

LC n°10 Titre : Synthèse, purification et contrôle de pureté d'une espèce chimique organique liquide

Niveau : 1ere STL

Élément imposé : Réaliser une CCM

Présentée par : Gustave <3

Correctrice : Manon <3

Date : 14/11/2024

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
La chimie expérimentale	Romain Barbe Jean-François Le Maréchal	Dunod (2007)	2978-2-10-051377-2

Plan détaillé	
Introduction pédagogique	
Objectifs :	
Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	<ul style="list-style-type: none">- Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné.- Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. Capacités expérimentales : <ul style="list-style-type: none">■ Prélever les réactifs pour une synthèse.■ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.
Extraction, séparation et purification.	<ul style="list-style-type: none">- Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées.- Expliquer le principe d'une distillation simple.- Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé. Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.
Distillation simple et recristallisation.	
Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).	
	<ul style="list-style-type: none">— Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince.— Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM). Capacités expérimentales : <ul style="list-style-type: none">■ Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus.

Difficultés :

- Leçon introductive de préparation à des travaux pratiques
- Fort caractère expérimental (Cette leçon précède les travaux pratiques correspondant)
- Début de séquence (les élèves n'ont pas encore vu les réactions en jeu (estérification))
- Différencier les cas particuliers (extraction, purification...)

Choix : illustrer la démarche de la synthèse à la purification en utilisant la synthèse de l'éthanoate de linalyle comme exemple. Mettre en œuvre un contrôle de pureté du produit de synthèse sur CCM.

Introduction

Intérêt de la synthèse en chimie et présentation des molécules aromatiques

I- Principe et matériel pour la synthèse organique

Principe : transformer la matière pour avoir d'autres molécules organiques (longues chaînes carbonées).

Ici on va faire la synthèse d'une molécule odorante (arôme de lavande)

Matériel :

- Matériel de protection adapté (selon les réactifs et manipulation)
- Bécher : intermédiaires pour prélever les réactifs
- Pipettes : jaugées (un ou deux traits) ou graduées pour prélever ou diluer. S'utilise avec une propipette
- Ballons : monocol ou tricol permet de chauffer à l'aide d'un chauffe-ballon et d'agiter
- Réfrigérant à reflux, à air ou à eau : pour que les vapeurs se liquéfient et retombent dans le milieu réactionnel.
- Ampoule de coulée : introduire des réactifs au cours de la réaction



Réaction de synthèse faite en préparation :

linalol + anhydride éthanoïque = éthanoate de linalyle + acide acétique

II- Extraction, séparation et purification

1. Principe de l'extraction : extraire un composé d'un solvant où il est peu soluble vers un solvant dans lequel il sera plus soluble. On pourra isoler ensuite le composé d'intérêt.

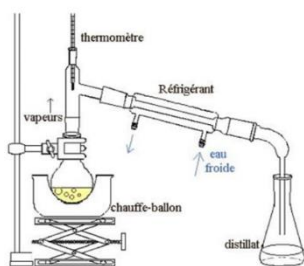
Critères :

Si l'on a un composé dans un solvant A que l'on veut faire passer dans un solvant B, il faut que :

- A et B soient non miscibles
- que le composé soit plus soluble dans B que dans A.
- Que le solvant B soit facile à éliminer par exemple par distillation

2. Distillation simple : technique de séparation des liquides dans un mélange homogène.

On vaporise le composé le plus volatil (solvant B) qui constitue le distillat pour récupérer notre produit dans le ballon.



3. Recristallisation : technique de purification d'un solide

On va dissoudre le composé dans un solvant où il est soluble à chaud, mais pas à froid, puis le laisser cristalliser sans impuretés.

Critères :

- Il faut que le solvant ne réagisse pas avec le composé.
- Qu'il solubilise bien le composé à chaud mais peu à froid
- Qu'il solubilise bien les impuretés à chaud comme à froid
- La température d'ébullition du solvant doit être inférieure à la température de fusion du solide

III- Contrôle de pureté

Chromatographie sur couche mince (CCM) : technique physico-chimique.

Principe : On dépose une goutte du produit de synthèse à côté d'une goutte du produit attendu sur une plaque de silice (phase stationnaire). Les composés vont ensuite plus ou moins migrer avec l'éluant sur la plaque selon leur affinité avec la phase stationnaire et l'éluant.

Manipulation :

On réalise le protocole suivant pour :

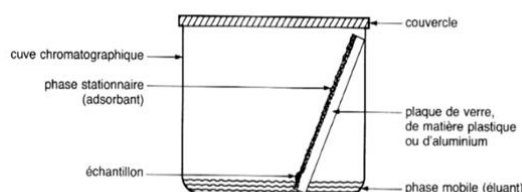
Chromatographie sur couches minces

1. Dépôt de l'échantillon

- Tracer un trait fin au crayon à 1 cm du bord de la plaque.
- Dans un tube à hémolyse, dissoudre une pointe de spatule ou une goutte de liquide à analyser dans un solvant.
- Remplir un tube capillaire de l'échantillon par capillarité.
- Essuyer la pointe du tube sur du papier absorbant.
- Déposer l'échantillon en appuyant brièvement l'extrémité du capillaire sur la plaque.
- Sécher la plaque au sèche-cheveux et recommencer le dépôt afin de concentrer la tâche en produit.

2. Elution

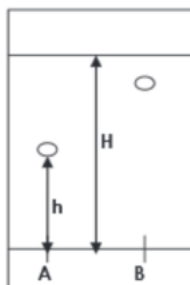
- L'éluant est ajouté dans la cuve plus d'une heure avant son utilisation afin de saturer son atmosphère.
- La plaque est disposée en position verticale (le niveau de l'éluant est en dessous de la ligne de base). Pendant l'éluion, la cuve est fermée et demeure immobile.
- Lorsque le front de l'éluant arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, un trait fin repère ce niveau, puis la plaque est retirée et séchée au sèche-cheveux.



Révélation : Deux grands types : révélation UV, par un produit chimique

Ici on utilise l'acide phosphomolybdique pour faire la révélation, on trempe la plaque dans un verre de montre rempli de cet acide, puis on utilise un sèche-cheveux pour chauffer la plaque et obtenir des taches brunes.

On peut ensuite calculer des rapports frontaux selon la formule $R_f = H/h$



On peut ensuite comparer cette valeur aux ordres de grandeurs fournis dans le protocole expérimental.

Conclusion

Autres méthodes de contrôle de pureté (Banc Kofler)

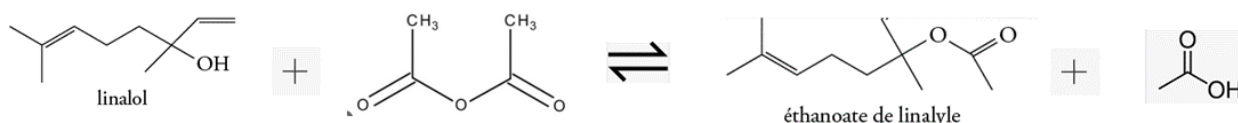
On peut aussi calculer un rendement

On verra plus tard dans l'année des réactions de synthèse notamment l'estérification.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'éthanoate de linalyle à partir du linalol

Référence complète : *La chimie expérimentale* ; Romain Barbe, Jean-François Le Maréchal, Dunod (2007).

Équation chimique et but de la manip :



Le but de la manip est de former l'éthanoate de linalyle (arôme de lavande).

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Utiliser l'anhydride plutôt que l'acide acétique catalysé par APTS. Dans ce cas, ne pas chauffer mais se placer dans un bain de glace. Dans le cas contraire ne pas utiliser le micro-onde, mais utiliser un Dean Stark pour déplacer l'équilibre.

Commentaire éventuel : Ça n'est pas forcément la réaction la plus adaptée à la leçon (équilibre en chimie organique).

Phase présentée au jury : Seulement la partie CCM

Durée de la manip : trop long

Questions posées et réponses proposées

Sur l'introduction didactique :

Quel choix avez-vous fait pour cette leçon en termes de capacités exigibles ?

Celles présentées moins les expérimentales

Concernant les difficultés, est-ce vraiment des difficultés et si oui comment y remédier ?

Ce sont plutôt des spécificités pédagogiques.

Vous n'avez pas mentionné de prérequis, lesquels avez-vous pu identifier ?

Programme de seconde (utilisation de pipettes). Je n'attendais pas qu'ils connaissent la synthèse

Est-ce que la CCM est abordée en seconde ?

Oui

En quoi est-ce que le BO de 1^{ère} STL diffère de celui de seconde ? Et sur quoi aurait-il fallu insister ?

En 2^{nde}, les élèves apprennent à réaliser une CCM et à comparer la hauteur de deux taches.

En 1^{re} STL, les élèves doivent savoir expliquer le principe de la CCM et commenter la pureté d'un produit.

Contenu scientifique :

Pourquoi la chimie organique est importante, notamment pour des élèves de 1^{ère} STL ?

Très utilisée en laboratoire

Est-ce plus intéressant d'extraire la molécule aromatique ou la synthétiser ?

Synthétiser pour des raisons de coût (énergétique, économique et parfois même écologique)

Vous avez parlé de gants en plastique, pourriez-vous préciser ?

Latex ou Nitrile

Pourquoi en existe-t-il plusieurs sortes ?

Selon les produits utilisés ou les allergies

Quel matériel utilisez-vous pour prélever de l'eau si c'est le solvant ?

Eprouvette graduée

Qu'est-ce qui est plus précis entre pipette jaugée ou graduée ?

jaugée

Pourquoi utilise-t-on un reflux en synthèse organique ?

Pour empêcher l'échappement des vapeurs sans surpression

Comment fait-on le choix entre réfrigérant à eau ou à air ?

Selon la température de liquéfaction on devra plus ou moins réfrigérer

Quelle verrerie utilise-t-on pour réaliser une extraction liquide-liquide ?

Ampoule à décanter pour séparer les deux phases.

Vous avez évoqué le fait que le solvant B doit être facilement éliminé par exemple par distillation, comment cela se fait en pratique ?

Rotavap

Quels paramètres fait-on alors varier ?

La pression, un Bain marie permet de fixer la température autour de 40°C

Quelle est la composition de la vapeur lorsque l'on réalise une distillation simple ?

La composition de la vapeur est donnée par le diagramme binaire du mélange : composition de l'hétéroazéotrope si mélange hétérogène, mélange enrichi en le composé le plus volatil si mélange

homogène

Quel outil utilise-t-on pour rationaliser la distillation ?

Diagramme binaire

Est-ce qu'aujourd'hui on continue de distiller l'eau du laboratoire ?

Non, on utilise de l'eau permutée

On peut utiliser la distillation comme technique de séparation, est-ce qu'on peut l'utiliser comme technique de purification ?

Oui

Peut-on faire une distillation à partir d'un mélange hétérogène ?

Oui, par exemple en réalisant une hydrodistillation.

Quelle est la température du ballon quand on chauffe ?

La température d'ébullition est fixée à la température d'ébullition du mélange.

Quand on réalise une recristallisation, y a-t-il un autre point de vigilance que ce que vous avez écrit ?

Il faut refroidir le plus lentement possible le ballon une fois que tous les composés sont solubilisés à chaud pour que la croissance des cristaux se fasse sans emprisonner d'impuretés.

Pouvez-vous revenir sur le fait de dissoudre peu à chaud les impuretés ?

En réalité, il faut que les impuretés soient solubles à chaud comme à froid.

CCM :

Pourquoi ne faut-il pas toucher la plaque ?

En touchant la plaque, on risque d'empêcher l'adsorption correcte des composés et surtout de déposer d'autres composés présents sur nos doigts ou sur nos gants.

Vous avez parlé de Silice, qu'elle en est la formule brute ?

SiO_2

Quelles autres applications y a-t-il de la Silice ?

Pour faire du verre par exemple

Pourquoi a-t-on intérêt à faire éluer jusqu'en haut ?

Pour diminuer l'incertitude sur le rapport frontal

Est-ce une valeur tabulée ?

Non mais on retrouve parfois des ordres de grandeur dans les protocoles

Si on ne cherche pas à mesurer précisément le rapport frontal pourquoi est-ce quand même intéressant de laisser migrer jusqu'en haut ?

On peut mieux distinguer les composés car ils ont le temps de se séparer sur la plaque.

Comment peut-on modifier les rapports frontaux ?

En augmentant la proportion relative d'éluant polaire, on augmente le rapport frontal des composés

Pourquoi le linalol a un rapport frontal plus faible que l'éthanoate de linalyle ?

Le linalol est protique, il migre donc moins que l'ester

Comment fonctionne la révélation UV ?

Les composés absorbent l'UV et empêchent l'émission de la plaque de silice (qui est greffée par un composé fluorescent). On observe donc des taches violettes dues à l'absorption du composé.

Comment fonctionne l'acide phosphomolybdique ?

Le molybdène est un fort oxydant qui va réagir avec les composés organiques.

Pourquoi faut-il chauffer ?

Pour accélérer la réaction d'oxydation

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Un élève vous dit qu'il ne sera pas là à votre prochain cours car il célèbre une fête religieuse que lui répondez-vous ?

Réponse proposée : C'est son droit. Je lui dis d'aller voir la vie scolaire pour s'assurer que tout est en règle. Je fais en sorte de ne pas pénaliser les élèves absents en ne faisant pas d'évaluation ni en commençant un nouveau cours.

Commentaires de la correctrice : Les élèves ont une obligation de présence. En revanche il existe une liste des jours des fêtes religieuses pour lesquelles on ne peut pas contester l'absence de l'élève.

<https://www.ac-paris.fr/calendrier-des-fetes-religieuses-2024-2025-123526>

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

La leçon présentée correspond dans son contenu à ce qui est attendu au niveau STL SPCL dans cette partie du programme. Toutefois, le format proposé est en décalage avec la philosophie de la filière qui est davantage tournée vers les travaux pratiques. De manière générale, il ne faut pas cantonner la partie expérimentale d'une leçon à l'élément imposé et présenter un maximum de capacités expérimentales exigibles.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Les diagrammes binaires seront abordés en cours de thermodynamique avec Nicolas Lévy. Il est néanmoins important de retenir que la vapeur générée par une distillation simple n'est jamais pure.

Remarques sur les manipulations :

Puisque la CCM a été vue en 2de, on pourrait passer moins de temps dessus. Pour rendre plus pédagogique sa réalisation, on pourrait utiliser une flex cam pour montrer au jury les dépôts sans qu'il n'ait à se lever.

En préparation, il faut optimiser les conditions d'élution et la concentration des dépôts pour que la CCM présentée au jury soit exploitable. N'hésitez pas à demander à votre tech de faire plusieurs conditions pour ensuite sélectionner les meilleures.

Enfin, il faut impérativement réaliser une CCM sous sorbonne si l'éluant utilisé est dangereux pour la santé (c'est le cas du cyclohexane ici). Il faut également porter des gants pour réaliser les dépôts et manipuler la plaque avec une pince. On rappelle également que les lunettes de sécurité et la blouse sont les deux EPI que vous devez porter pendant l'intégralité des manipulations. Ils ne sont pas facultatifs !

La filière STL est tournée vers la pratique expérimentale car les élèves qui la suivent se destinent à des professions techniques. Il faut donc présenter le plus d'expériences possibles lorsque la leçon est dans un niveau technologique que dans un niveau général. Le temps de manipulation doit idéalement prendre 15 min. Dans cette leçon, vous auriez pu construire le montage à reflux, même vide, réaliser une extraction liquide-liquide ou une distillation.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'introduction didactique de cette leçon est lacunaire car elle ne présente pas les prérequis envisagés pour la leçon. De plus, les difficultés proposées n'en sont pas vraiment et les choix faits pour restreindre les objectifs pédagogiques manquent de cohérence.

