

LC 09 : Synthèse chimique - Aspect macroscopique et mécanisme réactionnel

Armél JOUAN, Géraud DUPUY

April 21, 2021

Niveau : Lycée

Prérequis :

- Spectroscopie infrarouge
- Schéma de Lewis
- Equation bilan
- Groupes caractéristiques
- Nomenclature
- Principe de l'extraction liquide-liquide
- Electronegativité, liaisons polarisées

Introduction

Lors d'une synthèse, on part d'un ou plusieurs réactifs de base en voulant arriver à une ou plusieurs molécules cibles, en cherchant à modifier ou rajouter des fonctions chimiques. Dans cette leçon, on va caractériser les transformations qui se font lors d'une réaction, et s'efforcer de comprendre les processus microscopiques qui expliquent la réactivité observée.

1 Aspects macroscopiques

1.1 Equation bilan

- (sur diapo) Equation bilan de la synthèse de l'ester de poire : décrire la réaction et le protocole.
- Manip (1): Test au sulfate de cuivre anhydre pour révéler la présence d'eau dans le brut réactionnel.

1.2 Types de réactions

- Substitution, addition, élimination : définition + exemples
- (sur diapo) Retour sur l'équation bilan : on a substitué une fonction ester à une fonction alcool.
- (sur diapo) Montrer les spectres IR (3) obtenus en préparation avant réaction (3-méthylbutan-1-ol et acide éthanoïque) et après réaction (brut réactionnel) : il reste de l'acide éthanoïque.
- Manip (2): Lavage de la phase organique obtenue après l'extraction au diéthyler (faite en préparation ; cf Questions, Remarques pour les précautions à prendre). Sur diapo : schéma de l'ampoule à décanter, et tableau récapitulant les différences de solubilité.
- (sur diapo) Montrer le spectre IR (3) obtenus en préparation après extraction, lavage, et évaporation de l'éther.

Transition didactique : On sait désormais caractériser les transformations macroscopiques qui se font lors d'une réaction ou d'une synthèse, tâchons désormais d'expliquer pourquoi ces transformations se font.

2 Aspects microscopiques

2.1 Acte élémentaire

Une synthèse se décompose en réalité en une succession de réactions microscopiques : les actes élémentaires.

- Définition : réaction en une seule étape modélisée par un choc efficace ([sur diapo](#)) entre deux entités chimiques.
- Cette succession d'actes élémentaires constitue le mécanisme réactionnel.

Transition : on va désormais décrire ces actes élémentaires.

2.2 Sites donneurs et accepteurs

- Rappel bref électronégativité et liaison polarisée, délocalisation des électrons.
- Définition de :
 - Site donneur, riche en électrons : doublet non liant, double liaison, atome δ^-
 - Site accepteur, pauvre en électrons : atome δ^+
- Exemple ([sur diapo](#)) : retour sur les réactifs de l'estérification de l'ester de poire.

2.3 Mécanisme réactionnel

- Un acte élémentaire est l'attaque d'un site donneur sur un site accepteur : formalisme de la flèche courbe.
- Un mécanisme réactionnel est la succession de ces actes élémentaires.
- Retour sur le mécanisme de l'estérification. ([sur diapo](#)) : identifier les sites donneurs et accepteurs à chaque étape, tracer les flèches courbes correspondantes.

Conclusion de la leçon

Ouvrir vers les notions de la LC13 : mise en place d'une stratégie de synthèse en identifiant les transformations que l'on souhaite réaliser, et les différents mécanismes réactionnels permettant d'y parvenir.

Manipulations, Ressources

- (1) Synthèse de l'ester de poire + test sulfate de cuivre anhydre (mettre 3 mL d'acide éthanoïque si jamais on veut en avoir qui reste dans le milieu réactionnel).

