- Réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'eau ? Donne deux acides éthanoïques.
- Comment les chercheurs font pour savoir quel réaction a lieu avant de la faire ?
Substitution = échange de groupe caract. Contre-ex ? Oxydation d'un alcool
- **Qu'est-ce qu'un groupe caractéristique ?**
- **Description du test de Lucas : Trouble ou précipité ? Différence ?**
- **Création de cycle = élimination ? Ouverture de cycle ? époxydes ? addition**
- **Concept fondamental qui permet de passer de micro à macro ?** Avogadro
- **Exemples de propriétés micro et pas macro ? l'inverse ? et liés l'un à l'autre ?** état de la matière mélange (+) et (-) $\rightarrow$ pouvoir rotatoire
- **Explication physico-chimique de l'électronégativité ? De son évolution ? Pour le rayon atomique ?**

Question métier d'enseignant : Utilisation des réseaux sociaux avec les élèves à point de vue pédagogique ?
Montrer un DVD aux élèves ? C'est pas Sorcier ? Exception Collecter les adresses mail des élèves ?
Youtube. Pas le droit si pas libre de droit (il faut filtrer, regarder si licence Creative Commons, il faut citer l'auteur).
Exception pédagogique : on peut montrer 10% d'un DVD ou montrer 10% d'un livre.
Collecter les adresses mail des élèves. Déclarer auprès de la CNIL (c'est une donnée personnelle de l'élève) et au chef d'établissement.

Réseaux sociaux : il faut respecter la charte informatique de l'établissement, modérer l'espace, demander l'autorisation des parents. Avantages : favoriser le travail collaboratif des élèves.

Commentaires

Une équation bilan n'est pas une substitution selon l'IUPAC, uniquement les actes élémentaires.

Chiralité : un éthane en décalé gauche est chiral. Mais ne se voit pas macroscopiquement.

Faire une étape du mécanisme au tableau.

Schéma de la leçon : situation déclenchante, donner les outils pour répondre au problème, revenir dessus.

Alternative : macro : bilan des liaisons cassées, elles peuvent pas toutes se faire en même temps. Il faut proposer un mécanisme.

1ere manip pas organique. Prérequis : loi de Beer-Lambert. Spectre IR : macro ? Parler du nuage électronique au lycée ? Lunettes.

Ne pas écrire $(\text{HCl})(\text{aq})$ mais $(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}))$ pour la solution d'acide chlorhydrique.

Les noms officiels des molécules doivent être énoncés proprement. Dire « butanol » n'a aucun sens, on peut omettre la position de la fonction quand il n'y pas d'ambiguïté seulement (type éthanol). Ne pas dire « 2-méthyl-2-propanol » mais « 2-méthyl-2-propan-2-ol ». Les esters se nomment en « -oate de -yle », pas de « an » avant le « -yle ».

Attention, une flèche part d'un doublet (liant ou non liant) et finit sur un atome électrophile mais peut parfois aussi terminer sur une liaison si ce doublet va constituer une nouvelle liaison (type mécanisme E2).

Il faut donner des exemples de sites donneurs et accepteurs pour montrer la diversité.

Les lacunes électroniques ne constituent aucunement un prérequis ni même un savoir exigible au lycée. Il faut l'introduire dans la leçon et le justifier en disant qu'on le retrouve dans de nombreux mécanismes (notamment l'estérification) dans les sujets du bac.

Toujours prévoir sur un transparent le montage + l'équation-bilan + les quantités de réactifs mis en jeu dans la synthèse (idem si vous faites un titrage d'ailleurs).

Un entonnoir doit être utilisé pour tout transvasement dans l'ampoule à décanter ou dans un ballon sinon il risque d'y avoir des problèmes d'étanchéité. Enlever le bouchon pour que la décantation ait lieu correctement ! Rappeler oralement les règles de sécurité lors de l'utilisation d'une ampoule à décanter.

Préciser oralement comment on repère la fin du séchage. Ne pas souffler sur la plaque CCM pour la sécher ! Prendre un sèche-cheveux au pire. Il faut préciser qu'en Terminale, il faut réécrire chaque étape élémentaire pour ne pas mélanger réactifs et produits. On peut aller plus vite à l'oral en mettant les flèches directement sur les produits obtenus mais il faut prendre la précaution oralement.

Il faut justifier le rôle catalytique des ions H^+ avec le mécanisme.

Connaître Yves Chauvin, chimiste lyonnais formé à CPE, Nobel en 2005 pour avoir élucidé le mécanisme de la métathèse.

Comme le demande le jury, connaître la différence entre « transfo chimique » et « réaction chimique ». La transfo. chimique est le changement du système chimique entre un état initial et un état final. Ce changement peut être modélisé par le chimiste par une ou plusieurs réactions chimiques.

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

Voir le BUP 951 (Calafell et al) pour le problème des définitions de substitution-addition-élimination.

Faire des manipes en tubes à essais pour illustrer les grands types de réaction : addition avec test à l'eau de dibrome sur un alcène (on ajoute l'eau de dibrome sur l'alcène), substitution avec mélange NaI à 15 % + 1-bromobutane, élimination avec 2-méthylbutan-2-ol + APTS(catalyseur) chauffé.