« Elle comprend, a minima, le positionnement dans la progression du programme de l'enseignement concerné, les prérequis envisagés, les objectifs pédagogiques et l'identification des difficultés que pourraient rencontrer les apprenants. » (extrait du rapport du jury)

Ici, les prérequis sont issus du programme de 2de :

Synthèse d'une espèce chimique présente dans la nature.	<p>Établir, à partir de données expérimentales, qu'une espèce chimique synthétisée au laboratoire peut être identique à une espèce chimique synthétisée dans la nature.</p> <p>Réaliser le schéma légendé d'un montage à reflux et d'une chromatographie sur couche mince.</p> <p><i>Mettre en œuvre un montage à reflux pour synthétiser une espèce chimique présente dans la nature.</i></p> <p><i>Mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince pour comparer une espèce synthétisée et une espèce extraite de la nature.</i></p>
---	---

On voit que la CCM a déjà été vue, mais sans détailler son principe et sans discussion sur la pureté du produit. Le montage à reflux a également été présenté.

A cela, on ajoute la notion de réactif limitant utile pour calculer un rendement.

Il faut également restreindre la leçon aux seules capacités qui concernent les liquides. J'ai surligné en bleu les capacités qu'il faut aborder dans la leçon et en vert ce qui concerne les liquides mais que vous n'aurez pas le temps d'aborder.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Synthèse d'un composé organique.	<ul style="list-style-type: none"> - Choisir le matériel adapté pour prélever les réactifs nécessaires à un protocole de synthèse donné. - Justifier l'utilisation d'un montage à reflux et d'une ampoule de coulée. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Prélever les réactifs pour une synthèse. ▪ Réaliser un montage à reflux ; utiliser une ampoule de coulée.
Extraction, séparation et purification.	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier le choix d'un solvant, pour extraire une espèce chimique d'un mélange réactionnel, à l'aide de données tabulées.
Distillation simple et recristallisation.	<ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe d'une distillation simple. - Expliquer le principe d'une recristallisation en justifiant le choix du solvant utilisé. <p>Capacités expérimentales : réaliser une distillation simple, une recristallisation, une filtration, une filtration sous vide, une extraction par solvant, un séchage.</p>
Contrôles de pureté, chromatographie sur couche mince (CCM).	<ul style="list-style-type: none"> - Expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince. - Commenter la pureté d'un produit à l'aide d'une observation (CCM). <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Effectuer une CCM et interpréter les chromatogrammes obtenus. ▪ Mesurer une température de fusion.
Rendement.	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le rendement en produit purifié en utilisant éventuellement un tableau d'avancement.

Une réelle difficulté des élèves sera de distinguer les techniques spécifiques aux solides de celles spécifiques aux liquides. Il est donc intéressant de les aborder dans deux leçons différentes.

L'interprétation des protocoles pour comprendre quelle verrerie utiliser pour quoi, quelles étapes

relèvent de la synthèse, de la séparation ou de la purification. Peut également poser problème. Pour remédier à cela, on fera plusieurs analyses en classe pour que les élèves développent une intuition et des réflexes.

Enfin, le grand nombre de nouveaux gestes expérimentaux peut être un souci. On pourra dire que des fiches seront distribuées aux élèves et qu'on fera de temps en temps des synthèses en TP pour les retravailler.

S'il n'est pas écrit explicitement dans le rapport du jury, il est recommandé de faire une introduction, présenter un fil conducteur et formuler une problématique pour la leçon. Ici, on pourrait évoquer l'industrie du parfum et formuler la problématique « Comment synthétiser et caractériser le parfum de la lavande ? ».

Autres manipulations possibles :

- Synthèse d'un autre ester (ester de banane, ester de jasmin, ester de rhum)
- Déshydratation du cyclohexanol
- Oxydation du menthol en menthone

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Je vous conseille de jeter un coup d'œil aux ressources STL de l'académie de Montpellier : <https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/>. Tous les documents de cours ne sont pas adaptés au BO et il y a quelques coquilles, mais cela peut vous donner une idée des activités que l'on peut donner aux élèves et des exemples classiques de la filière.

Pour vous perfectionner sur les gestes expérimentaux, vous pouvez utiliser l'ouvrage *Techniques expérimentales en chimie - Classes prépas et concours*. Anne-Sophie Bernard, Sylvain Clède, Matthieu Emond, Hélène Monin-Soyer, Jérôme Quérard. Ed. Dunod.

Il est également recommandé de prendre une source de niveau inférieur à celui de la leçon (ici un manuel de 2de) et une ressource de niveau supérieur (ici les ressources de Montpellier niveau terminale).

LC n° 33 Titre : Synthèses chimiques

Niveau : 1^{ère} STL-SPCL

Élément imposé : Réaliser un montage à reflux

Présentée par : François Kamal-Youssef

Correcteur.ice : Lucie Marpaux

Date : 16/05/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
100 manipulations de chimie organique et inorganique	J. Mesplède et C. Saluzzo		

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : 1^{ère} STL-SPCL</p> <p>Introduction pédagogique</p> <p>Objectifs :</p> <ul style="list-style-type: none">Comprendre l'intérêt d'une synthèseSavoir faire une synthèse expérimentalementApprendre une méthode de séparation et une pour le contrôle de puretéApprendre à faire un rendementConnaître les différents types de réactions en chimie organique <p>Difficultés :</p> <ul style="list-style-type: none">Beaucoup de nouveaux gestes expérimentaux et de nouveaux matériels<ul style="list-style-type: none">➔ Une fiche avec tout ce qu'on a fait + séance de TPPrésentation de réactions de chimie organique pas très évidente<ul style="list-style-type: none">➔ Plus d'explication aux prochains cours <p>Problématique : Comment fabriquer du paracétamol ?</p> <p>Introduction</p> <p>Historique sur les synthèses organiques avec Wöhler et la synthèse de l'urée.</p>

I- Synthèse organique

1. Pourquoi une synthèse ?

Problèmes avec l'extraction de molécules de plante : faible quantité, mélange de molécules, effets secondaires de certaines molécules non séparées, coût élevé par rapport à une synthèse (pas toujours vrai)

2. Étapes de la synthèse organique

Pour faire une synthèse (transformation d'un élément en un autre élément), on va réaliser un montage à reflux.

Après la synthèse, il y a l'étape de séparation des produits. On peut faire filtrer et essorer un solide ou extraire un liquide par décantation. Pour le solide, on va le sécher ensuite à l'étuve. Pour les liquides, on va utiliser un évaporateur rotatif.

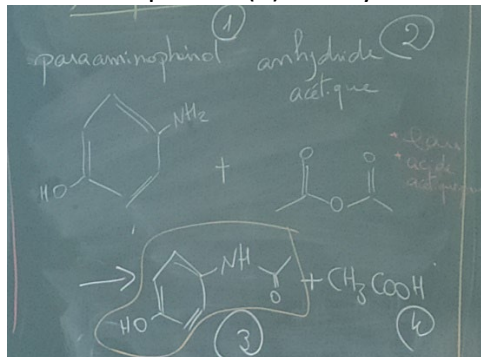
L'étape suivante est la caractérisation du produit afin de savoir si on a bien synthétisé ce qu'on voulait. Pour cela, on réalise une mesure de la température de fusion ou un suivi par CCM.

Si notre produit est pur, on a fini et on peut calculer un rendement. Sinon on passe par l'étape de purification avec une recristallisation ou une distillation.

On va illustrer tout ça avec la synthèse du paracétamol dans un montage à reflux

3. Expérience

Paraaminophénol (1) + anhydride acétique (2) → paracétamol (3) + acide acétique (3)



Présentation du tableau d'avancement de la réaction

Présentation du montage à reflux et des différents éléments (réfrigérant, ampoule de coulée, ballon bicol...)

Calcul du rendement : $\eta = n \text{ paracétamol} / n \text{ réactif 1}$

48% avant séchage et 38% après séchage

Contrôle de pureté du paracétamol avec le banc Köfler :

L'étalonnage se fait avec le benzanilide (T_{fus} = 163°C)

Le paracétamol a une température de fusion de 171°C et on mesure 170°C ± 1°C

II-Réactions en chimie organique

4 types de réactions :

→ Addition

Ajout d'atomes de part et d'autre d'une liaison double

Ex : Hydrogénation d'une cétone

→ Substitution

Remplacement d'un atome par un autre

Ex : Estérification

→ Élimination

Élimination d'atomes portés par des atomes adjacents pour faire une liaison multiple

→ Acide-Base

Échange de protons

Conclusion

Le paracétamol provient à l'origine d'une plante indienne que l'on appelle doliprane dans les Antilles Françaises.

Expérience 1 - Titre : Synthèse du paracétamol

Référence complète : 100 manipulations de chimie organique et inorganique, J. Mesplède et C. Saluzzo (p.145)

Équation chimique et but de la manip :

Synthétiser le paracétamol

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury :

Mise en place du montage à reflux et mesure de température de fusion sur banc Köfler

Durée de la manip :

Questions posées et réponses proposées

Question :

Si vous avez de l'eau sur les gants, est-ce que ça pose des problèmes de sécurité ?

Réponse :

Il faut changer de gants (les objets peuvent glisser et le gant devient poreux)

Question :

C'est quoi les pictogrammes pour la synthèse du paracétamol ?

Réponse :

C'est dangereux pour les voies respiratoires. **Pas seulement ! Pour le paraminophénol : H302 + H332 - Nocif en cas d'ingestion ou d'inhalation H341-**

Susceptible d'induire des anomalies génétiques H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
Pour l'anhydride acétique : H226 Liquide et vapeurs inflammables H302 Nocif en cas d'ingestion H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux H330 Mortel par inhalation H335 Peut irriter les voies respiratoires.

Question :

C'est quoi la réaction de Cannizzaro ?

Réponse :

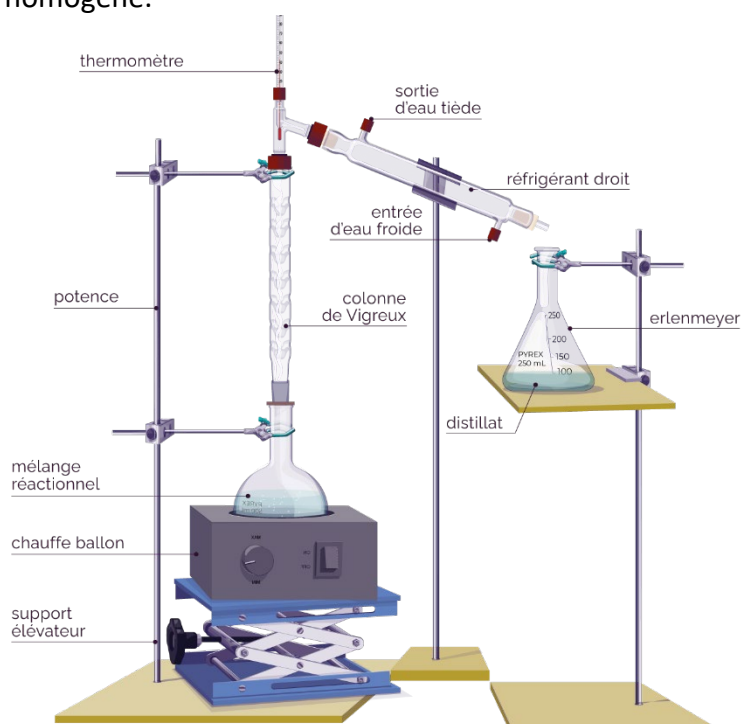
Dismutation d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène sur le carbone en alpha de la fonction carbonyle

Question :

Expliquer la distillation et dessiner le montage.

Réponse :

La distillation est un procédé de séparation d'un mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène.



Question :

Écrire le mécanisme de la synthèse du paracétamol et décrire les étapes (nucléophile, électrophile)

Réponse :

Voir photos

Question :

Qu'est-ce que vous pensiez faire en TP dans la séance suivante ?

Réponse :

Faire la synthèse de l'aspirine

Question :

Différence entre essorage et filtration

Réponse :

Essorage : récupère le solide

Filtration : récupère le liquide

Question :

Température de fusion et la CCM pour contrôler la pureté, est-ce qu'il y a d'autres méthodes ?

Réponse :

Spectroscopie (IR et RMN), refractomètre, analyse de masse...

Question :

D'autres moyens de purifier que la recristallisation et la distillation ?

Réponse :

Chromatographie sur colonne

Question :

Tu as dit que le montage à reflux permet de ne pas perdre de réactifs, pourquoi ?

Réponse :

On peut avoir des pertes avec un entraînement à la vapeur du solvant. (bof)

Le montage à reflux permet de chauffer à la température d'ébullition du solvant (donc à température constante) sans que le solvant s'évapore totalement et qu'on chauffe à vide.

Question :

À quoi sert l'acide acétique dans cette réaction ?

Réponse :

Il sert à activer l'anhydride. Il augmente l'électrophilie de l'anhydride. Il sert également à augmenter la solubilité des réactifs.

Question :

Comment est gradué le banc Köfler ? Et quelles incertitudes ?

Réponse :

Il est gradué en degrés Celsius et 2 par 2. L'incertitude de lecture est de 2°C.

Question :

Quand ont-ils vu les réactions acides-bases ?

Réponse :

L'année dernière en seconde.

Question :

Pourquoi avoir choisi la synthèse du paracétamol ?

Réponse :

C'est quelque chose qui peut intéresser les élèves puisque c'est une molécule qu'ils connaissent.

Question :

C'est quoi CCM ? Comment ça marche ?

Réponse :

Une chromatographie sur couche mince. On met les produits à analyser sur la ligne de base de la plaque. Dans un récipient que l'on peut fermer, on plonge le bas de la plaque dans l'éluant. Après la chromatographie, on peut calculer le rapport frontale correspondant au rapport entre la hauteur des taches de produits et la hauteur de la ligne de front. Le déplacement des produits dépend des interactions entre la plaque et l'éluant.

Question :

C'est quoi un phénol ? Pourquoi para ?

Réponse :

C'est un cycle aromatique avec un alcool sur le cycle. Para désigne la position à l'opposé de la fonction du cycle.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée :

Après la séance de TP de synthèse du paracétamol, un élève mange son paracétamol synthétisé pendant la séance. Que faites-vous ?

Réponse proposée :

Il faut le faire cracher s'il n'a pas déjà avalé (mais ne pas le faire vomir, ni boire) et contacter l'infirmerie et les secours immédiatement.

PS : Je vais le voir à l'hôpital.

Commentaires du correcteur :

Il faut appeler immédiatement les secours ou un centre anti-poison. Dire aux élèves d'arrêter le TP, de tous éteindre et de s'écarter.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Il y a des bonnes choses dans la leçon notamment la mise en contexte et le plan. Cependant, il faut revoir des formulations malencontreuses : on ne peut pas donner comme objectifs « si on est dans un laboratoire et qu'on a mal à la tête comment peut on synthétiser du paracétamol pour le manger », c'est dangereux. Il faut revoir également les gestes manipulateurs qui ne sont pas maîtrisés.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est bon mais ne semble pas complètement maîtrisé. Certaines notions sont acquises (mécanisme OK, site nucléophile/électrophile OK...) mais d'autres non (il faut connaître les réactions citées, le montage de la distillation, ...). De plus, l'intérêt du montage à reflux n'est pas bien compris ce qui est dommage étant donné que c'est l'élément imposé. Il faut également plus de rigueur dans l'écriture des mécanismes (utilisation de double flèche entre les étapes etc).

