

## LC9 : Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

**Niveau :** Lycée

**Pré-requis :**

- Nomenclature et groupes caractéristiques
- Représentation des molécules (développée, semi-développée, topologique)
- Techniques expérimentales en synthèse organique
- Equation de réaction
- Règle du duet et de l'octet

**REFERENCES :**

- [1] Jacques MESPLEDE, 100 manipulations de chimie. Bréal, 2002.
- [2] Mireille BLANCHARD-DESCE, Chimie organique expérimentale. Hermann, 1987.
- [3] André DURUPHTY, Terminale S enseignement spécifique. Hachette Education, 2012.
- [4] Mathieu RUFFENACH, Physique Chimie, Terminale S enseignement spécifique. Bordas, 2012.

**ATTENTION LES NOMS « NUCLEOPHILE » ET « ELECTROPHILE » NE SONT PAS AU PROGRAMME EN TERMINALE S MAIS UNIQUEMENT EN STL. SAVOIR JUSTIFIER SON UTILISATION. DE PLUS LES LACUNES NE SONT PAS AU PROGRAMME DE LYCEE, IL NE FAUT DONC PAS EN PARLER**

Affichage titre leçon sur slide 1

**Introduction :** A ce stade de l'année, les élèves savent représenter les molécules, et ils peuvent interpréter et écrire des équations bilan de réaction. Ils ont donc une vision macroscopique des réactions chimiques. L'objectif de cette leçon est de faire comprendre aux élèves le passage de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique.

- **Synthèse du nylon, réaliser l'expérience devant le jury.** La réaction se produit à l'interface entre les deux solutions, il se forme un film, et l'on peut enrouler un fil de nylon (polymère plastique utilisé comme fibre textile) autour d'une baguette. On a ainsi formé un polymère, manifestation macroscopique de la réaction.

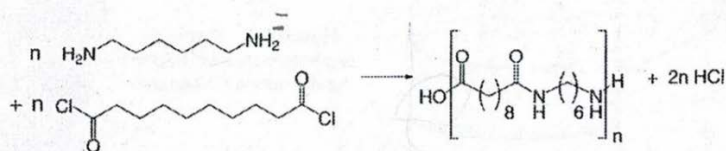
- Montrer vidéo :

<https://www.youtube.com/watch?v=N44WDLKD6yI>

Explication manip : (Synthèse du nylon)

- Réaction à faire sous hotte car chlorure de l'acide décanoïque corrosif et dichlorométhane nocif.

## BILAN



**Technique expérimentale :** manipulation qualitative.

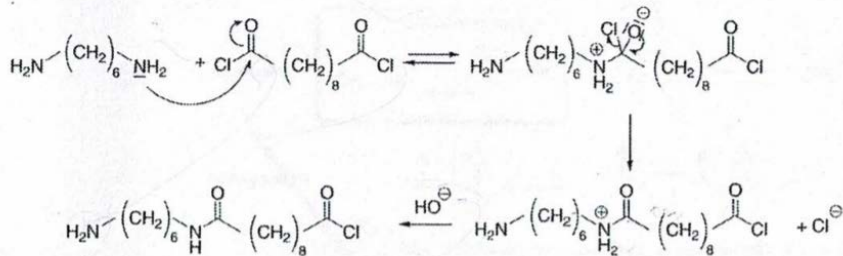
**Produits chimiques :** chlorure de l'acide décandioïque (chlorure de sébacoyl ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$  ;  $M = 239,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $d = 1,12$ ) ; hexan-1,6-diamine ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$  ;  $M = 116,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ; hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$  ;  $M = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ; dichlorométhane.

