

Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel

Niveau : lycée (Terminale générale)

Prérequis : nomenclature, liaisons chimiques, cinétique, réactions acido-basiques, titrages, spectro

Biblio : Hachette Physique-chimie Terminale spé et Belin TS, Mesplède organique, Blanchard

Expériences : synthèse de l'acétate d'isoamyle

Intro : pour fabriquer une grande partie des produits qui nous entourent (matériaux, médicaments...) l'industrie chimique doit modifier les structures d'espèces chimiques à disposition. On veut synthétiser l'acétate d'isoamyle (éthanoate de 3-méthylbutyle), un ester **slide**. Macroscopiquement on fait réagir l'alcool (3-méthylbutan-1-ol) et l'acide carboxylique (acide éthanoïque) en milieu acide et après 45 minutes de reflux on récupère la phase organique qu'on sèche et après évaporation du solvant on étudie le spectre IR **slide** : liaison C=O. On passe de 2 molécules inodores à une molécule odorante donc on a bien modifié macroscopiquement les molécules, on va commencer par étudier les aspect macro.

I – Aspect macroscopique

1) Classes de réactions

On s'intéresse donc à la modification de groupes fonctionnels, qui est à la base de la synthèse chimique, notamment organique, et qu'on peut identifier par spectro. On a déjà rencontré les réactions acido-basiques : échange de protons, maintenant nouvelles réactions. **Substitution** : atome ou groupe d'atomes remplacé par autre atome/groupe, $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} + \text{H}_2\text{O}$. **Addition** : atome ou groupe ajouté aux atomes d'une liaison multiple, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{-Cl})\text{-CH}_3$ (pas tout à fait). **Elimination** : atome ou groupe éliminé pour former une liaison multiple, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ruptures et créations de liaisons. Ces réactions sont mises en œuvre dans la synthèse (estérification) qui nous intéresse mais on commence par l'étudier macroscopiquement.

2) Considérations cinétiques

Ecrire équation et tableau d'avancement, on réalise cette réaction avec 25mL d'acide et 25mL d'alcool mais dans 4 conditions expérimentales différentes **slide**. On veut que la réaction se fasse le plus vite possible donc on compare les avancements au bout de 30 minutes. Trempe et titrage de l'acide éthanoïque par la soude pour l'un d'entre eux, volume équivalent avec BBT (protocole dans Belin chapitre cinétique). On constate que la réaction est plus rapide lorsqu'on chauffe (chauffage à reflux) et qu'on ajoute de l'acide fort. Pour comprendre ça on va étudier ce qu'il se passe à l'échelle moléculaire lors de réactions.

II – Modélisation microscopique

1) Electronégativité et liaisons polarisées

On doit d'abord comprendre comment sont partagés les électrons au sein d'une liaison. L'électronégativité χ (sans unité) est la faculté d'un atome à attirer les électrons d'une liaison covalente, montrer évolution Ptable et donner celles de C, O, N, Cl. Prenons l'exemple de la liaison C=O, différence d'électronégativité et nuage électronique, liaison **polarisée** : une liaison est polarisée si les 2 atomes impliqués dans la liaison présentent une χ différente, le nuage est localisé sur l'atome le plus électronégatif. Les liaisons C-N et C-Cl sont polarisées, pas C-C/H.

2) Sites donneurs et accepteurs

On va alors comprendre quels sites sont réactifs dans une molécule. Les sites riches en électrons (doublet non-liant, liaison multiple, charge partielle négative) sont appelés donneurs et les sites pauvres (charge partielle positive, lacune électronique) accepteurs. Exemples HO- et O de l'alcool dans l'estérification donneurs, H+ accepteur et C de l'acide carboxylique dans l'estérification accepteurs. Une réaction chimique se matérialise par un mouvement de doublets d'électrons et est représentée par un mécanisme réactionnel : ensemble des étapes réalisant le passage des réactifs aux produits, ces étapes sont appelées actes élémentaires et mettent en jeu un très petit nombre d'espèces et de modifications de liaisons. On va les regarder en détail pour la réaction qu'on étudie.

III – Mécanismes réactionnels

1) Estérification

Au cours d'un acte élémentaire les échanges d'électrons sont représentés par des flèches courbes qui partent des sites donneurs et vont vers les sites accepteurs, les faire pour la réaction non catalysée en expliquant bien les intermédiaires réactionnels et les liaisons rompues, montrer addition et élimination.

2) Interprétation des considérations cinétiques

On va élucider le rôle de l'acide, c'est un catalyseur (redonner définition), on a plus d'actes élémentaires mais ils sont plus rapides, ici étape initiale et finale (acido-basiques) ajoutées et catalyseur bien régénéré. La température est un facteur cinétique, animation et exemple du café, elle permet d'augmenter l'agitation et donc la réalisation d'actes élémentaires **slide**.

Conclusion : l'étude microscopique permet de comprendre les observations macroscopiques (groupes ou chaînes modifiées, aspect cinétique). La combinaison de nouvelles réactions avec les réactions A/B qu'on connaît permet d'enrichir notre compréhension des mécanismes chimiques, notamment la catalyse (ici acide) qu'on comprend microscopiquement et qui est au cœur de la chimie verte.

Questions : sites donneurs et accepteurs, groupes, électronégativité, comment peut-on déterminer un mécanisme, autres classes de réactions, doublet non-liant, réaction totale, acte élémentaire, état de transition, acides et bases, réactions radicalaires, formules, modification de chaîne, cinétique et thermo, ordre substitution/élimination, questions expérimentales.