Remarques sur les manipulations :

Le montage est bien réalisé mais la gestion des gants est mauvaise : attention à ne pas utiliser l'ordinateur avec les gants, ni se toucher le visage.

L'utilisation du banc Kofler est à revoir : il faut utiliser la spatule pour prendre une petite quantité de produit (tu en avais pris trop). Pour laver le banc je conseille de mettre un sopalin en dessous du banc et de pousser sur le côté. Sinon il faut pousser vers le côté froid mais jamais vers le côté le plus chaud. De plus il ne faut pas ajouter d'éthanol entre deux mesures, ça fausse l'homogénéité de température du banc. L'éthanol n'est utilisé qu'à la toute fin.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Hormis la grosse erreur de formulation de la problématique, les choix pédagogiques sont bons. L'élément imposé est bien inséré dans la leçon. Il y a un bon rapport entre ce qui est projeté et ce qui est décrit. Attention à toujours écrire dans des endroits lisibles, attention également aux formulations de phrases et à ne pas dire des phrases telles que « on fera tout au prochain cours ». L'utilisation d'analogie à la vie de tous les jours dans la dernière partie est bonne.

Autres traitements possibles :

Un point d'amélioration sur la structure de la leçon pourrait être de parler de la synthèse du paracétamol dès la partie I.2, tu pourras ainsi décrire les étapes de la synthèse organique directement en relation avec la réaction.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n° 53 Titre : Structure et propriétés des composés organiques

Niveau : Tle Générale – spécialité

Élément imposé : Effectuer la synthèse d'un polymère

Présentée par : Marie-Louise Communal

Correctrice : Manon Leconte

Date : 25/04/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique-Chimie Tle, spécialité		Nathan (2021)	
Physique-Chimie Tle, spécialité	S. Antcsac, O. Fiat	Hatier (2021)	
Physique-Chimie Tle, spécialité	Bellier, Calafell, Lescure	Hachette (2020)	

Plan détaillé

Introduction pédagogique

Objectifs : nommer une espèce chimique à partir de sa formule topo (et l'inverse), donner différents isomères à partir d'une formule brute, identifier le motif d'un polymère

Difficultés : complexité de la molécule → code couleur

Choix : tout le programme

3'45

Introduction

Retour sur la classe de première, on en a besoin pour comprendre les synthèses

[Problématique : comment simplifier la représentation des molécules ?](#)

5'45

I/ Structure des molécules

A/ Isomérisation de constitution

ex : C_3H_8O peut être du propan-1-ol ou propan-2-ol

Def : des [isomères de constitution](#) sont des molécules de même formule brute mais de formules semi-développées différentes.

=> la formule brute ne donne pas toutes les informations sur la molécule

9'30

B/ Formule topologique

Permet d'alléger l'écriture des molécules organique

Idée : il y a beaucoup d'atomes de carbone et d'hydrogène donc on ne les écrit plus, on ne fait figurer que la liaison.

Ex : *propan-1-ol* ou *propan-2-ol*

Def : dans la **formule topologique**, la chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée dont les sommets correspondent aux atomes de carbone. On ne représente ni les atomes de carbone ni les atomes d'hydrogène qui leur sont liés.

Chaque segment correspond donc à un doublet liant.

Ex : *but-2-ène*

Def : Une molécule qui possède au moins une **liaison multiple** entre deux atomes de carbone possède un **squelette carboné insaturé**.

Ex : *cyclohexane*

Def : Une molécule qui possède au moins un **cycle** d'atomes de carbone possède un **squelette carboné cyclique**.

19'50

C/ Les polymères

Def : un polymère est une macromolécule formée de l'assemblage de **motifs chimiques identiques** liés en chaîne.

Ex : *caoutchouc*, *nylon*, *polystyrène*

La synthèse d'un polymère se fait par une réaction de polymérisation

Il existe des polymères naturels (amidon, cellulose, ADN) et des polymères synthétiques (PVC, nylon)

25'20

Expérience : synthèse du nylon. Équation de la réaction donnée au tableau

Geste expérimental : mise en contact des 2 solutions (non miscible). A l'interface se crée un filament qui est le polymère de nylon.

Avec un crochet on récupère le fil et on l'enroule sur un agitateur en verre.

Rinçage dans un mélange eau-acétone.

Séchage sur un papier filtre.

33'20

II/Nomenclature

A/ Principe

ex : *2-methylbutan-1-ol*

37'45

B/ Familles fonctionnelles

tableau explicatif :

Groupe caractéristique	Formule topologique			
Famille fonctionnelle	Halogénoalcane	Amine	Ester	Amide
Suffixe ou préfixe	Bromo-, chloro-, fluoro-, iodo-...	-amine	-oate de -yle	-amide
Exemple (+ formule topologique)	2-bromo-propane	propan-1-amine	Éthanoate de méthyl	éthanamide

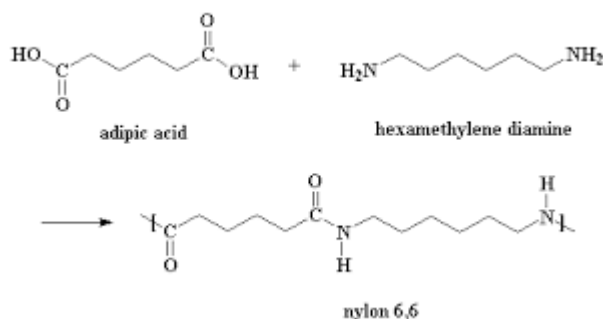
41'00

Conclusion : On va étudier les synthèses qui font intervenir les différentes molécules qu'on a vu ajd.

Expérience 1 - Titre : Synthèse du Nylon

Référence complète : Kit nylon (Jeulin) +

Équation chimique et but de la manip :



Modification par rapport au mode opératoire décrit : nous avons pris directement les solutions du kit nylon : le solvant est de la paraffine (et non du dichlorométhane).

Commentaire éventuel : long

Phase présentée au jury : mise en contact des 2 solutions (non miscible). A l'interface se crée un filament qui est le polymère de nylon.

Avec un crochet on récupère le fil et on l'enroule sur un agitateur en verre.

Rinçage dans un mélange eau-acétone.

Séchage sur un papier filtre.

Durée de la manip : 7min

Questions posées et réponses proposées

Question : Nommer toutes les molécules de la première partie.

Pour les molécules du nylon, quelles sont les fonctions ?

Réponse : propan-1-ol/2-ol, but-2-ène, cyclohexane, pour le nylon : chlorure d'acyle donc dichlorure d'hexanedioyl et l'hexane-1,6-diamine

Question : Pour cette expérience, vous avez travaillé sous sorbonne, pourquoi ?

Le solvant est de la paraffine. Qu'est-ce ? Est-ce dangereux ?

Réponse : pas besoin.

C'est une longue chaîne carbonée saturée (il y en a dans les bougies)

Question : D'où vient le suffixe -ane ?

Réponse : Pas de saturation dans la chaîne carbonée (famille des alcanes)

Question : Pourquoi avoir choisi un exemple aussi compliqué pour commencer la nomenclature ?

Réponse : complet car un suffixe et un préfixe + ils ont déjà vu la nomenclature un peu l'année dernière

Question : Pour chaque famille de molécule, donner un exemple et le nommer

Réponse : voir la dernière ligne du tableau qu'elle n'a pas eu le temps de faire

Question : Quelle est la source de la définition du polymère ? Elle est fausse, en donner une définition plus juste.

Réponse : La source est un livre de Tle. Un polymère est un matériau composé de macromolécules. Les macromolécules n'ont pas forcément une chaîne linéaire, il doit y avoir un motif mais ce motif peut varier un peu (comme dans l'ADN).

Question : Pour la représentation du caoutchouc, c'est une formule topologique mais une liaison C-H est dessinée. Quelle nécessité (c'est potentiellement troublant pour les élèves) ?

Réponse : Pas nécessaire, mais ce n'est pas faux de le représenter (souvent fait lorsqu'on a des doubles liaisons car ça donne la géométrie de la molécule)

Question : la formule topologique donne-t-elle une information sur la géométrie ? Comment la prédire ?

Réponse : Non, il faut la théorie VSEPR. Elle se base sur la répulsion des doublets électroniques de valence.

Question : A quoi sert le caoutchouc ?

Réponse : A faire des joints car c'est assez élastique, bon isolant, souple.

Question : Quand le nylon a été synthétisé pour la première fois, ça a été une révolution. Pourquoi ?

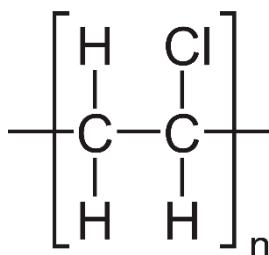
Réponse : La synthèse du nylon est la première synthèse de fibre. Avant on avait des bas en coton (donc très épais ou très cassants), alors que le nylon est très résistant même plus fin.

Question : De quoi sont extraits les polymères naturels ? Quels sont leurs motifs ?

Réponse : Le caoutchouc provient d'un arbre (ce n'est pas de la sève mais un autre liquide (latex) qui circule dans l'arbre impliqué dans ses mécanismes de défense). On trouve l'amidon dans la pomme de terre (il s'agit de la molécule de stockage du glucose dans les végétaux, donc son unité de base est le glucose). La cellulose se trouve dans la paroi des cellules végétales (unité de base la cellobiose (2 glucoses en beta 1-4)).

Question : Connaissez-vous un autre polymère synthétique ?

Réponse : Il y a aussi le PVC (poly chlorure de Vinyle), utilisé pour faire des tuyaux par exemple. Sa structure est :



Question : Comment le forme-t-on ? Est-ce un mécanisme en chaîne ou par stade ?

Réponse : Activation cationique, anionique ou radicalaire. On parle plutôt d'initiation. C'est un mécanisme en chaîne

Question : Forme-t-on une unique molécule de nylon ? Quelle nature d'interactions ?

Réponse : Non il y en a plusieurs. La longueur de la macromolécule ne correspond pas à la longueur du fil, elles sont reliées par des interactions de van der Waals dipôle-dipôle et des liaisons hydrogènes (N électronégatif relié à un atome d'hydrogène + DNL sur O ou N)

Question : Peut-on facilement expliquer que le caoutchouc soit mou et le PVC cassant en regardant leur structure ?

Réponse : Le caoutchouc est apolaire, les chaînes sont reliées par liaisons de VdW et glissent les unes sur les autres. Il peut aussi y avoir des réticulations. Le PVC a une liaison très polarisée avec le chlore donc moins d'interactions.

Question : Ouverture, on peut nommer les molécules donc les synthétiser, comment synthétiser celles présentées ?

Réponse : ester : par estérification

Halogénoalcane : par substitution nucléophile entre un alcool et H-X

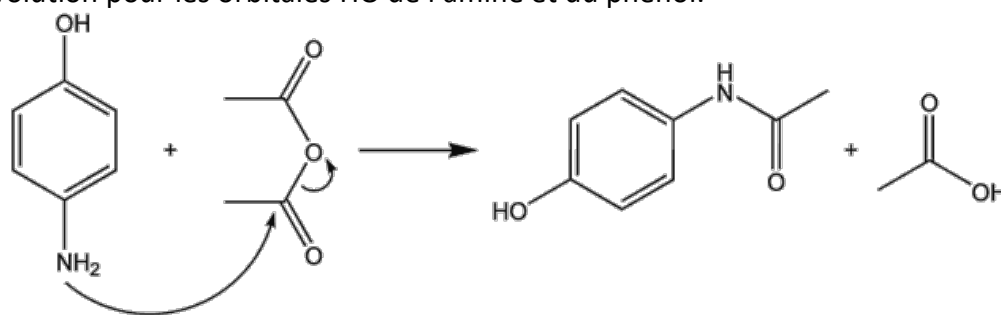
Amide : par addition élimination d'une amine sur un dérivé d'acide

Amine : substitution nucléophile sur un amine primaire (il existe des réactions plus compliquées : synthèse de Gabriel, synthèse de Staudinger, ...)

Question : Vous avez parlé de la synthèse du paracétamol en introduction, comment se fait-elle ? Comment expliquer que la réaction soit sur l'amine ou sur le phénol ?

Réponse : Anhydride éthanoïque + amine

L'amine est un meilleur nucléophile que le phénol c'est pourquoi il réagit majoritairement. On le retrouve facilement en comparant les énergies des orbitales atomiques de N et O, donnant la même évolution pour les orbitales HO de l'amine et du phénol.



Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Vous êtes témoin de violence par un collègue sur un.e élève ?

Réponse proposée : Stopper la situation si en direct (si en a les capacités physiques).
Sur le moyen terme, en parler au prof en question, avec d'autres collègues

De toute façon, c'est inacceptable.

Commentaires du correcteur :

Il faut absolument prononcer le mot-clé « devoir de signalement » qui astreint tout fonctionnaire. Il n'y a pas à faire de médiation, il faut aller directement voir le chef d'établissement. Si ce dernier ne traite pas le dossier et qu'il s'agit d'un crime ou d'un délit, il faut contacter le procureur de la République.

Ne cherchez pas forcément à agir si vous n'en avez pas les moyens. Tout dépend de la situation.

L'article 40 du code de procédure pénale :

https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000006574933/

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

La leçon n'était pas facile car il y a assez peu de contenu. Vous êtes donc attendus au tournant sur les aspects pédagogiques et didactiques. Mais, comme l'élément imposé est une synthèse, il prend plus de temps que ce que l'on peut imaginer.

Il y a possibilité de gagner du temps en étant plus direct dans le discours. Il ne faut en revanche supprimer aucun contenu.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Pour les définitions au niveau lycée, il faut regarder dans le **glossaire d'accompagnement des programmes de physique-chimie** (ressource eduscol :

<https://eduscol.education.fr/document/22834/download>). Les définitions dans les manuels scolaires sont parfois fausses.

La définition rigoureuse de polymère est « Ensemble d'un nombre élevé de macromolécules, de tailles non uniformes, construites par répétition d'une ou plusieurs unités structurales appelées « unité de répétition » (motif). »

On peut rationaliser les propriétés mécaniques des polymères à l'aide des **interactions intermoléculaires entre les chaînes**. Dans le cas du PVC, la présence de liaison C-Cl fortement polarisée permet des interactions de van der Waals dipôle-dipôle. Dans le cas du nylon, il y a des liaisons hydrogène en plus. Ainsi, ces deux polymères sont particulièrement rigides. A l'inverse, dans le caoutchouc, les interactions entre les chaînes sont des interactions de van der Waals dipôle instantané-dipôle induit. Elles sont moins localisées et permettent que les chaînes glissent les unes par rapport aux autres. Le caoutchouc est donc plus souple et élastique.