Mode opératoire	Signification
<p><b>Solution 1 :</b> Dissoudre 0,7 mL (3,3 mmol) de chlorure de l'acide décandioïque dans 20 mL de dichlorométhane.</p> <p><b>Solution 2 :</b> dissoudre 0,8 g (6,9 mmol) d'hexan-1,6-diamine et 0,28 g (7,0 mmol) d'hydroxyde de sodium dans 20 mL d'eau distillée.</p> <p>Ajouter éventuellement quelques gouttes de phénolphthaleïne.</p> <p>Introduire la solution 1 dans un petit cristalliseur et verser doucement la solution 2 en la faisant couler le long de la paroi du récipient (Figure 7.8).</p> <p>Observer la formation d'un film à l'interface et le prélever avec une baguette. Tirer le fil, en l'entourant autour de la baguette jusqu'à consommation totale du chlorure d'acide.</p> <p>Rincer abondamment le polymère avec de l'eau avant de le toucher.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math> est plus dense que l'eau et constitue donc la phase inférieure du milieu biphasique ce qui limite l'émission de vapeur de solvant durant l'expérience.</li> <li>• L'hydroxyde de sodium permet de neutraliser l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation et d'éviter qu'il ne protone la diamine.</li> <li>• La phénolphthaleïne permet de colorer la phase aqueuse et donc de mieux distinguer les deux phases.</li> <li>• Le polyamide se forme à l'interface entre la phase organique et la phase aqueuse. On évite toute agitation pour contrôler la taille de l'interface et ainsi donc la polymérisation.</li> <li>• Le chlorure d'acide (qui est le réactif le plus cher de cette manipulation) est en défaut. Sa consommation limite donc la quantité de polymère formé.</li> <li>• Le polymère est recouvert de dichlorométhane, solvant nocif dont l'une des caractéristiques est de traverser la peau et les gants en latex.</li> </ul>

## EXPERIENCE 1

Ne pas présenter le mécanisme mais pour les questions le voici :

### MÉCANISME

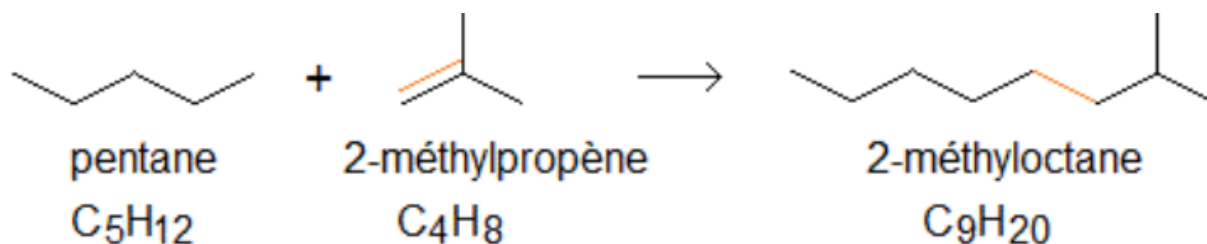


## I. Transformations en chimie organique : aspects macroscopiques

### a) Modification de la chaîne carbonée

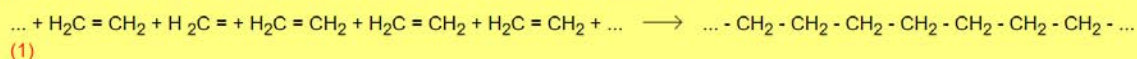
- On peut **allonger** la chaîne carbonée :

- **Alkylation** : L'alkylation permet de rallonger la chaîne carbonée d'un alcane en le faisant réagir avec un alcène. Cette réaction est l'inverse du craquage :



- **Polymérisation** : La polymérisation par polyaddition permet de rallonger la chaîne carbonée d'un composé organique comportant une double liaison  $C=C$  par réaction d'addition, les uns à la suite des autres, d'un grand nombre de ces molécules, appelées monomères. Le produit de cette addition est une macromolécule. (voir polyaddition radicalaire pour les questions)

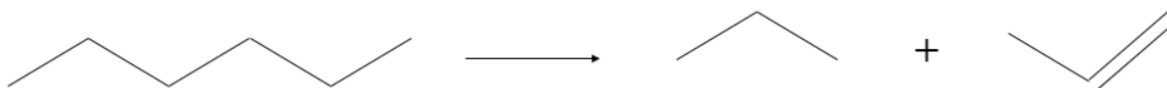
Le polyéthylène est un polymère obtenu à partir de l'addition de nombreuses molécules d'éthylène (éthène) :



