LC 10 – Du macroscopique au microscopique dans les systèmes organiques

Niveau : Lycée – TS ou TSL spécialité SPCL

Prérequis : Nomenclature et groupes caractéristiques, Représentation des molécules et stéréochimie, Electronégativité (PS), spectres IR

Biblio :

[1] Chapitre 13 Cours SPCL : http://sciences-physiques-et-chimiques-de- laboratoire.org/pluginfile.php/1856/mod\_resource/content/0/CH13%20synthese.pdf

[2] Physique – Chimie TS enseignement spécifique, hachette 2012

[3] Physique – Chimie TleS enseignement spécifique, programme 2012, Bordas

<http://web.missouri.edu/~glaserr/3700s10/A01S4.pdf>

[4] Chimie organique expérimentale, Mireille Blanchard-Desce

Message : Les transformations possibles des molécules à l’échelle macroscopique sont assez intuitives. Il s’agit surtout de comprendre les situations microscopiques qui favorisent l’un ou l’autre des différents types de réaction.

**Intro** : **[1]** Au niveau macroscopique, le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques. Cependant, ces équations de réaction sont globales. Elles décrivent les réactifs présents initialement et les produits obtenus à la fin de la réaction, mais elles ne permettent pas de rendre compte de l’interaction entre les réactifs à l’échelle microscopique. Or, pour contrôler les réactions et mettre en œuvre de nouvelles synthèses, il est primordial que le chimiste puisse décrire le déroulement d’une transformation chimique.

1. Modifications macroscopiques des molécules

Dans toute cette partie on se contente d’écrire des équations bilan, avec une flèche droite, et on constate les modifications macroscopiques de la molécule. Les mécanismes ne sont pas pour tout de suite !

1. Modification de la chaîne carbonée

**[3] p.295** Les réactions subies par les molécules organiques peuvent impliquer des modifications de la chaine carbonée. On s’intéresse à la chaine carbonée car c’est à partir de celle-ci que se forment les molécules. Contextualiser cette partie : donner des réactions utiles dans la vie.

* Avec conservation du nombre d’atomes de carbone -> c’est le type de chaine qui est modifié. Ex : isomérisation, déshydrogénation, cyclisation. Donner les exemples de la page, au tableau.
* Avec diminution du nombre d’atome de carbone : Raccourcissement de chaîne, ex : le craquage
* Avec augmentation du nombre d’atomes de carbone : allongement de chaine, ex : polymérisation

1. Modification des groupes caractéristiques

**[3] p.296** Définition d’un groupe caractéristique. **PWP** différents groupes caractéristiques et fonctions chimiques associées. Ex d’une oxydation.

**Exp** : Réduction du benzile **[4] p. 303 PWP :** on a changé le groupe caractéristique : de cétone à alcool**.**

Présenter une phase de traitement, une caractérisation (point de fusion : hydrobenzoine méso : 139-140°C) et un calcul de rendement. On voit qu’il y a eu changement de groupe caractéristique dans la réaction. On peut aussi regarder les spectres IR des réactif et produit. A commenter **PWP**

1. Différents types de réactions

**[3] p.296 + [1]** Présenter les grandes catégories de réactions sur **PWP** + exemples au tableau :

Substitution, addition, élimination.

*Transition* : L’objectif de la suite de cette leçon est de comprendre les phénomènes microscopiques qui entrent en jeu pour donner effectivement ce résultat macroscopique. L’idée finale est de comprendre les conditions expérimentales favorables aux uns ou aux autres types de réaction.

1. Répartition des électrons au sein de la molécule
2. Polarité des liaisons chimiques

On suppose que l’électronégativité est connue. **[3] p.312 et [1]** Rappeler que c’est la capacité des atomes à attirer les électrons. Présenter sur **PWP** le tableau des principaux éléments et leur électronégativité. Conséquences sur les liaisons chimiques : polarisation, charge partielle. La liaison covalente polarisée est une situation intermédiaire entre deux cas limites :

* liaison ionique
* liaison covalente apolaire.

1. Différents types de réactivité

**[2] p.307 et [3] p.313 et [1],** Présenter les sites donneurs de doublet d’électron et accepteur (dire nucléophile et électrophile mais tjrs revenir à donneur et accepteur) donner les exemples de **[1].** Donc la réaction se fera de nucléophile vers électrophile.

*Transition* : La polarisation des liaisons induit une sorte de fragilité : comme les électrons sont plutôt regroupés autour d’un atome ils vont avoir tendance à laisser facilement partir l’autre. Comment cela se traduit-il dans les réactions ?

1. Mécanismes de réaction à l’échelle microscopique
2. Définition

**[1]** Un mécanisme réactionnel est une modélisation à l’échelle microscopique d’une transformation chimique. Il rassemble l’ensemble des réactions élémentaires correspondant aux étapes de la réaction. Il décrit les ruptures et les formations de liaison.

1. Formalisme de la flèche courbe

**[1] et [3] p.314 et [2] p.308**

Définition et revenir sur les exemples présentés en expériences : **[2] p.309 et [4] p.303** faire le mécanisme au tableau pour cette réduction (avec un hydrure à la place de NaBH4, ne pas parler de stéréochimie)

**Exp** : Saponification du salicylate de méthyle (in JCE). Utile car précurseur de l’aspirine. Présenter d’abord l’équation bilan. On voit une substitution. On fait l’expérience, caractérisation, calcul de rendement. On se pose alors la question des étapes du mécanisme. **PWP** étapes : en fait c’est une AdN + E à l’échelle micro alors qu’à l’échelle macro on pensait à une substitution.

On montre les différentes étapes et le changement des différentes fonctions.

**Conclusion** : Faire le bilan des acquis de la leçon. La connaissance du mécanisme, à l’échelle microscopique, renseigne sur le déroulement de la réaction et permet de la favoriser pour obtenir un meilleur rendement et accélérer la cinétique à l’échelle macroscopique. Cela peut aussi permettre de comprendre la stéréo chimie des produits obtenus (ex pour la réduction du benzile on obtient le composé méso). Ouvrir sur la rétro-synthèse.

Commentaires :

* Revoir les différentes échelles d’électronégativité
* Pour la réduction du benzile, ils proposent une réduction à chaud : mettre le Buchner et le filtre dans l’étuve pdt le reflux et faire une filtration normale, récupérer le filtrat puis faire la suite du protocole (les impuretés restent dans le chaud du filtre) Voir le livre d’ASB pour plus de précision.
* Pour la saponification du salicylate de méthyle : JCE en anglais :
* L’article décrit un protocole avec des béchers. On fait plutôt un montage à reflux classique, avec une recristallisation classique.
* Voir protocole traduit