On distingue deux mécanismes de synthèse des polymères :

- La **polymérisation par étapes/par stades** (en particulier la polycondensation pour former les polyesters et les polyamides et la polyaddition). On fait réagir des monomères avec des fonctions antagonistes.
- La **polymérisation en chaîne** qui suppose l'utilisation d'un monomère activable pour

former un cation, un anion, un radical ou un complexe de coordination. Ce mécanisme est particulièrement étudié comme exemple de cinétique car on reconnaît des phases :

1. Amorçage : le monomère est activé
2. Propagation : la chaîne de monomères croît et l'extrémité reste activée
3. Terminaison : désactivation de la chaîne par perte du centre réactif

Remarques sur les manipulations :

Le filage du nylon est simple et efficace. Cependant, cette manipulation ne contient aucun geste technique donc il ne faut pas passer trop de temps dessus. Vous pouvez tirer le fil pendant 30 secondes, mais inutile de présenter les lavages qui ne sont pas très intéressants. Pour accentuer le discours sur la réaction à l'interface entre les deux phases, vous pouvez utiliser la flex cam. Ainsi, le jury pourra observer que tout se passe bien sans avoir à se lever. L'avantage du kit nylon de Jeulin est que le solvant n'est pas volatil donc vous pouvez manipuler hors sorbonne.

Il est possible de synthétiser le PET et de calculer un rendement (donc de rendre la manipulation quantitative). Le protocole est dans Bayle. *400 manipulations commentées de chimie organique*. Volume 1. ed. ellipses, thème 28, manipulation III. Il faudrait remplacer la base par de l'éthanolate de sodium (EtONa) car lors de la distillation la base est protonée et le méthanol est très dangereux.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Il faut commencer la leçon par une situation déclenchante. La diversité des termes abordés vous offre plusieurs possibilités. Il faudra alors adapter le plan à la problématique :

- [polymère] Le caoutchouc, le polystyrène, le PET sont des matières plastiques. Pourtant, elles n'ont pas du tout les mêmes propriétés physico-chimiques. *Comment expliquer ces différences à l'échelle microscopique ?* /!\ cette problématique amènera des questions sur les relations structure-propriété et les interactions intermoléculaires
- [formule topologique] La couverture de votre manuel scolaire (prendre le livre scolaire) fait apparaître des hexagones un peu particuliers avec des symboles chimiques. C'est une nouvelle manière de représenter les molécules que l'on va étudier dans cette leçon. *Comment représenter de manière synthétique les molécules sans perdre l'information de l'agencement dans l'espace des atomes ?*
- [nomenclature] Le propane-1,2,3-triol est présent dans de nombreux médicaments, crèmes, savons et aliments industriels. Ce nom peut faire un peu peur et pourtant s'agit du nom scientifique du glycérol ! *Comment nommer les molécules de manière systématique pour que l'on puisse attribuer à chaque nom une structure sans ambiguïté ?*

Pour aider à la construction des formules topologiques, je vous conseille de projeter une méthode (plutôt que de le dire à l'oral sans support écrit) et d'appliquer sur un exemple. De même, il faut projeter les règles de nomenclature car la capacité exigible est « Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée. »

Lorsque vous représentez les formules topologiques pour la première fois, assurez-vous d'orienter dans le même sens les groupements des molécules pour ne pas perturber les élèves.

De même, sélectionnez des représentations qui respectent scrupuleusement les règles que vous énoncez (pas d'atome d'hydrogène apparent dans le motif du caoutchouc car il est lié à un atome de carbone).

Le code couleur pour expliquer la nomenclature chimique est une très bonne idée. Attention à partir d'un exemple simple et d'ajouter progressivement des groupements pour montrer l'ajout de préfixes et suffixes. L'exemple choisi par Marie-Louise est trop complexe pour une première fois.

On peut utiliser l'outil numérique pour aider à comprendre les formules topologiques. Pour cela, on utilise le logiciel ChemSketch. A partir d'une molécule déjà tracée, on peut passer de la formule topologique à une pseudo-formule développée (les atomes de carbone n'apparaissent toujours pas) en cliquant sur Tools > Add/Remove Explicit Hydrogens.

En classe entière, on pourrait utiliser le jeu pour se familiariser avec les différentes représentations. Par exemple, un jungle speed où il faut attraper le totem si deux cartes montrent la même molécule mais avec différentes représentations (modèle moléculaire, formule développée, formule semi-développée, formule topologique).

Autres traitements possibles :

Il y a plusieurs plans possibles sur cette leçon. Marie-Louise a choisi un plan structure vs. « propriétés » (puisque la nomenclature donne l'information sur les fonctions chimiques présentes dans la molécule et que les fonctions décrivent des propriétés communes).

On pourrait aussi proposer un plan

I- Structure et nomenclature des molécules organiques

- Isomérisie de constitution
Cf. partie Marie-Louise
- Formule topologique
Cf. partie Marie-Louise
- Nomenclature systématique
Faire un exemple structure donne nom et un exemple nom donne structure

II-Structure des polymères

- Présentation des matériaux polymères
Définition de polymère, macromolécule + montrer des plastiques du quotidien et nommer les polymères qui les contiennent
- Le motif, unité de répétition de la macromolécule [fusionnable avec la partie précédente]
Pour un ou deux exemples, présenter le motif du polymère
- Synthèse d'un polymère
Equation de la transformation et gestes expérimentaux
- Les propriétés des polymères [bonus]
Discuter des interactions intermoléculaires entre chaînes à l'aide de ce qui a été vu en 1^{re}

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour bien préparer les questions, il faut prendre une source de niveau PCSI car on vous demandera probablement de nommer des molécules plus complexes.

Pour en savoir plus sur les polymères, vous pouvez consulter :

- *Chimie dans la maison*. Crouzet-Deprost, Déprés-Homo, Sadou et Fournier. Ed. Cultures et Techniques. Chapitres 18-23. Attention les manipulations utilisent des précurseurs particulièrement dangereux donc ne cherchez pas à les reproduire pour le concours !
- *Chimie tout-en-un PC-PC**. Fosset, Baudin, Lahitète. Ed. Dunod 2014 ou tout autre parascolaire de prépa antérieur à 2014 /\ Le chapitre sur les polymères n'apparaît plus depuis la réforme de 2022
- *Matières plastiques. Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*. Ed. Nathan (pour aller plus loin)

LC n°3 Titre : Mécanismes réactionnels

Niveau : Terminale STL spé SPCL

Elément imposé : Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique (différencier et pas séparer).

Présentée par : Jean GOUDOT

Correcteur.ice : Lise BOUTENEGRE

Date : 10/10/24

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie PCSI Tout-en-un	Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahiète	DUNOD (2021)	2100783769
Site internet de l'académie de Montpellier	pcl.ac-montpellier.fr/moodle/		

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : Terminale</p> <p>Introduction pédagogique</p> <p><u>Objectifs</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">-introduire la notion d'intermédiaire réactionnel-introduire et donner les propriétés des carbocations, carbanions-comprendre le caractère stéréogène d'un mécanisme-différencier deux stéréoisomères par des méthodes physiques et chimiques <p>Contexte pédagogique :</p> <p><u>Prérequis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">- Théorie VSEPR, modèle de Lewis- Flèches courbes, sites nucléophiles, sites électrophiles- Polarisation- Stéréochimie <p><u>Cours précédent</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">- Rappels de 1^{ère} sur les mécanismes réactionnels- Rappels sur Lewis et introduction à la mésomérie

Cours suivant :

- Effet d'un catalyseur

TP :

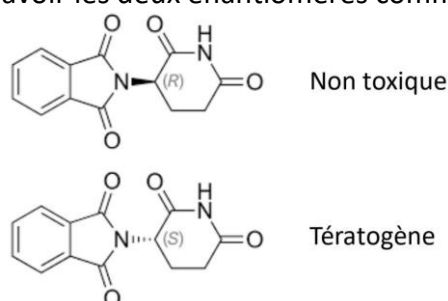
- Différencier des diastéréoisomères par méthodes chimiques et physiques.

Difficultés :

- visualisation dans l'espace des carbocations/carbanions → modèles moléculaires en plastique
- mémorisation de la stabilité des carbocations/carbanions → moyen mnémotechnique

Introduction

Exemple des deux énantiomères de la thalidomide : deux énantiomères, l'un tératogène (propriétés toxiques, provoque des nausées), l'autre inoffensif pour l'organisme (il est même donné aux femmes enceintes). Lors de la synthèse du composé, il faut alors être certain de ne pas avoir les deux énantiomères comme produits.



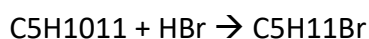
Problématique : Comment expliquer la stéréosélectivité d'une réaction observée à l'échelle macroscopique ?

Ici je ne suis pas sûre que macroscopique soit le bon mot. Peut-être reformuler comme suit :

Comment expliquer, grâce à la stéréochimie, les différentes propriétés constatées pour certains énantiomères ?

I- Intermédiaire réactionnel

A - Définitions



Mécanisme de la réaction qui passe par un intermédiaire réactionnel qui est un carbocation.

Def. : Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce qui participe à un mécanisme réactionnel mais qui n'apparaît pas dans l'équation-bilan.

B – Carbocations, carbanions

1) Carbocations

Def. : Un carbocation est une espèce avec un carbone qui porte une charge positive et qui est lié à 3 atomes C ou H. Le carbone chargé + possède une lacune électrophile → il est électrophile.

Un carbocation est un ion dérivé d'un composé organique qui possède une charge positive localisée sur un ou plusieurs atomes de carbone.

Ex. : CH_3^+ : électrons de valence : $4 + 3 \times 1 - 1 = 6$ électrons de valence → 3 doublets.

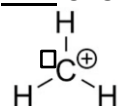
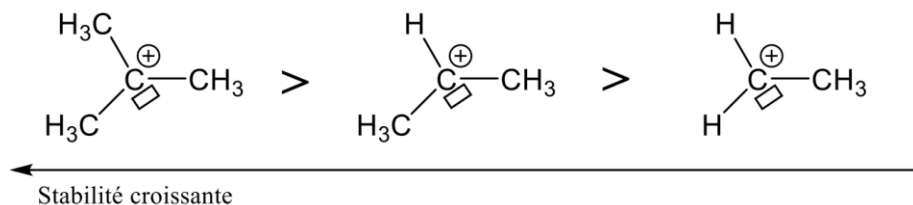


Schéma molécule. Lacune car il ne respecte pas la règle de l'octet.

Géométrie : Triangulaire plane (VSEPR AX3E0) → *Problème de stéréosélectivité*

Stabilité : Très instable. Plus il est entouré de C, plus il est stable. (*Préciser que c'est entouré de C par rapport à des H*)

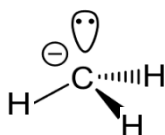


2) Carbanions

Def. : Un carbanion est une espèce porteuse d'un carbone qui possède une charge négative et qui est lié à 3 atomes C ou H. Le carbone possède un doublet non liant → il est nucléophile.

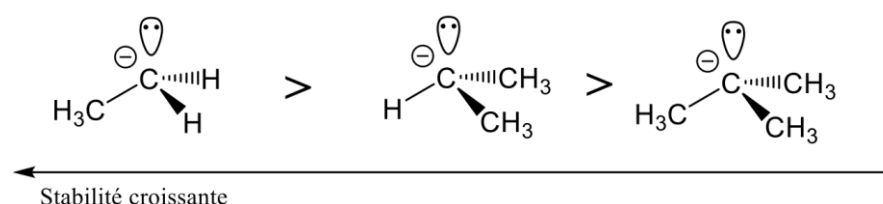
Un carbanion est un ion dérivé d'un composé organique qui possède une charge négative localisée sur un ou plusieurs atomes de carbone.

Ex. : CH_3^- pour gagner un peu d'intuition : électrons de valence → 4 doublets.



Géométrie : Pyramidale à base triangulaire (VSEPR AX3E1)

Stabilité : Très instable. Moins il est entouré de C, plus il est stable. *Ici aussi préciser que c'est par rapport à des H.*



Moyen Mnémotechnique :

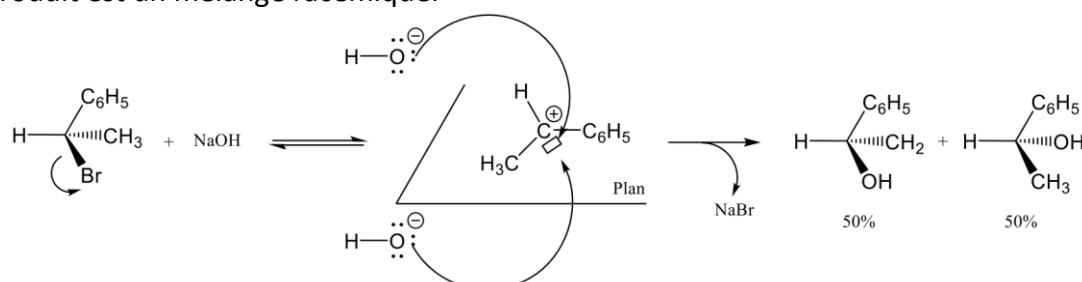
Les carbocations ont un C chargé +, il est de bonne humeur et veut être entouré de ses copains les C (très substitué). A l'inverse, les carbanions ont un C chargé -, il n'est pas de bonne humeur et veut être seul (peu substitué)

On évite les moyens mnémotechniques le jour de l'oral, le jury n'en a pas forcément fan...

II- Stéréoisomérisation

A – Mélange racémique

Exemple d'une réaction avec un intermédiaire réactionnel qui est un carbocation et dont le produit est un mélange racémique.



Ici c'est possible de différencier l'énantiomère S de l'énantiomère R (au programme de première).

L'énantiomérisation des produits est déterminée par le côté duquel le nucléophile attaque le carbocation.

Def. : Un mélange racémique est un mélange équimolaire des deux énantiomères d'un couple.

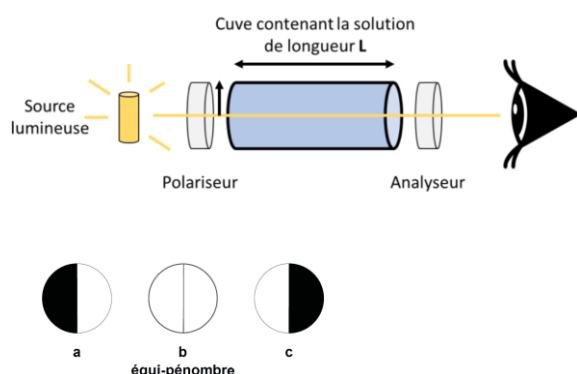
B – Différencier deux stéréoisomères

1) Enantiomères

La biologie est chirale, les mains en sont un exemple, elles sont images l'une de l'autre dans un miroir mais ne se superposent pas. C'est ce qui explique que deux composés énantiomères peuvent avoir des effets bien différents sur l'organisme, comme nous l'avons vu en introduction. Ce qui nous intéresse ici est la capacité de deux énantiomères d'un couple à dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée **rectilignement** dans des sens opposés.

Deux énantiomères peuvent se distinguer par leurs pouvoirs rotatoires spécifiques.

Def. : Le pouvoir rotatoire α d'une solution est sa capacité à changer la polarisation de la lumière. Pour le mesurer, on utilise un polarimètre de Laurent.



Loi de Biot :

$$\alpha = (\alpha_+ c_+ + \alpha_- c_-) l$$

Avec l la longueur de la cuve en dm, c_{\pm} la concentration en g.cm^{-3} de l'espèce + (idem -), α le pouvoir rotatoire en degrés, $\alpha_+ = [\alpha]_{20}^D(+)$ le pouvoir rotatoire spécifique en $\text{degré.dm}^{-1}.\text{g}^{-1}.\text{cm}^3$ de l'espèce + (idem -). Pour des énantiomères : $\alpha_+ = -\alpha_-$

Expérience : acide D-(+)-tartrique et acide L-(-)-tartrique : $\alpha_- = -0.2^\circ$, $\alpha_+ = 0.5^\circ$, les deux valeurs sont bien de signes opposés (mais on devrait avoir pour des concentrations identiques $\alpha_+ = -\alpha_-$).