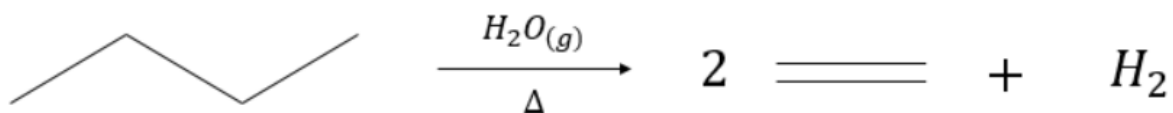
Le polyéthylène  est le polymère de synthèse le plus employé. Il sert notamment à faire des sacs plastiques. (2)

- On peut aussi **raccourcir** la chaîne carbonée :

- **Craquage** : Le craquage catalytique consiste à casser, en présence de catalyseur, les molécules d'hydrocarbures à longue chaîne carbonée en molécules plus petites dont certaines possèdent une double liaison. On donne un exemple de réaction de ce type. Elle a lieu à haute température (500 °C) à pression atmosphérique et en présence de catalyseur :



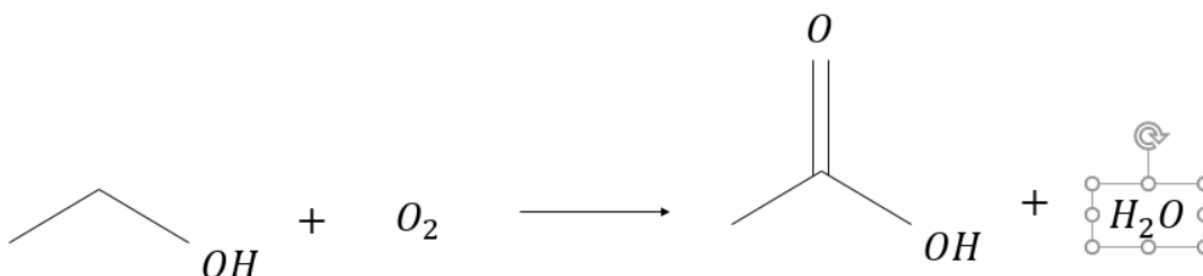
- **Vapocraquage** : Le vapocraquage est un craquage d'alcane en présence de vapeur d'eau afin d'obtenir des alcènes. On donne un exemple de réaction de ce type. Elle a lieu à haute température (800 °C) à pression atmosphérique et en présence de vapeur d'eau :



**Transition :** En plus de la chaîne carbonée, on peut également modifier le groupe caractéristique d'une molécule.

### b) Modification de groupes caractéristiques

- Exemple : Oxydation d'un alcool (formation du vinaigre)

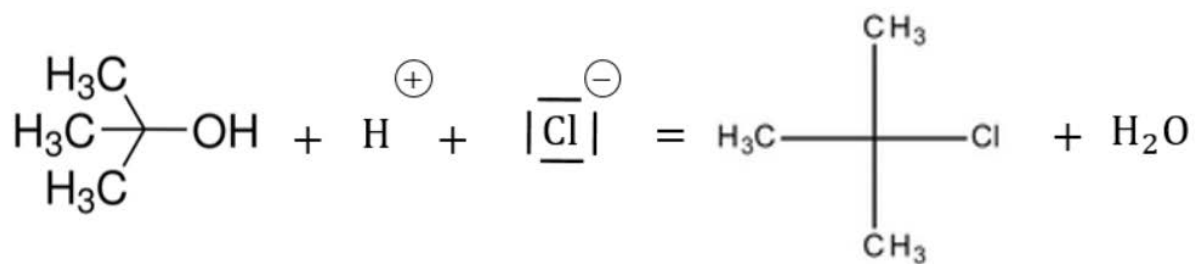


**Transition :** On aimerait pouvoir classer les réactions dans des catégories mieux définies, selon la variation du squelette de la molécule.