Synthèse de l'ester de poire au four à micro-ondes

Objectifs :

Réaliser une réaction d'estérification de manière très rapide
Caractériser le produit obtenu
Pour ce TP vous pourrez vous aider du polycopié de techniques expérimentales (fiches 4, 11, 12)

Matériel à disposition

- Four à micro-ondes (500 W)
- 1 erlenmeyer de 10 mL
- 2 pipettes graduées de 5 mL
- 1 pipette Pasteur + poire
- 1 thermomètre gradué (allant jusqu'à 200°C)

Produits

- 3-méthylbutan-1-ol (CAS : 123-51-3)
- Acide éthanoïque glacial (CH_3COOH) (CAS : 64-19-7)
- Acide sulfurique 98% (H_2SO_4) (CAS : 7664-93-9)

Manipulation

Synthèse




-Prélever 1,5 mL d'acide éthanoïque glacial et 3,0 mL d'alcool et les mettre dans un erlenmeyer de 10 mL.
-A l'aide d'une pipette Pasteur en verre, ajouter 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Attention il ne sert à rien d'en mettre plus que cela.
-Placer le tout dans le four à micro-ondes sous la hotte.
-Mettre à chauffer pendant 1 à 2 minutes à puissance 500W. $\rightarrow 87,5^\circ\text{C}$
-Ouvrir le micro-onde et mesurer la température du mélange.
-Laisser refroidir. Sortir l'erlenmeyer du four, il doit s'en dégager une odeur caractéristique de poire. Attention ne pas sentir directement le mélange, il contient de l'acide sulfurique encore.
-Laisser refroidir.
-Ajouter 10 mL d'eau distillée puis transvaser le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter.
-Séparer les phases aqueuses et organiques puis extraire la phase aqueuse avec 3x10 mL d'éther diéthylique.
-Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (attention, il y a un dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$), puis avec une solution saturée de NaCl.

-Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer sur papier plissé et évaporer le solvant sous pression réduite.
-Caractériser le produit obtenu et calculer le rendement de la réaction
-Prélever à l'aide d'une pipette Pasteur quelques gouttes du produit. Les mettre dans 10 mL d'éthanol. Tremper une bandelette de papier, laisser évaporer.

Points de réflexion et exploitation de la synthèse

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?
- Ecrire le mécanisme de la réaction et bien identifier le sous-produit
- Quel risque-t-il de se passer si on chauffe pendant plus de 5 minutes ou si on ajoute trop d'acide sulfurique ?
- Comment caractériser expérimentalement le produit obtenu ? Proposer diverses méthodes et/ou un protocole expérimental.
- Comment s'assurer que la réaction est terminée ?
- Quel est l'avantage d'utiliser un four à micro-ondes pour cette synthèse ?

Données sur les produits manipulés :

Produits	Pictogramme	Phrases de sécurité
3-méthylbutan-1-ol		H226 + H332 + H335
Acide éthanoïque glacial		H226 + H314 + P280 + P305 + P310 + P338 + P351
Acide sulfurique concentré		H290 + H314 + P280 + P309 + P310 + P301 + P330 + P331 + P305 + P351 + P338

- (2) Extraction de l'ester de poire au diéthylique (3x10 mL), lavage au carbonate de sodium, séchage au sulfate de magnésium, évaporateur rotatif pour l'éther.
- (3) Spectro IR des réactifs, du brut réactionnel, et de l'ester extrait.
- <https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/electronegativite-pauling> pour les valeurs d'électronégativité.

Choix pédagogiques

J'ai choisi d'aborder les notions de la leçon telles qu'elles sont définies en filière générale, ce qui fait définir les réactions substitution, élimination, et addition comme des notions macroscopiques. On se retrouve alors à caractériser l'estérification comme une substitution (cf Questions, Remarques) ... m'enfin c'est la faute du programme aussi quoi.

Pour surmonter ce problème, on pourrait placer la leçon à un niveau STL, et alors basculer substitution, élimination, et addition comme des notions microscopiques, selon le type de plan suivant :

1. Aspects macroscopiques

(a) Synthèse

- Equation de la réaction
- Description du protocole

(b) Caractérisation macro

- Sulfate de cuivre, IR, CCM, indice de réfraction ...

2. Aspects microscopiques

(a) Acte élémentaire

(b) Sites nucléophiles, électrophiles, formalisme flèche courbe

(c) Types de réaction : substitution, élimination, et addition

(d) Mécanisme : retour sur l'ester de poire, description étape par étape.