2) Diastéréoisomères

On les différencie par leurs propriétés physiques :

- ➔ Température de fusion (banc Kofler)
- ➔ Pouvoir rotatoire (polarimètre)
- ➔ Densité

Ou leurs propriétés chimiques :

- ➔ Solubilité (suivi conductimétrique)
- ➔ pKa acide/base (suivi pH-métrie)

Expérience : au banc Kofler, différencier acide fumarique ($T_{fus} = 287^\circ\text{C}$) et acide maléique ($T_{fus} = 135^\circ\text{C}$). Retrouver l'un et l'autre, lequel est lequel ? L'un ne fond pas, l'autre fond, on trouve $T_{fus,exp} = 142^\circ\text{C}$. On en déduit qu'il s'agit de l'acide maléique.

Conclusion

Il a été vu que l'obtention de deux produits différents peut être due à la nature des intermédiaires réactionnels et la présence de centres stéréogènes, et avons étudié des méthodes pour différencier ces produits.

Expérience 1 - Titre : Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution d'acide tartrique au Polarimètre de Laurent.

Phase présentée au jury : Mesure du pouvoir rotatoire de deux solutions contenant des espèces énantiomères, l'acide L-(-)-tartrique et D-(+)-tartrique. L'expérience a été présentée dans le compte-rendu plus haut. Masse de 2,0g d'acide tartrique dissout dans 20mL d'eau, concentration massique d'environ 10% en acide tartrique. Le pouvoir rotatoire de spécifique du D(+) est de $12.5^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. On attendrait un pouvoir rotatoire de 1.25° , cette valeur est très faible...

Durée de la manip : 3min

Expérience 2 - Titre : Mesure de la Température de fusion de deux diastéréoisomères.

Phase présentée au jury : On veut différencier deux diastéréoisomères (Z) et (E) par mesure de leur point de fusion. On utilise l'acide maléique et l'acide fumarique. L'expérience a été présentée dans le compte rendu plus haut.

Durée de la manip : 2min

Questions posées et réponses proposées

Question : -Qu'est-ce que tu entends par « échelle macro » dans ta problématique ?

Réponse : « Echelle macro » correspond à la donnée des réactifs et produits, sans prendre en compte le mécanisme à l'échelle microscopique qui les relie. On ne comprend pas forcément pourquoi ni comment on peut obtenir des produits différents, ici des énantiomères, à partir de mêmes réactifs.

- Refais le mécanisme réactionnel de la première partie (Jean s'était trompé au tableau). Pourquoi le H vient se placer là ?

Pour des raisons de stabilité des carbocations, puisque les carbocations secondaires sont plus stables que les primaires.

- Erreur sur la définition d'un carbocation, il s'agit de l'espèce globale, pas de l'atome de C qui porte la charge +/- (idem carbanion).

- Est-ce possible qu'un carbocation primaire soit plus stable qu'un carbocation secondaire ? Est-ce que d'autres facteurs peuvent rentrer en compte dans la stabilisation ?

Par exemple par des effets de mésoméries avec des groupes phényles typiquement.

- Comment on repère les sites électrophiles et les sites nucléophiles ?

Par ex avec les charges partielles.

- Donne un nom à la première étape de la réaction ?

Addition

- Qu'est-ce qui est le plus stable entre un carbocation et un carbanion ?

Tout dépend des conditions dans lesquelles on se place. Certains solvants et/ou conditions de réactions vont stabiliser plutôt l'une ou l'autre des espèces.

- As-tu un exemple de réaction où l'attaque d'un côté ou de l'autre d'un carbocation n'a pas d'importance ?

Lorsque l'atome C du produit n'est pas asymétrique, ça n'a pas d'importance.

- Quelle propriété permet de différencier deux énantiomères plus généralement que le pouvoir rotatoire spécifique ?

- Précise la définition du pouvoir rotatoire.

Déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement, compté + dans le sens horaire, - dans le sens antihoraire.

- Y a-t-il un problème sur le schéma du polarimètre de Laurent ?

Equipénombre = blanc.

- On lit sur le polarimètre avec le vernier, pourtant les résultats sur le tableau donnent 1 chiffre significatif, quelle précision on a ?

La précision du vernier est plus grande que $0,1^\circ$ normalement c'est au centième de $^\circ$. A vérifier sur la notice du polarimètre.

- Comment vous avez préparé les échantillons d'acide tartrique ?

Masse de 2,0 g pesée précisément, dissout dans une fiole jaugée de 20mL avec de l'eau distillée.

- Choqué par le résultat des pouvoirs rotatoires ? Qu'est-ce qu'on conclut sur la stabilité de l'acide tartrique en solution ? Donc il s'est passé quoi ? C'est quoi un excès énantiomérique ? Détermine l'excès énantiomérique de ta solution.

$$ee = \frac{c_+ - c_-}{c_+ + c_-} \times 100$$

Loi de Biot : $\alpha = l\alpha_+(c_+ + c_-) = l\alpha_+(2x + 1) \times ee$.

- Pourquoi on a trouvé 142°C au lieu de 135°C au banc Kofler, qu'est-ce qui peut expliquer ça (autre la taille des cristaux) ? C'est quoi l'incertitude du banc Kofler ? Quel serait l'effet d'avoir de l'humidité ? Si on a un mélange des deux diastéréoisomères, ça a quel effet ?

Si on a un mélange de solide (globalement un produit impur) la température de fusion est abaissée par rapport à la température de fusion du corps pur (voir cours de thermochimie). La présence d'eau augmente la température de fusion car l'évaporation de l'eau nécessite de l'énergie. L'incertitude du banc Kofler est de $\pm 2^\circ\text{C}$ (correspond aux graduations).

- Comment on étalonne un banc Kofler ? Quel étalon as-tu choisi ? Si on avait de l'acide fumarique au lieu de l'acide maléique, on aurait pris le même étalon ?

Pour étalonner le banc Kofler on utilise des solides étalons et on choisit le solide ayant le point de fusion le plus proche de l'espèce dont on veut mesurer le point de fusion. Donc pour mesurer fumarique et maléique il faudrait des étalons différents.

- Donne le descripteur stéréochimique du premier stéréoisomère sur la slide avec les mélanges racémique.

Règles CIP (Cahn-Ingold-Prelog), classement des substituants du C asymétrique par ordre de priorité décroissante, configuration R.

- On a parlé de carbocations et carbanions, mais si on devait parler de radicaux ?

Ex de $\cdot\text{CH}_3$, très instable.

- Qd est-ce qu'on parle d'intermédiaires réactionnels dans d'autres domaines de la chimie ? Cinétique chimique, un intermédiaire réactionnel très instable va réagir « plus vite ». On peut, en général, lui appliquer l'AEQS dans le traitement d'actes élémentaires.

- Une espèce radicalaire se comporte plus comme un carbocation ou un carbanion ?

- Comment on sépare des diastéréoisomères ?

Ils ont des propriétés chimiques et physiques différentes, on peut utiliser des méthodes comme : recristallisation dans un solvant bien choisi, distillation fractionnée.

- Séparer des énantiomères ?

Réactions différentes avec des réactifs chiraux, donc il faut d'abord les faire réagir sur des espèces chirales pour former des diastéréoisomères qui seront plus facilement séparables.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Les manuels de physique-chimie contiennent des images très stéréotypées des métiers, comment y remédier en classe ?

Réponse proposée : Première chose, éviter de genrer les métiers qd on en parle. Deuxièmement, présenter des personnages historiques masculins et féminins. Troisièmement, séances d'orientation.

Les photos sont dans les manuels, les brochures, comment y remédier ?

Autre chose que le dire explicitement, je ne vois pas.

Commentaires du correcteur :

Pour ce qui est de contre carrer les stéréotypes de genres en science, il y a plusieurs leviers :

- Ne jamais genrer les métiers quand ils sont évoqués lors de cours.
- Utiliser des représentations/exemples autant d'homme scientifiques que de femmes scientifiques.
- Si des séances d'orientation sont organisés faire intervenir autant de femme que d'homme.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

L'élément imposé a été bien traité avec l'ajout de la différenciation de deux énantiomères grâce à la mesure d'un pouvoir rotatoire. Deux points du BO ont été traités (même si partiellement pour le deuxième) :

- Etablir la géométrie de carbocation et de carbanion 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.

D'autres points auraient mérité un traitement également, il est dommage de présenter la mesure d'un pouvoir rotatoire et de ne pas calculer l'excès énantiomérique alors que c'est demandé explicitement dans le programme (détails dans la partie scientifique). Des formes mésomères auraient aussi pu être développées de manière à montrer expliquer que la délocalisation aussi améliore la stabilité des carbocations. Ajouter ces points permettrait de traiter le BO de manière bien plus complète :

- 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

On évite les moyens mnémotechniques dans les leçons ainsi que les abréviations au tableau, surtout dans la problématique.

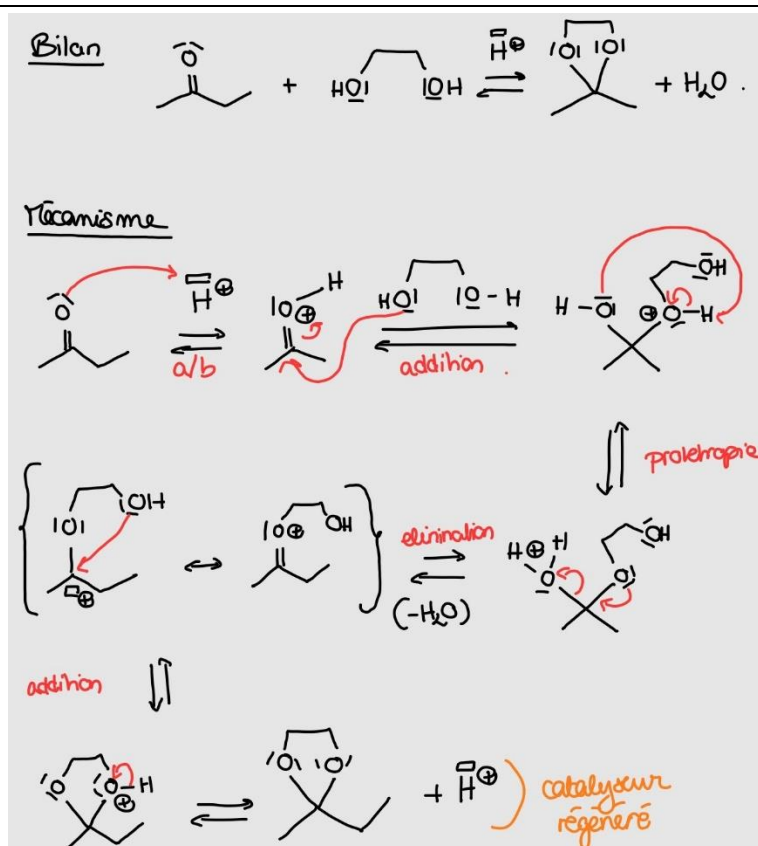
Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Ecriture de mécanismes

Pour écrire des mécanismes au tableau il faut faire attention à plusieurs points : il faut bien représenter tous les doublets non liants, il faut mettre des flèches en double sens entre les étapes (sauf si elles sont vraiment à sens unique) et il faut noter le nom des étapes au-dessus des flèches (a/b, AN addition nucléophile, SN substitution nucléophile, E élimination). D'autant que le BO fait mention du fait de nommer le type de réaction et que si ce n'est pas traité dans la leçon alors c'est en prérequis.

Réaction mettant en jeu des carbocations

Pour trouver des exemples de réactions mettant en jeu des carbocations, il est possible d'utiliser des SN1 ou des E1 pour montrer la présence de carbocation comme IR. Ils apparaissent aussi dans le mécanisme d'acétalisation.



L'idéal étant de prendre un exemple un peu plus complexe qui permettent d'obtenir un mélange de stéréoisomères pour identifier les énantiomères et les diastéréoisomères comme demandé dans le BO.

Intermédiaires réactionnels

Un intermédiaire réactionnel est une entité chimique qui est produite par un acte élémentaire puis qui est consommée dans un acte élémentaire suivant. Il n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction chimique. C'est souvent un carbocation, un carbanion ou un radical. Ces entités sont très instables et réagissent donc rapidement. Lorsqu'on étudie la cinétique des réactions il est souvent possible d'appliquer l'AEQS (Approximation des Etats Quasi-Stationnaires) à ces espèces car on considère qu'elles sont consommées aussi vite qu'elles sont produites.

Stéréoisomères

- Enantiomères : Deux énantiomères ont des propriétés physiques identiques mais ont des pouvoirs rotatoires opposés. Ils ont des propriétés chimiques identiques vis-à-vis de réactifs non chiraux. En présence d'un réactif chiral, les réactivités sont différentes. Les récepteurs biologiques étant, la plupart du temps, chiraux les propriétés biologiques des énantiomères sont différentes ce qui explique le problème de la thalidomide exposé en introduction. La séparation des énantiomères repose sur la différence de réactivité vis-à-vis d'un récepteur chiral, en effet, on fait souvent réagir les énantiomères avec une espèce chirale conduisant à la production de diastéréoisomères plus faciles à séparer notamment en utilisant des différences de solubilité.
- Diastéréoisomères : Les diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques qui peuvent différer ce qui permet des séparations plus faciles.

Pouvoir rotatoire

Pour les espèces chirales on parle d'espèce lévogyre (-) et dextrogyre (+) suivant qu'elles font tourner le plan de polarisation de la lumière vers la gauche ou vers la droite.

En effet lévogyre vient du latin *laevus* « gauche » et *gyre* « tourner » tandis que *dextra* fait référence à la droite.

Les énantiomères ayant des pouvoirs rotatoires opposés il est possible, à partir du pouvoir rotatoire d'une solution de déterminer la proportion de chaque énantiomère en solution.

Excès énantiomérique

L'excès énantiomérique s'exprime comme :

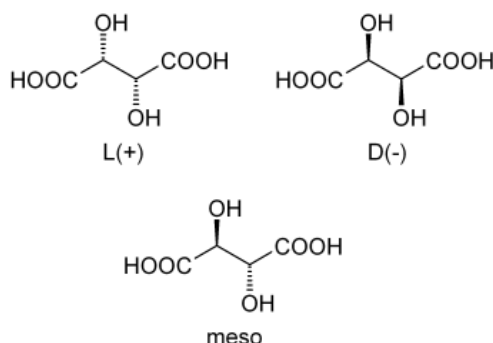
$$ee = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100$$

Avec x_1 et x_2 les quantités des deux énantiomères pris en compte.

Pour un exemple d'exercice d'exploitation du pouvoir rotatoire, regarder l'exercice 7.13 dans le Chimie PCSI Tout-en-1 5^e édition sur la mutarotation du glucose.

Acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide présent majoritairement dans le raisin ce qui en fait l'acide principal du vin sous sa forme (+). C'est un composé courant dans la nature, cependant les mélanges énantiomériquement purs sont toujours plus chers que les mélanges et la forme qui n'est pas présente naturellement (-) doit être plus chère à se procurer. C'est un bon exemple pour représenter les énantiomères et diastéréoisomères car il possède deux carbones asymétriques. Les tartrates ont été étudiés par Louis Pasteur.