### c) Les principales classes de réactions en chimie organique

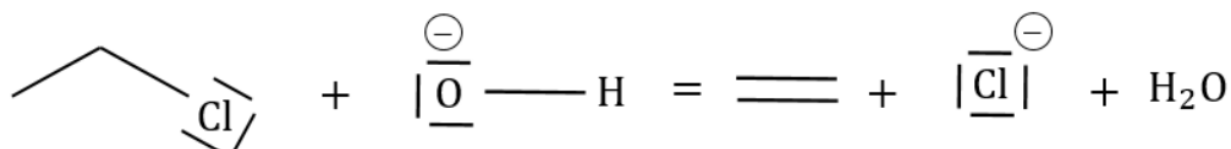
- **Substitution :** Un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes

Exemple : (Ne pas le dire mais il s'agit d'une activation électrophile suivi d'une S<sub>N</sub>2)



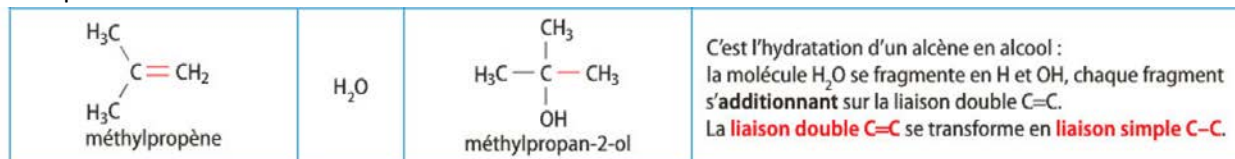
- **Elimination :** Un atome ou un groupe d'atomes portés par des atomes adjacents est éliminé pour former une liaison multiple.

Exemple :



- **Addition** : Un atome ou un groupe d'atomes est ajouté aux atomes d'une liaison multiple.

Exemple :



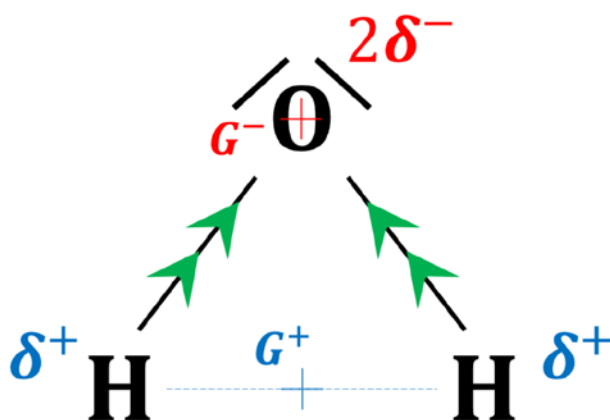
**Transition** : On veut désormais comprendre pourquoi ces réactions se font par une approche microscopique.

## II. Vision microscopique

### a) Electronégativité et liaison polarisée

Définition (électronégativité) : L'électronégativité d'un atome traduit sa capacité à attirer le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

- Illustrer la notion de liaison polarisée sur l'exemple de la molécule d'eau (l'oxygène est plus électronégatif que l'hydrogène) :



- Les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus ce qui confère à la molécule d'eau un moment dipolaire  $\vec{\mu}$ . Le moment dipolaire est une grandeur qui s'exprime en Debye ( $1\text{D} = 1,33\text{C.m}$ ).

*Remarque : Par convention, une liaison carbone-hydrogène n'est pas polarisée.*

- Aller sur <https://www.ptable.com/> pour montrer la table périodique en électronégativité. Dire que généralement, l'atome qui a l'électronégativité la plus faible est le carbone. Donner les électronégativités de l'oxygène, de l'azote, du chlore. Préciser que en général les liaisons C-O et C-N sont polarisées

**Transition :** On va utiliser cette compréhension des liaisons pour repérer les sites réactifs d'une molécule.

### b) Sites donneurs et accepteurs de doublets

Définition (site donneur de doublet d'électrons) : Un **site donneur de doublet d'électrons** est un atome d'un édifice porteur de doublets électroniques non-liants ou qui est chargé (même partiellement) négativement.

Définition (site accepteur de doublet d'électrons) : Un **site accepteur de doublet d'électrons** est un atome d'un édifice qui porte une charge (même partielle) positive.