Questions, Remarques

Questions:

- Précisez le cadre, les prérequis, le niveau ? Plutôt voie générale, après les notions de purification, séparation, contrôle de pureté. Niveau Terminale à priori.
- Quand est ce qu'on voit la spectro IR ? Première générale.
- Lors du test au sulfate de cuivre, d'où vient la coloration bleue ? Formation pentahydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, colorée. Interactions orbitales.
- Est ce que caractériser la réaction de formation d'ester de poire comme une substitution est critiquable ? Macroscopiquement, non, on a bien une substitution si on considère uniquement l'équation bilan. Microscopiquement, c'est une addition puis élimination.

- Spectro IR :
 - expliquer la différence des bandes O-H alcools et acide carbo ? Dimérisation pour les acides carbo, donc bande large ; pour les alcools, interactions moindres donc bande plus fine.
 - expliquer la différence de nombre d'onde pour la C=O entre l'ester et acide carbo ? Raisonner sur la loi de Hooke et les différents effets attracteurs et inductifs.
- Autres méthodes de caractérisation ? CCM, indice de réfraction, RMN ...
- Intérêt du lavage avec de l'hydrogénocarbonate saturé ? Eliminer les dernières traces d'acide ; ions formés très solubles en phase aqueuse donc ils ne restent pas dans la phase orga. Remarque
- Intérêt de l'entonnoir au dessus de l'ampoule à décanter ? Pour éviter de mouiller le rodage et de l'endommager.
- Remarque : réaliser le mélange phase orga - hydrogénocarbonate dans un bécher pour réaliser le dégagement gazeux (CO_2) à l'air libre, puis décanter ensuite. L'ampoule à décanter n'est pas une verrerie adaptée à un dégagement gazeux.
- Facteurs cinétique qui peuvent influencer sur les actes élémentaires ? Température, concentration, catalyseurs...
- La Loi qui donne l'impact de la température sur la cinétique ? Loi d'Arrhénius.
- Peux-tu tracer un profil réactionnel ? C'est quoi la différence entre un état de transition et un intermédiaire réactionnel ? Comment s'appelle la structure de la molécule dans l'état de transition ? Peux tu représenter un profil réactionnel avec IR ? Comment le profil réactionnel est modifié avec un catalyseur ?
- A quel niveau on définit l'électronégativité ? Dans quel cadre ? Quelle échelle as-tu utilisé ? Pauling. Il en existe d'autre ? Mulliken.

Remarques:

- Il serait bienvenu de calculer le rendement, pour rendre quantitative l'expérience, ainsi que de faire une CCM, plus fréquente au lycée que de la spectro IR.
- Attention à bien séparer les profils réactionnels avec et sans catalyseurs car ce ne sont pas les mêmes coordonnées réactionnelles.
- Attention, se préparer aux questions de stabilité des intermédiaires réactionnels et postulats de Hammond. C'est au programme de STL.

Bibliographie + BO STL

- Term spé Hatier, chap 9

Synthèses chimiques (STL)	
<p>Cette partie aborde les principales techniques de synthèse, de séparation et de purification, avec les contrôles de pureté associés. Les réactions de la chimie organique mises en jeu sont supposées totales et sont classées par type. La notion de réactif limitant est réinvestie pour déterminer le rendement d'une synthèse à partir des masses ou des volumes de réactifs. La notion d'hydrogène labile est introduite en lien avec la notion de couple acide-base vue dans l'enseignement de spécialité de physique-chimie et mathématiques.</p>	
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.
Réactions de synthèse.	<ul style="list-style-type: none"> - Déterminer le type d'une réaction (substitution, addition, élimination ou acide-base) à partir de l'examen de la structure des réactifs et des produits.
Sites électrophiles et nucléophiles.	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée.
Hydrogène labile.	<ul style="list-style-type: none"> - Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques ; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie.
Formalisme des flèches courbes pour représenter un mouvement de doublet d'électrons.	<ul style="list-style-type: none"> - Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate.
Hydrogénation d'un alcène, d'un aldéhyde ou d'une cétone.	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation. - Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool.
Réactivité des alcools (élimination, substitution, propriétés acido-basiques).	<ul style="list-style-type: none"> - Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante. - Repérer un catalyseur dans une transformation donnée. <p>Capacité expérimentale : réaliser une synthèse à partir d'un alcool.</p>