Je n'ai pas d'idée pour la stabilité entre la préparation et la leçon...

Acides fumarique et maléique

La température de fusion de l'acide fumarique est documentée à 287°C c'est une température de décomposition, ce n'est donc pas la peine de la mesurer au banc Kofler. Pour l'acide maléique la température de fusion correspond plus à une plage qu'à une valeur et il se décompose au-dessus de 134°C ce qui peut aussi rendre la mesure au banc Kofler complexe.

Remarques sur les manipulations :

Il faut faire attention à bien manipuler avec **des lunettes** (toujours) et des gants quand nécessaire. Pour savoir quand il est nécessaire de mettre ou non des gants vous devez consulter les FDS (Fiche

de Données de Sécurité) sur lesquelles sont indiqués les précautions à prendre pour quelles concentrations.

Il était possible ici de préparer une des solutions devant le jury étant donné que la dissolution est au programme de STL. De plus, la mesure n'a pas été donnée avec le bon nombre de chiffres significatifs, il faut vérifier la notice du polarimètre.

Essayer de voir s'il n'y a pas une autre mesure de température de fusion de diastéréoisomères qui serait plus évidente à constater que celle de ces deux acides qui se décomposent plutôt qu'ils ne fondent.

Pour la partie sur les énantiomères ce serait encore plus parlant de mélanger les deux énantiomères dans une solution et de conclure sur l'excès énantiomérique en mesurant le pouvoir rotatoire.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

L'introduction pédagogique a été bien menée avec la description des pré-requis, des objectifs et des difficultés avec en plus une petite progression pédagogique. Le choix d'utiliser des modèles moléculaires pour parler de géométrie et de VSEPR est un point positif.

Eviter de représenter quelque chose qui s'appelle l'équipénombre en totalement éclairé sur un schéma explicatif.

Commencer la leçon par une problématique est à privilégier. Il faut veiller à ce qu'elle soit bien formulée, ici la notion de macroscopique rendait la problématique assez floue.

Autres traitements possibles :

Comme dit dans la partie générale, il aurait été judicieux de traiter plus d'aspect du BO.

Une fois que le cours de chimie organique aura été traité il sera possible de centrer cette leçon sur une synthèse qui servirait d'exemple général pour détailler la représentation des flèches courbes, les différentes étapes et s'intéresser aux stéréoisomères.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

- La chimie générale expérimentale de Jonathan Piard (pour le polarimètre)
- Techniques expérimentales de Anne Sophie Bernard
- Utiliser d'autres livres de PCSI pour compléter ou panacher les explications

LC n° 30 Titre : **Optimisation d'une étape de synthèse**

Niveau : T^{le} générale, spécialité physique-chimie

Élément imposé : **Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur la vitesse**

Présentée par : **Constant**

Correcteur.ice : **Lucie**

Date : **16 janvier 2025**

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :

Titre	Auteurs	Editeur (année)
Physique-chimie Tle spécialité (2020)	divers	Hatier

Plan détaillé

Niveau choisi pour la leçon : celui qui était imposé

Introduction pédagogique

La leçon s'inscrit dans la thématique « élaborer des stratégies de synthèse en chimie organique ». Elle précède les synthèses multi-étapes, que cette leçon introduit.

Objectifs :

- comprendre la nécessité d'optimiser une étape de synthèse
- identifier les facteurs qui influencent la vitesse et le rendement d'une étape

Difficultés :

- comprendre l'évolution du rendement en fonction des quantités de matière initiales
- comprendre la notion de déplacement d'équilibre par élimination des produits

Introduction

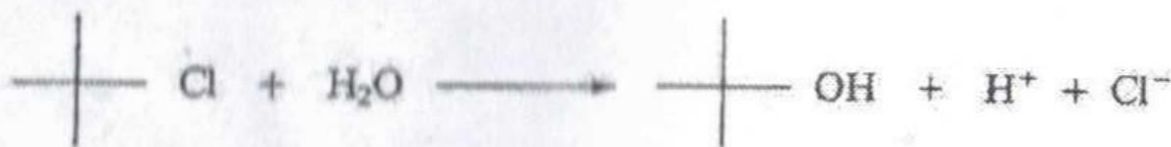
Faire des synthèses est important dans l'industrie, avec d'innombrables intérêts industriels. Il y a énormément d'enjeux (financiers, techniques, ...). Optimiser une synthèse signifie diminuer son coût et/ou son impact environnemental. Pour ce faire, on peut la rendre la plus rapide ou maximiser son rendement.

Problématique : Comment optimiser une étape de synthèse ?

I/ Contrôle cinétique

A/ Influence de la température

On s'intéresse à la solvolysé du chlorure de tertio-butyle dont l'équation de réaction s'écrit :



Nous regardons le profil temporel de la concentration des produits par conductimétrie. Constant l'a fait (avec son fidèle technicien) à 20°C et à 40°C. Le suivi conductimétrique est possible par la loi de Kohlrausch. La cinétique est d'ordre 1 donc :

$$\sigma(t) = (\lambda^\circ_{\text{H}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}) x(t) = (\lambda^\circ_{\text{H}^+} + \lambda^\circ_{\text{Cl}^-}) c_0(1 - e^{-kt})$$

où $x(t)$ est l'avancement, $x(t) = [\text{H}^+](t) = [\text{Cl}^-](t)$. La grandeur c_0 est la concentration initiale en tBu-Cl.

Constant prélève 1,00 mL de tBu-Cl à la pipette jaugée, qu'il met dans de l'acétone. Lorsque le tout est thermalisé, il commence le suivi conductimétrique. Il obtient les courbes suivantes :

Température (°C)	Temps de demi-réaction (s)
20,9°C	1161
40,2°C	349
56,3°C	<i>Courbe faite en direct – analyse qualitative</i>

Plus la température augmente, plus la réaction est rapide. Mais ceci a un coût énergétique, donc on peut procéder autrement.

B/ Catalyseurs

Un catalyseur est une substance qui accélère la vitesse d'une réaction mais qui n'intervient pas dans l'équation-bilan.

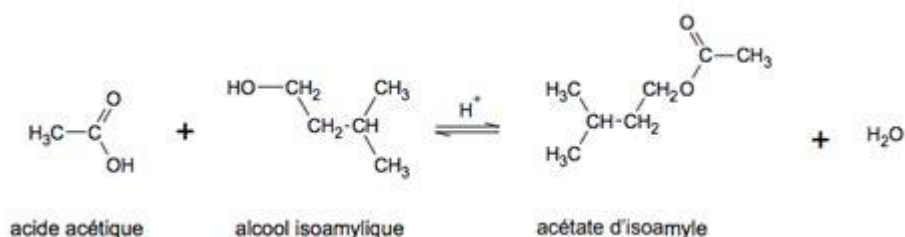
Exemple : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. L'eau oxygénée n'est thermodynamiquement pas stable à température ambiante, mais il y a un blocage cinétique. Les ions Fe(III) catalysent la réaction : on observe un dégagement gazeux quand on introduit du fer. C'est un exemple de catalyse homogène.

On peut aussi avoir de la catalyse hétérogène ou enzymatique.

II/ Optimisation du rendement

Le rendement d'une réaction, noté η , est le rapport entre la quantité de produit obtenu et la quantité maximale qu'on pouvait obtenir.

Prenons l'exemple de la synthèse de l'arôme de banane (on note A l'acide acétique et B l'alcool isoamylique) :



En supposant que l'alcool soit limitant, on peut calculer $\eta = 1/(1 + n_B/n_A)$. Le rendement dépend de n_A même si B est limitant !

Expérience 1 - Titre : Solvolysé du chlorure de tertiobutyle

Référence complète : Blanchard, *Chimie organique expérimentale*, Hermann (p. 167)

Équation chimique et but de la manip : $\text{tBu-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{tBu-OH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Le but est d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de la réaction. Grâce aux ions produits, on peut suivre la réaction par conductimétrie.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : On fait varier la température grâce au bain thermostaté, à 20°C puis 40°C (60°C pendant la leçon).

Commentaire éventuel : **Ne pas dépasser la température d'ébullition de l'acétone de 56°C !**

Phase présentée au jury : On présente le début du suivi à 56°C (c'était un hasard ...)

Durée de la manip : 20 minutes

Expérience 2 - Titre : Dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions ferriques

Référence complète : maison

Équation chimique et but de la manip : On montre le rôle catalytique des ions ferriques dans la dismutation d'équation $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, en introduisant de l'eau oxygénée dans des tubes à essais puis des quantités différentes d'ions Fe^{3+} .

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Commentaire éventuel : La catalyse met quelques instants pour démarrer, ne pas prendre peur.

Phase présentée au jury : Tout

Durée de la manip : 5 minutes

Questions posées et réponses proposées

Qu'aurais-tu fait avec plus de temps ?

J'aurais expliqué le principe de déplacement d'équilibre par élimination des produits et présenter une courbe $\eta = f(n_A)$.

À quel niveau est abordée la cinétique d'ordre 1 ?

En Terminale, une ou deux séquences avant cette leçon.

Comment remettre en tête la cinétique aux petites têtes blondes ?

On peut refaire le calcul rapidement. **+ quizz (wooclap...)**

Qu'envisages-tu en TP avec les élèves ?

On pourra faire la synthèse de l'arôme de banane, éventuellement refaire la solvolysse.

As-tu un exemple de synthèse industrielle ?

Dans l'industrie pharmaceutique, on synthétise la plupart des principes actifs des médicaments.

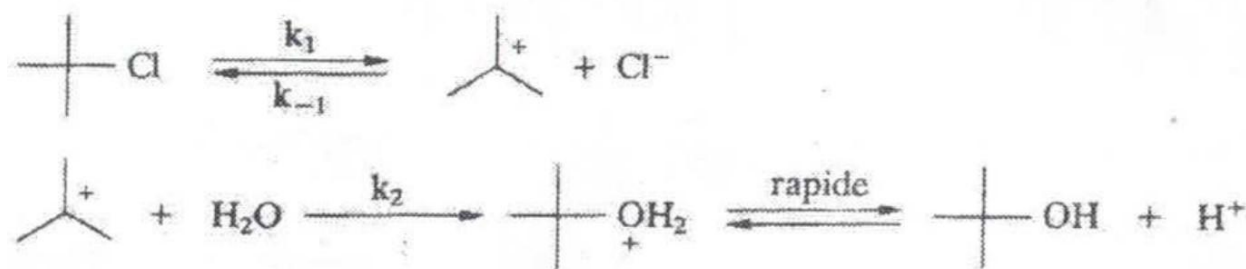
Justifie que le I/ est du contrôle cinétique.

Les facteurs qui y figurent jouent sur la vitesse de la réaction.

Tu as parlé de pyrolyse, c'est quoi ?

Ça sert à nettoyer le four, c'était pour expliquer le sens de -lyse dans solvolysse.

Écris le mécanisme de la solvolysse.



[Discussion sur la bonne façon d'écrire un mécanisme : mettre des flèches et des flèches courbes : « Si un élève te demande d'écrire un mécanisme, ça va là ? » « En tout cas, moi ça me va »]

Le H⁺ existe tout seul en solution ?

Non, il se fait happer par de l'eau.

Comment s'appelle cette réaction ?

C'est une substitution nucléophile monomoléculaire.

La conductimétrie est-elle connue en Terminale ?

Oui, au maximum en Terminale.

Quels sont les risques en lien avec tes réactifs ?

L'acétone est irritant et s'évapore à faible température (56°C). Il ne faut donc pas trop augmenter la température !

Tu as parlé de catalyse homogène. Redéfinis.

Une catalyse est homogène lorsque les réactifs et le catalyseur sont dans une même phase.

As-tu des exemples de catalyse hétérogène ?

Par exemple, l'hydrogénation sur Pd.

Avec plus de temps, aurais-tu présenté le rendement autrement ?

(question à laquelle on ne peut pas répondre « oui » **si mais il faut alors justifier ses choix pédagogiques.**)

Réexplique comment tu obtiens η .

On calcule Q_r en fonction des quantités de matière des espèces considérées, et on prend $K^\circ=1$ car on a une estérification.

Quelle est la dimension de K° ?

Aucune !

Tu as un peu parlé de chimie verte, en quoi ça intervient ?

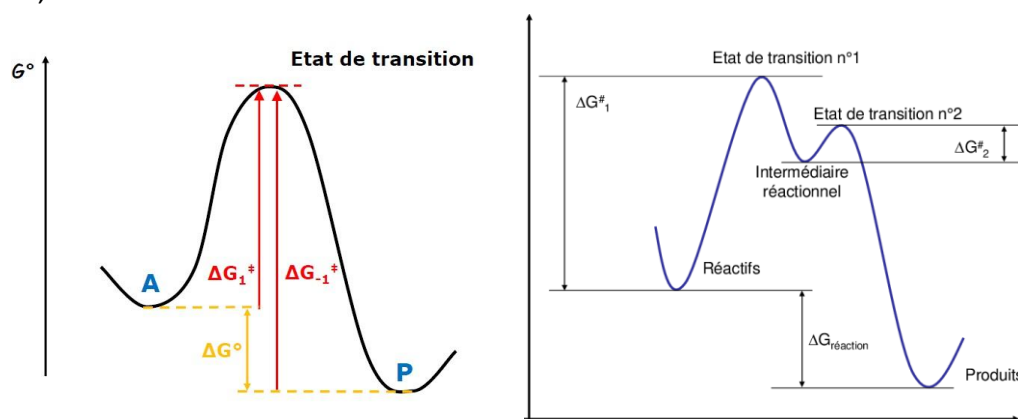
On peut optimiser aussi une synthèse en vertu des douze principes de la chimie verte, comme l'économie d'atomes ou l'utilisation de catalyseurs non toxiques.

Comment activer une réaction en utilisant autre chose que du chauffage ?

On peut peut-être utiliser des catalyseurs organo-métalliques. **On peut utiliser le micro-onde.**

Pourquoi le chlorure de fer catalyse la réaction ?

Les ions Fe(III) décomposent la réaction de dismutation en deux étapes cinétiquement plus faciles à franchir, comme ci-dessous :



Quelles autres techniques a-t-on pour déplacer l'équilibre d'une réaction ?

On peut jouer sur la pression ou introduire des composés inactifs.

Quand est-on sous contrôle cinétique ? Sous contrôle thermodynamique ?

Globalement, quand la température est « élevée » on est sous contrôle thermodynamique, sinon on est sous contrôle cinétique. Aussi, à temps « courts » le contrôle est cinétique et il devient thermodynamique à temps « longs ».

Quel est le risque de chauffer trop ?

On peut dégrader des réactifs qui deviennent des réactifs secondaires. Cela diminue le rendement et oblige à rajouter des étapes de purification.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Qu'est-ce qu'un bon établissement scolaire ?

Réponse proposée : Cela dépend de ce qu'on entend par « bon » et celui qui juge. Les élèves ? Les enseignants ? Les parents ? Pour les enseignants, une bonne cohésion et une bonne entente avec les autres personnels est primordiale et fait de l'établissement un « bon établissement ». Pour les élèves et les familles, la communication est primordiale tout comme l'assurance d'un apprentissage qui se fait dans les meilleures conditions. À cette fin, les rencontres parents-professeurs sont essentielles. La diversité des représentants au Conseil d'Administration (élèves, parents, professeurs, administratifs) permet de recouper les approches et de trouver la meilleure voie pour tous, notamment avec le budget.