Montrer les sites accepteur et donneur de doublet d'électrons sur l'eau, et dans les molécules intervenant dans la réaction de substitution qu'on a montré un peu plus tôt slide 2

**Transition :** Comment interagissent ces sites et comment permettent-ils d'interpréter les réactions chimiques ?

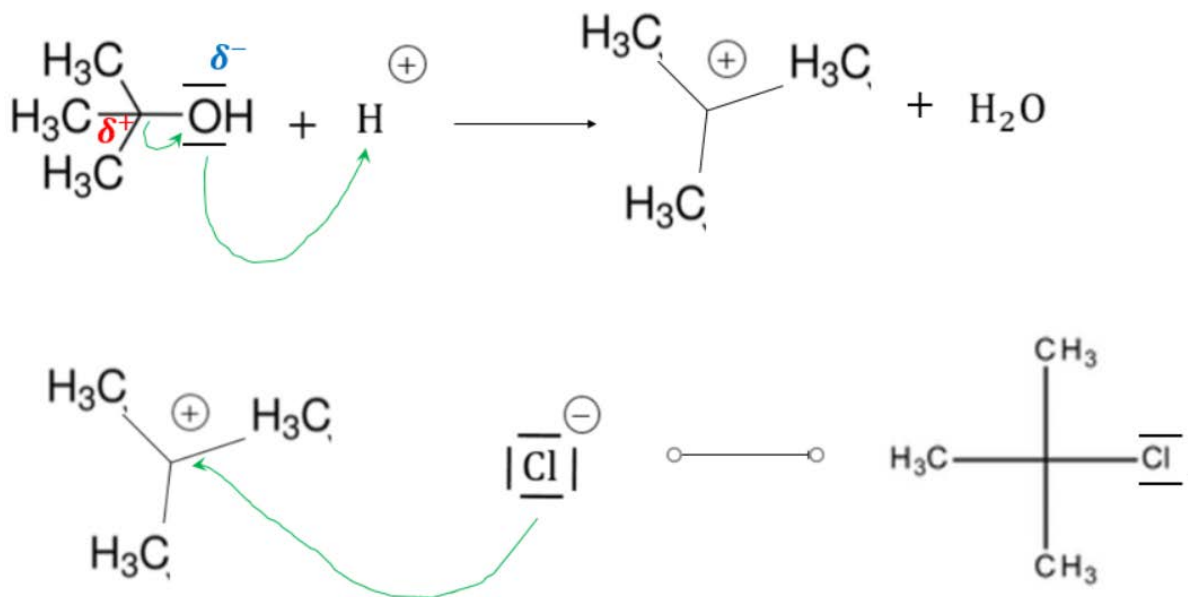
### III. Mécanismes réactionnels

Définition (acte élémentaire) : Un **acte élémentaire** est une réaction qui a une réalité microscopique. Par exemple, seul un nombre limité de molécules peuvent se rencontrer simultanément, seul un nombre limité de liaisons peuvent simultanément se former ou se briser.

Définition (mécanisme réactionnel) : Un **mécanisme réactionnel** est un ensemble de réactions associées à des actes élémentaires, ce qui permet de décrire l'évolution d'un système chimique.

Définition (flèche courbe) : Une **flèche courbe** est un outil permettant de visualiser le déplacement d'un électron ou d'un doublet d'électrons. On l'oriente d'un site donneur d'électron vers un site accepteur d'un doublet électronique.

- On repart de l'exemple de la substitution nucléophile donnée plus tôt. On a un mécanisme en deux étapes :



- La réaction est montrée sur la vidéo :

<https://www.youtube.com/watch?v=uxLVWS1e1zg>

Explication manip : (Substitution nucléophile du 2-méthylpropan-2-ol)

- Faire les lavages devant le jury et peser pour calculer le rendement (l'alcool et le réactif limitant mais la réaction n'est pas totale.
- Multiplier par deux les quantités pour avoir un volume à laver plus grand.