Est-ce qu'un bon lycée a un bon budget ?

En premier lieu, il y a plein de lycées qui n'ont pas un bon budget... Même si les professeurs n'ont pas un grand poids dans le budget, ils peuvent jouer un rôle au CA ou encore en gérant de façon opportune les ressources mises à leur disposition.

Commentaires du correcteur :

La réponse était très bien. Pour le lien parent-élève on peut ajouter l'organisation de journée portes ouvertes (type fête de la science etc).

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

Une leçon qui partait très bien. Bonne introduction pédagogique. Le plan est cohérent même si mal formulé et l'élément imposé est traité. Attention aux manipulations ! Il y a des problèmes de sécurité à ne surtout pas reproduire à l'examen (faire bouillir de l'acétone sans hotte). Attention également à la gestion du temps notamment pour la manipulation. Lorsque l'on voit qu'on perd trop de temps sur la manipulation on peut passer à autre chose et utiliser ce qui a été fait en préparation.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Le contenu scientifique de la leçon est bon, peut être un peu trop poussé pour des terminales dans la deuxième partie. Pour ce qui est des réponses aux questions, le mécanisme est connu ce qui est bien mais attention au formalisme qu'il ne faut pas négliger ! Le reste est globalement bon.

Remarques sur les manipulations :

Attention à ne pas faire bouillir les solvants organiques sans être sous hotte. Sinon les gestes sont bien réalisés. Attention aussi à bien homogénéiser surtout lorsque l'on voit les deux produits de part leurs couleurs.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

De bons choix pédagogiques et didactiques : les courbes modélisées sur python auraient été valorisées si tu avais eu le temps de les montrer, l'introduction pédagogique était parfaite, les explications en lien avec la pratique sont bonnes. Ce serait bien d'avoir un exemple concret de synthèse industrielle. Le tableau manque un peu de couleur. Le niveau est peut-être un peu trop élevé pour des terminales mais ça se justifie en disant que ce sont des « élèves parfaits ». Tu pourrais également exploiter plus le projecteur (projection d'exemple...) pour rendre la leçon plus dynamique.

Autres traitements possibles :

On peut, comme suggéré par l'une d'entre vous, partir de la réaction d'estérification et faire en préparation en chauffant à des températures différentes et, en tant que professeur, utiliser un Dean Stark pour déplacer l'équilibre.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Pour cela : Synthèse de l'acétate de benzyle (Gruber P403)

Fosset PCSI pour aller plus loin.

LC n° 51 Titre : Chimie et développement durable

Niveau : Tle STL SPCL

Élément imposé : Choisir et mettre en œuvre une variante d'un protocole pour améliorer le rendement d'une synthèse

Présentée par : Anouk PERREAU

Correcteur.ice : Nicolas LEVY

Date : 12/05/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
40 expériences illustrées de chimie générale et organique	E. Martinand-Lurin	De boeck (2012)	978-2-8041-7154-4
La chimie expérimentale – 2. Chimie organique et minérale	R. Barbe ; J.-F. Le Maréchal	Dunod (2007)	978-2-10-051377-2
Techniques expérimentales en chimie – Classes prépas et concours	A.-S. Bernard	Dunod (2018)	978-2-10-078106-5

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon : Tle STL SPCL</u></p> <p>Introduction pédagogique</p> <p>Objectifs : - Identifier l'excès d'un réactif, l'élimination d'un produit comme des facteurs influençant le rendement d'une réaction - Comprendre le montage Dean-Stark et le schématiser - Comparer 2 protocoles et choisir le plus pertinent - Identifier la concentration, la température et l'ajout d'un catalyseur comme des facteurs influençant la cinétique d'une réaction - Calculer le rendement d'une synthèse</p> <p>Difficultés : - Facteurs influençant la cinétique vs la thermodynamique => Bien insister sur la différence - Montage de chimie organique complexe => Schéma explicatif, montrer les différents éléments et insister sur leur rôle</p>

Introduction Un créateur de parfum cherche à synthétiser de l'arôme de jasmin : comment optimiser cette synthèse ?

Lancement de la synthèse (chauffage à reflux) : pipetage de l'alcool benzylique et lancement de l'agitation et du chauffage (tous les autres réactifs sont déjà dans le ballon).

I- Optimisation du rendement

A- Définition

$$\text{Rappel : } \eta = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{theorique}}} = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{theorique}}}$$

Pour une synthèse en plusieurs étapes, le rendement global est le produit des rendements de chacune des étapes.

Il permet de qualifier l'efficacité d'une synthèse chimique : plus il est proche de 100 % et moins il y a de pertes.

/!\ rendement => on joue sur la thermodynamique de la réaction ie l'équilibre chimique

B- Présentation de la réaction

alcool benzylique + acide éthanóique glacial (dans APTS + cyclohexane) → acétate de benzyle + eau

Cette réaction est appelée estérification

Il est important de toujours regarder les fiches de sécurité des produits

Constante d'équilibre $K^\circ \approx 4$ => rendement maximal de ~ 67 %

C- Facteurs d'amélioration du rendement

On joue sur l'équilibre : on fait en sorte de toujours avoir $Q_r < K^\circ$

Ici, on a 3 possibilités pour améliorer le rendement :

- mettre un réactif en large excès ; pb : on gâche du réactif
- on élimine un des produits au fur et à mesure que la réaction se fait => on utilise un montage de Dean-Stark
- si la réaction n'est pas athermique, on peut se placer à une température où K° est maximale

D- Synthèse par montage de Dean-Stark

Présentation du montage et de l'utilité du Dean-Stark

Slide : Proposition de plusieurs protocoles et discussion sur les avantages/inconvénients de chacun (avec et sans Dean-Stark et catalyseur) (protocoles trouvés dans les fiches d'accompagnement et adaptés à la synthèse montrée)

E- Rendement et analyse du produit

Présentation du résultat de la CCM réalisée en préparation (comparaison de l'alcool benzylique, du produit de la synthèse et de l'acétate de benzyle commercial)

Calcul du rendement avec le produit obtenu en préparation : $\eta = 89,6 \%$

II- Optimisation de la vitesse de réaction

A- Influence de la température et de la concentration

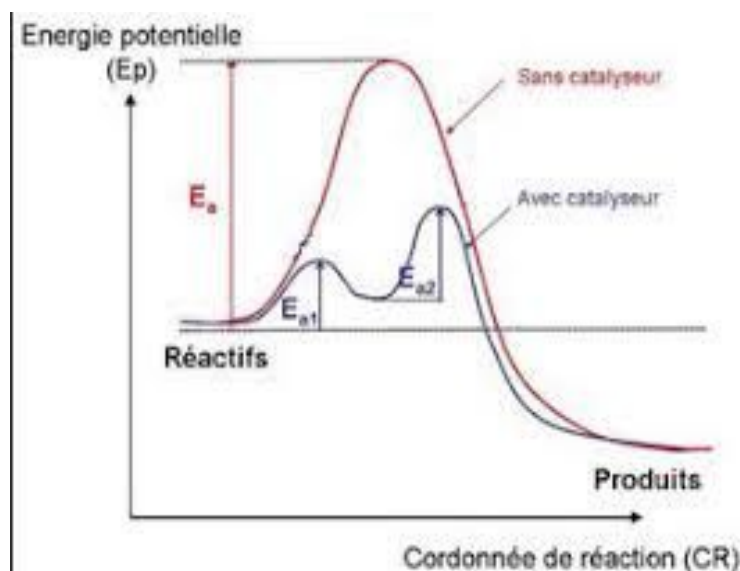
La vitesse de la réaction dépend du nombre de chocs entre les molécules :

=> plus le milieu est concentré, plus la vitesse de réaction augmente (rq : il existe de réactions pour lesquelles la concentration n'a pas d'influence)

=> Si T augmente, l'agitation thermique augmente donc la probabilité de choc augmente aussi

B- Ajout d'un catalyseur

Le catalyseur est une espèce chimique qui facilite la réaction mais qui n'intervient pas dans l'équation bilan. Au cours d'une transformation, l'énergie du système évolue : la catalyse permet d'abaisser l'énergie nécessaire pour lancer la réaction qui est appelée énergie d'activation (→ slide avec graphe $E=f(CR)$)



Conclusion : diagramme avec les principes de la chimie verte => ancrage des différentes stratégies vues pendant la leçon dans les différents principes.

Expérience 1 - Titre : Synthèse de l'acétate de Benzyle

Référence complète : 40 expériences illustrées : chimie générale et organique, E. Martinand-Lurin

Équation chimique et but de la manip : Synthétiser l'acétate de Benzyle (arôme de jasmin) et montrer l'intérêt de l'utilisation d'un Dean-Stark pour optimiser la synthèse d'un ester

Modification par rapport au mode opératoire décrit : N/A

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : Pipetage de 5mL d'alcool benzylique ajouté au mélange réactionnel (tous le reste était déjà dans le ballon) et lancement de la réaction d'estérification (chauffage + agitation)

Pesée du produit déjà purifié obtenu en préparation pour calculer le rendement

Durée de la manip : 10 min

Questions posées et réponses proposées

Question : Pourquoi avoir choisi la synthèse de l'acétate de benzyle alors qu'à un moment donné vous présentez une autre synthèse ?

Réponse : L'autre, c'est l'acétate d'éthyle. L'acétate de benzyle intéressera plus les élèves car on peut ancrer l'arôme dans la vie quotidienne. PB : on n'a pas trouvé la constante de réaction exacte pour l'acétate de benzyle d'où le fait de montrer un autre exemple. En fait, l'acétate d'éthyle c'est l'arôme du rhum.

Question : Pourquoi de pas avoir utilisé la réaction proposée dans les documents d'accompagnement (l'acétate d'isoamyle = arôme de banane) ?

Réponse : Pour avoir un protocole plus détaillé

Question : Qu'est-ce que l'économie d'atomes et quelle analyse documentaire sera proposée ?

Réponse : On compte le nombre d'atomes utiles à la molécules d'intérêt par rapport au nombre d'atomes jetés (produits secondaires, réactifs non utilisés, ...). On propose la synthèse de l'octane-2-one (cf activité) mais en fait ce n'est pas vraiment une économie d'atomes, c'est plutôt un exemple de chimie douce vs dure.

L'exemple classique : synthèse de l'ibuprofène (cf Culture Sciences Chimie) : comparaison du procédé Boots et du procédé BHC

Question : Nom de la formule de l'économie d'atomes ?

Réponse : Facteur E (somme des déchets / somme des réactifs) ou utilisation atomique

Question : Que veut dire acide acétique glacial ?

Réponse : Veut dire qu'il est très concentré ($\geq 90\%$). (En réalité c'est l'acide acétique pur donc $> 99\%$ de pureté)

Question : Réécrire l'équation de réaction de la synthèse

Réponse : Il y avait une erreur sur la formule topologique du produit pendant la leçon

Question : Faire le mécanisme réactionnel

Réponse : cf cours estérification

Question : A quoi sert l'APTS ? Que veut dire l'acronyme ?

Réponse : Catalyseur qui fournit un proton en phase organique. Acide para-toluène sulfonique

Question : Pourquoi ne pas utiliser de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique ?

Réponse : Acide organique (soluble en phase organique)

Question : Pourquoi utiliser le cyclohexane comme solvant alors que l'acide éthanoïque glacial et l'alcool benzylique sont miscibles ?

Réponse : Pour la synthèse de l'ester, pas besoin de solvant. Ici, il faut un solvant avec le Dean-Stark pour avoir un volume constant dans le ballon et former l'hétéroazéotrope cyclohexane-eau qui a une température d'ébullition très faible par rapport aux réactifs.

Question : Quelles sont les 3 grandes familles d'arômes qui constituent les parfums ?

Réponse : les esters, les aldéhydes et les cétones

Question : Pourquoi cherche-t-on à minimiser le nombre d'esters dans la composition d'un parfum ?

Réponse : Les esters se dégradent en présence d'eau (hydrolyse et formation de l'acide carboxylique correspondant \Rightarrow attaque la peau). Possibilité aussi d'une transestérification (donc on change l'odeur)

Question : Lien entre Q_r et K°

Réponse : $K^\circ = Q_r$ à l'équilibre. Relié à l'enthalpie libre standard de réaction

Question : Lien avec la température ?

Réponse : cf Formule de Van't Hoff

Question : Réexpliquer le diagramme $E = f(\text{CR})$

Réponse : cf cours

Question : Nom du composé en haut des courbes ?

Réponse : État de transition

Question : Pourquoi est-ce que la réaction est plus rapide si l'énergie d'activation est plus faible ?

Réponse : cf Loi d'Arrhénius

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Une grève s'annonce et tes élèves te demandent si tu fais grève. Si tu leur annonces que tu fais grève, que leur répondre quand ils demandent pourquoi ? Si tu ne leur dis pas si tu fais grève et qu'un parent d'élève t'envoie un mail pour te demander directement si tu fais grève ?

Réponse proposée : En tant que fonctionnaire, on a le droit de grève, mais aussi le devoir de neutralité donc on ne doit pas exposer ses opinions personnelles à toute la classe. Les élèves sauront de toute façon si on fait grève ou non. Ce n'est pas au professeur d'expliquer pourquoi il fait grève.

Si le parent harcèle de mails, on fait remonter.

Commentaires du correcteur : Dans le droit de grève, on n'a pas l'obligation de se déclarer gréviste auprès de la direction ou des élèves ou des parents. Si les élèves veulent vraiment savoir la raison de la grève, ils auront de toute façon l'information sur internet. On peut éventuellement leur donner simplement le mot d'ordre de la grève qui est public.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

L'ensemble de la thématique est traité ; veiller à équilibrer les parties.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

Remarques sur les manipulations :

On peut aussi suivre le document d'accompagnement sur le choix de synthèse de l'ester

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Autres traitements possibles :

Proposition de bibliographie supplémentaire :

LC n°13 Titre : Stratégie de synthèse multi-étapes

Niveau : Tle générale-spécialité

Élément imposé : Synthèse d'un amide en optimisant les conditions opératoires

Présentée par : Alex Jacquesson

Correcteur.ice : Lise Boutenegre

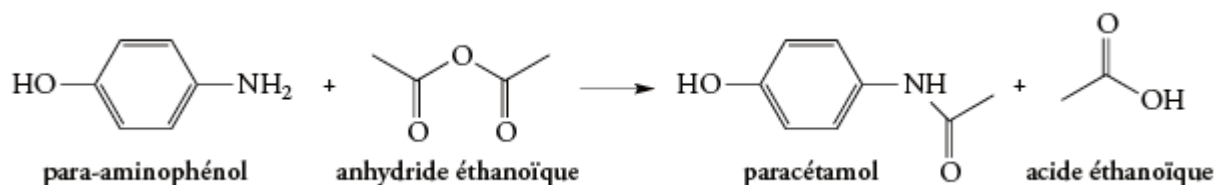
Date : 02/06/2025

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Physique chimie Tle S	Ruffenach, Cariat, Mora	Bordas 2012	978-2-04-732998-6
Physique Chimie Terminale générale	Bernard, Coppens, Prevost	Nathan 2020	978 209 172 925 1
Physique Chimie Terminale générale	Antczak, Fiat	Hatier 2020	978-2-401-06179-8
100 manipulations de chimie organique et inorganique	Mesplède	Bréal	2 7495 0060 5

Plan détaillé
<p>Prérequis :</p> <ul style="list-style-type: none">• Nomenclature• Montage à reflux <p>Introduction pédagogique</p> <p>Objectifs : Identifier des réactions d'addition, élimination, acide/base</p> <p>Analyser une séquence de protection/déprotection</p> <p>Bien cerner les enjeux et le principe de la synthèse écoresponsable</p> <p><i>1 min</i></p> <p>I. Stratégie de synthèse</p> <p>A. Synthèse du paracétamol</p> <p>Rappel des règles de sécurité : Port de gants, blouse, lunettes et travail sous hotte</p>

Voie de synthèse :



Montage du reflux et de l'ampoule de coulée, allumage du chauffage et de l'agitation

Prélèvement de 7mL d'anhydride à l'éprouvette dans l'ampoule de coulée.

Versement au goutte à goutte

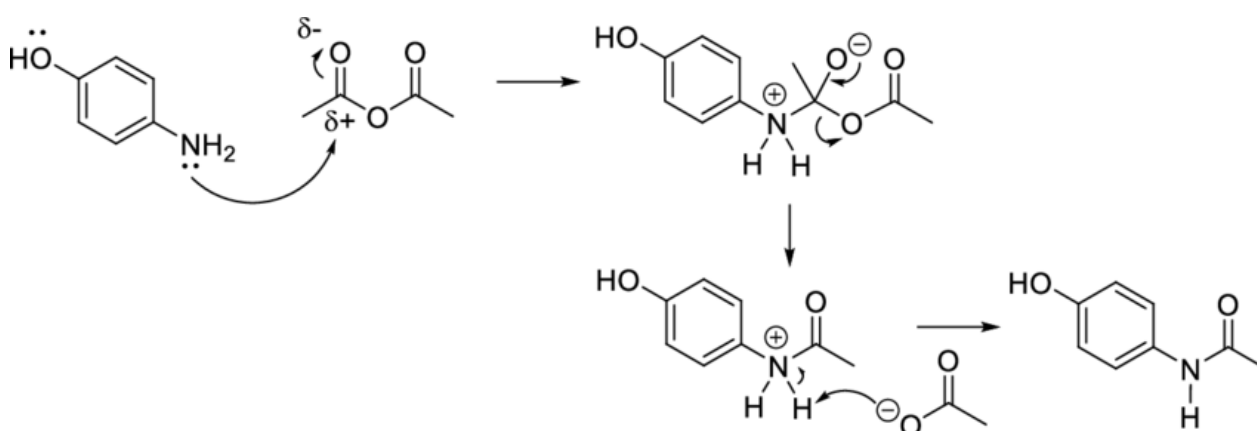
8min30

Paramètre d'optimisation : température

Séquence réactionnelle : Suite d'étapes qui mène des réactifs aux produits.

La définition indiquée ici correspond plutôt à la définition du mécanisme réactionnel (pour lequel il faut représenter les flèches courbes ET les doublets non liants).

Une séquence réactionnelle correspond à une suite de réaction chimique qui permet, à partir d'un réactif simple d'obtenir des molécules complexes. Une séquence réactionnelle peut contenir des étapes telles que : protection, déprotection, addition, substitution, ...)



Identification de 3 grands types de réaction :

- (1) 2 molécules dont l'une possède une insaturation → 1 molécule : **Addition**
- (2) 1 molécules → 2 molécules, avec une insaturation : **Élimination**
- (3) Réaction **acide-base** : une base et un acide s'échange un proton

17min

B.Sélection d'un produit (protection/déprotection)

On peut chercher à oxyder la fonction aldéhyde du 3-hydroxybutanal mais problème : on va aussi oxyder l'alcool. On va donc faire une séquence de protection/déprotection

Protection : permet d'isoler le ou les groupes fonctionnels qui vont réagir

Oxydation : aldéhyde est transformé en acide carboxylique

Déprotection : Etape qui finalise la séquence.

22 min 30

II. Synthèse éco-responsable

Repose sur les 12 principes de la chimie verte -> un ensemble de règles auxquelles les chimistes doivent obéir.



Principe d'économie d'atomes :

Maximiser le nombre de molécules intégrées dans le produit \Rightarrow diminution de la quantité de sous-produits \Rightarrow diminution de la pollution associée

Catalyseur :

- \rightarrow Sélectif
- \rightarrow Diminution de la consommation d'énergie
- \rightarrow Diminution du nombre de réactifs employés

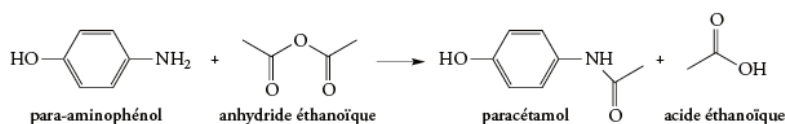
Solvants verts :

Diminue le risque pour les êtres humains et pour l'environnement

30 min

Expérience 1 - Titre :

Référence complète



Équation chimique et but de la manip :

Objectif : synthétiser du paracétamol

Phase présentée au jury : Montage du reflux et de l'ampoule de coulée. Remplissage de l'ampoule de coulée.

Durée de la manip : 5 min

Questions posées et réponses proposées

Question : Autres exemples d'EPI que ceux cités ?

Réponse : Masque

Question : Pourquoi on utilise une sorbonne ici ?

Réponse : Pour se protéger de l'anhydride dont les vapeurs sont toxiques.

Question : Quel peut être l'autre utilité d'une sorbonne ?

Réponse : Pour se protéger de produits inflammables.

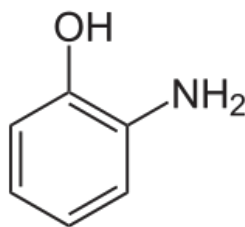
Question : Pourquoi on utilise un anhydride dans cette synthèse ?

Réponse : Pour avoir un dérivé d'acide qui va être activé.

Question : Comment on obtient l'anhydride ?

Réponse : Par dessiccation d'un acide carboxylique ou avec un chlorure d'acyle

Question : Dessin du orthoamminophénol ?



Réponse :

Question : Notation para connu en terminale générale ?

Réponse : Non

Question : Pourquoi avoir détaillé le montage à reflux alors qu'il est en prérequis ?

Réponse : On ne l'avait étudié que théoriquement.

Question : Quel est la suite de la synthèse ?

Réponse : On cristallise le paracétamol en trempant dans un bain eau-glace. On filtre pour récupérer le paracétamol.

Question : Pourquoi utilise une ampoule isobare ?

Réponse : Ce n'était pas nécessaire ici

Question : Quel est le solvant ?

Réponse : L'acide éthanoïque

Question : Que peut-on dire par rapport au fait que c'est également un produit de la réaction ?

Réponse : Cela va déplacer l'équilibre dans le sens indirect.

Question : Est-ce que c'est en opposition avec la température pour accélérer la réaction ?

Réponse : Non : la température c'est un aspect cinétique, le déplacement d'équilibre c'est un aspect thermodynamique.

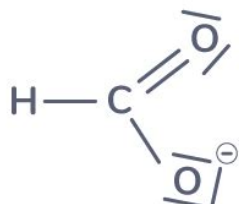
Question : Comment voir que la température permet d'accélérer la réaction ?

Réponse : On peut se mettre à différentes températures et suivre la cinétique par prélèvements successifs.

Question : Moyen plus efficace ?

Réponse : On fait avec et sans chauffage, on voit que la réaction n'a pas lieu à Tamb.

Question : Schéma de Lewis d'un ion carboxylate ?



Réponse :

Question : Est-ce que les flèches courbes ont été vues ?

Réponse : Oui

Question : Différence entre séquence et mécanisme réactionnel ?

Réponse : Une séquence réactionnelle c'est une suite d'étapes de synthèse, le mécanisme c'est une suite d'actes élémentaires (en particulier avec des flèches courbes et des intermédiaires réactionnels).

Question : Quel oxydant pour oxyder aldéhyde et pas l'alcool ?

Réponse :

Question : La protection permet d'isoler les groupes fonctionnels, dans quel sens « isoler » ?

Réponse : Cela signifie qu'on peut ensuite faire une réaction sur un seul autre groupe fonctionnel.

Question : Quel réactif pour protection de l'alcool ?

Réponse : On peut utiliser un éther silylé ou un chlorure d'acyle.

Question : Est-ce que la synthèse du paracétamol pourrait s'interpréter comme une réaction de protection dans un autre contexte ?

Réponse : Oui on protège alors l'amine.

Question : Exemple de synthèse qui met en jeu protection/déprotection ?

Réponse : On peut citer la synthèse de la brévétoxine B (p665 Chimie PCSI/MPSI De boeck 2014) (peut-être qu'il y a mieux).

Question : Déprotection finalise toutes les synthèses ?

Réponse : Non

Question : Une étape de protection/déprotection est-ce que ça rentre dans la chimie verte ?

Réponse : Non -> grosse utilisation d'atomes

Question : Est-ce qu'on peut quantifier l'économie d'atomes ?

Réponse : La masse molaire du produit divisée par celle des réactifs (avec coef stoechiométriques)

Question : Les catalyseurs c'est quel type de produits chimiques ?

Réponse : Généralement des métaux lourds -> polluants, mais on peut aussi utiliser des catalyseurs enzymatiques.

Question : Quels problèmes de mise en place avec un catalyseur enzymatique ?

Réponse : Très cher et très sensible, par exemple à la température

Question : Exemple de solvant vert ?

Réponse : L'eau, l'éthanol, liquide ionique, CO₂ supercritique

Question : Quel est le meilleur solvant vert ?

Réponse : Ne pas utiliser de solvant.

Question : Synthèse de la chalcone, commentaire ?

Réponse : On peut la faire dans un mortier -> sans solvant

Question : Quelle expérience proposeriez-vous pour la capacité expérimentale du BO : « *Mettre en oeuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.* »

Réponse : On peut faire la synthèse du paracétamol

Question : Quel est l'impact environnemental d'une synthèse industrielle ?

Réponse : C'est globalement négatif : il faut chercher à le réduire -> principe de la chimie verte.

Question : Comment sont retraités les solvants chimiques ?

Réponse : Ils sont brûlés.

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : Vous rencontrez deux élèves qui se battent dans le couloir et un surveillant qui hésite à intervenir.

Réponse proposée : On commence par interpeller les élèves à l'oral, on essaye d'apaiser la situation.

Commentaires du correcteur : On peut indiquer au surveillant d'aller chercher le CPE. On évite d'intervenir physiquement.

Champ libre pour le correcteur (compléments, propositions de manipulations ou de bibliographie)

Remarques générales (articulation titre/élément imposé/niveau) :

L'élément imposé n'est pas assez traité dans le cadre de la LC, il faudrait l'utiliser comme fil conducteur et surtout mener la manipulation à son terme. Ici le fait de ne pas aller au bout de la manipulation déséquilibre le plan global de la leçon. Les notions abordées sont adaptées au niveau mais il manque des notions importantes inscrites au BO comme l'utilisation de banques de réactions ou encore la notion de séquence réactionnelle qui est mal définie.

Remarques sur le contenu scientifique de la leçon :

- Une **séquence réactionnelle** peut aussi être appelée séquence multi réactions, ce terme fait référence au fait d'effectuer plusieurs transformations successives qui peuvent transformer des groupes caractéristiques et/ou des chaînes carbonées pour synthétiser une espèce voulue à partir d'autres espèces.
- Pour réaliser l'addition, Alex a utilisé **une ampoule de coulée isobare**. Cette ampoule possède une tubulure latérale qui permet de faire l'équilibre des pressions de part et d'autre du robinet ce qui permet l'écoulement du liquide quand l'ampoule est bouchée. Pour le paracétamol ce n'est pas une nécessité absolue, ça le devient quand on veut réaliser des montages sous atmosphère inerte comme une synthèse d'organomagnésien (niveau PCSI).
- L'économie d'atome peut se calculer formellement, un article détaille ce principe de la Chimie Verte sur le site de culturescienceschimie avec l'exemple de l'ibuprofène :
<https://culturescienceschimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/methodes-et-outils/les-concepts-de-la-chimie-verte-utilisation>
C'est aussi traité par l'académie de Montpellier pour les terminales STL-SPCL
https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/18433/mod_resource/content/3/Chapitre%205%20-%20Aspects%20macroscopiques%20-%20Activit%C3%A9%205%20economie%20d%20atomes.pdf
- Pour les oxydations, il faut connaître la différence entre les oxydants doux (Sarrett) qui vont permettre d'oxyder un alcool primaire en aldéhyde et les oxydants fort qui vont oxyder un alcool primaire en acide carboxylique (KMnO_4).
- On ajout de l'acide acétique dans la synthèse du paracétamol permet de stabiliser l'anhydride et de faire en sorte que le phénol soit protoné mais pas l'aniline et donc de rendre le paraaminophénol plus réactif.
- Les solvants chimiques sont la plupart du temps brûlés.
- Les solvants verts sont également traités sur le site culturescienceschimie avec trois articles que vous pouvez retrouver ici :
<https://culturescienceschimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/methodes-et-outils/solvants-et-chimie-verte-13-les-solvants-en-chimie>

Remarques sur les manipulations :

Il faut traiter la manipulation en entier et en chimie organique il faut, autant que possible arriver à un produit caractérisé et à un calcul de rendement.

Remarques sur les choix pédagogiques et didactiques :

Il est essentiel de présenter tous les types de réaction cités avec des exemples notamment pour les protections et les déprotections. Par exemple, il est cité en toute lettre d'identifier des étapes de protection et déprotection dans une séquence réactionnelle. Il faut donc montrer au moins un exemple de séquence un peu complexe pour en étudier les différentes étapes.

Ces exemples peuvent être trouvés dans les livres d'exercices :

- Synthèse d'une phéromone (Terminale Physique Chimie Nathan p.235)
- Synthèse de la testostérone (Terminale Physique Chimie Hachette p.211)
- Banque de réaction (Exercice 49 p.281 Terminale Physique Chimie Hatier)

Vous pouvez aussi utiliser ces livres pour trouver des banques de réaction à projeter pendant la LC.

Autres traitements possibles :

- I. Stratégie de synthèse multi-étape
 1. Classification des étapes
 2. Utilisation d'une banque de réaction
 3. Séquence réactionnelle
- II. Synthèse écoresponsable
 1. Impact environnemental des synthèses
 2. Améliorations possibles

OU

- I. Optimisation d'une étape de synthèse
 1. Augmentation de la vitesse de réaction
 2. Optimisation du rendement
- II. Stratégie de synthèse multi-étapes
 1. Classification des étapes
 2. Utilisation d'une banque de réaction
 3. Séquence réactionnelle

A voir quelle partie du BO vous préférez présenter.

Pour la synthèse écoresponsable je ne vous conseille pas de trop vous lancer sur les 12 principes de la chimie verte si vous ne maîtrisez pas forcément ces 12 principes parfaitement.

Proposition de bibliographie supplémentaire :

Quelque soit la manipulation que vous réalisez, il est toujours bon de relire le chapitre associé dans le livre de Anne-Sophie Bernard pour se sentir à l'aise sur les questions de gestes.

Dans les livres de terminale, en plus de regarder le cours, allez piocher dans les exercices pour des exemples, certains sont corrigés et cela permet d'avoir des exemples niveau lycée.

Ne pas hésiter à utiliser des livres de prépa (PCSI) quelque fois pour trouver des exercices ou des exemples un peu plus poussés/pour réviser.