**Durée de l'expérience :** < 20'

**Réactifs :** • 2-méthylpropan-2-ol (ou tert-butanol ou alcool tert-butylique)

- acide chlorhydrique concentré 30 à 36 % (HCl)
- hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) à 5 % dans l'eau
- sulfate de magnésium anhydre (MgSO<sub>4</sub>)
- nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) à 2 % dans l'éthanol

**Dangers et sécurité :** acide chlorhydrique concentré (**Corrosif**), 2-méthylpropan-2-ol (**Nocif et Facilement inflammable**) : porter des gants et des lunettes, travailler sous la hotte.

**Matériel :** • 1 erlenmeyer de 100 mL muni d'un bouchon transpercé par une pipette de verre ouverte aux 2 extrémités (réfrigérant à air),  
• 1 support + pince et noix, 1 agitateur magnétique,  
• 1 ampoule à décanter sur support, 1 entonnoir + papier-filtre,  
• éprouvettes de 10 et 25 mL, 1 autre erlenmeyer de 100 mL sec,  
• 1 coupelle, tubes à essais, béchers, pipettes Pasteur, papier pH.

**Mode opératoire :**

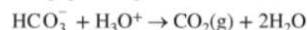
**Synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane :**

Fixer l'erlenmeyer sur un support. Sous la hotte, y introduire successivement 10 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 25 mL d'acide chlorhydrique concentré. Boucher l'erlenmeyer avec le bouchon transpercé (réfrigérant à air) et agiter vigoureusement pendant environ 2 minutes puis doucement une dizaine de minutes au total.

Récupérer le barreau aimanté et toujours sous la hotte, transvaser le mélange obtenu dans l'ampoule à décanter. Éliminer la phase aqueuse inférieure blanche opaque. Laver rapidement la phase organique restante avec 10 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à environ 5 % (5 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 100 mL d'eau). Agiter et dégazer le dioxyde de carbone. Après décantation, éliminer la phase aqueuse inférieure puis laver la phase organique avec 2 fois 10 mL d'eau. Récupérer la phase organique dans un flacon sec. La sécher en y ajoutant une spatule de sulfate de magnésium anhydre. Filtrer en récupérant le filtrat dans une éprouvette graduée. Calculer le rendement de la synthèse.

a) Remarques concernant l'expérience

- La température de fusion du 2-méthylpropan-2-ol vaut 25 °C. Il peut donc être nécessaire de le réchauffer légèrement pour le liquéfier et le prélever.
- Une agitation vigoureuse trop longue pourrait conduire à une perte de produit, ce dernier étant assez volatil (T<sub>eb</sub> = 51 °C).
- L'hydrogénocarbonate de sodium permet d'éliminer l'acide chlorhydrique dissous dans la phase organique à l'issue de la synthèse. On y observe la réaction acido-basique suivante, d'où le dégagement gazeux observé :



- Le lavage de la phase organique à l'eau permet d'éliminer l'alcool qui n'aurait pas réagi, ce dernier passant dans la phase aqueuse où il est soluble contrairement à l'halogénoalcane formé.
- Le 2-chloro-2-méthylpropane obtenu réagit (lentement) sur l'eau (voir exp. 2.6 chap. 2), ainsi que le met en évidence le test au papier pH. C'est pourquoi les lavages doivent être effectués rapidement, le produit récupéré dans un erlenmeyer sec puis séché sur MgSO<sub>4</sub>.
- Il est possible de purifier le produit obtenu par distillation (doubler dans ce cas les quantités initiales de synthèse), ce qui permettrait en outre de caractériser le produit obtenu par sa température d'ébullition (T<sub>eb</sub> du 2-chloro-2-méthylpropane = 51 °C, T<sub>eb</sub> du 2-méthylpropan-ol = 82 °C).

## EXPERIENCE 2

### Conclusion :

On fait un résumé sur l'importance de la description microscopique qui permet notamment de prévoir la vitesse des réactions par exemple.

On ouvre sur la sélectivité : à partir du mécanisme, on peut voir quels groupes vont réagir et quelles peuvent être les réactions parasites.



