

Plans des leçons de chimie

Lydia Chabane

Concours externe spécial de l'agrégation de physique-chimie, option physique – Session 2023

Table des matières

1	Infos générales	4
I	ST2S	7
2	Chimie et alimentation	8
0.1	Bibliographie	8
3	Molécules d'intérêt biologique	10
	Introduction	11
1	Notions à aborder	11
1.1	Glucides	11
1.2	Lipides	12
1.3	Protéines	13
1.4	Vitamines	13
2	A savoir	13
II	STL - SPCL	15
4	Réactivité des alcools	16
1	Caractérisation des alcools	17
1.1	Classes d'alcool	17
1.2	Acidité	17
1.3	Nucléophilie	17
1.4	Electrophilie	17
2	Réactivité des alcools	17
2.1	Oxydation !pas au programme 1ère! - ne pas en parler	18
2.2	Déshydratation (élimination)	18
2.3	Substitution	18
2.4	Estérification	18
3	Synthèse à partir d'un alcool (aspirine)	18
5	Techniques spectroscopiques	19
1	Spectre électromagnétique	19
2	Spectro UV-Visible	19
2.1	Spectre	19
2.2	Beer-Lambert	19
2.3	Spectrophotomètre (mono-faisceau)	19
2.4	Applications	20
3	Spectro IR	20

	3.1	Allure du spectre	20
	3.2	Table infrarouge	20
4		Interprétation par un modèle simple - Loi de Hooke	20
	4.1	Molécule diatomique	20
	4.2	Molécule polyatomique	20
5		Spectro RMN	20
	5.1	Spin nucléaire	21
	5.2	Interaction avec B	21
	5.3	Condition de résonance	21
	5.4	Protons équivalents	21
	5.5	Table des déplacements chimiques	21
	5.6	Spectre	22
	5.7	Couplage	22
6		Élément imposé :	22
	6.1	Expérience	22

1

Infos générales

Biblio

- Techniques expérimentales en chimie - Classes prépas et concours 3e éd. - Travaux pratiques : Travaux pratiques.
- L'épreuve orale du capes de chimie - Se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier. Florence Porteu-de Buchère.
- Chimie tout-en-un PCSI. Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète. Dunod
- Chimie - MP-MP* PT-PT*. Pascal Frajman, Alain Demolliens, Corinne Gauthier, Agnès Auberlet-Debove. Classe Prépa, Nathan
- Chimie PC PC* - 2ème année Tout-en-un. Alain Demolliens, Pascal Frajman, Corinne Gauthier, Jean-Marc Urbain
- Chimie Générale - PC-PC*. Pascal Frajman, Alain Demolliens, Corinne Gauthier, Agnès Auberlet-Debove. Classe Prépa
- Chimie organique et polymères PC. Pascal Frajman, Jean-Marc Urbain. Classe Prépa, Nathan

Sites internet

- https://je-plante-mon-agreg.com/Documents/Chimie_exp%C3%A9rimentale-Listes_TP_chimie.pdf
- <https://nc.agregation-physique.org/index.php/s/xYaj6os3ntnMsQz?dir=undefined&path=%2F%2FLyon&openfile=47260>
- <https://nc.agregation-physique.org/index.php/s/xYaj6os3ntnMsQz?dir=undefined&path=%2F%2FMarseille&openfile=77726>
- <http://leonardvinci.e-monsite.com/pages/term-stl-np/>
- 1ST2S : <http://olical.free.fr/1ST2S/indexST2S.htm>
- 1ère Spé : <http://olical.free.fr/EX01S2/INDEXEX0.htm>
- <http://olical.free.fr/>

Logiciels

- Avogadro : Construire et visualiser des molécules en 3D.
- ChimGéné : simulations diverses : cristallographie, spectroscopie, cinétique, dosages (pH, Redox, etc.), courbes (i-E, E-pH, etc.).
- Gum-MC : propagateur d'incertitudes
- Regressi : exploitation de données expérimentales (ex : pH-métrie).
- Synchronie : pour potentiostat courbe i-E.
- Dozzzaqueux : Simulation de dosages.

Programme Les sujets 2023 des leçons de chimie seront choisis par rapport aux programmes en vigueur dans les différentes classes à la rentrée 2022 :

- les classes du lycée (filière générale et séries technologiques STI2D, STL et ST2S) (BO spécial n°1 du 22 janvier 2019 et BO spécial n°8 du 25 juillet 2019)
- les classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE) : classes de première année MPSI, PTSI, MP2I (BO spécial n°1 du 11 février 2021)
- les classes de première et seconde année TSI seront ceux du BO n°30 du 29 juillet 2021
- les classes de seconde année MP, PSI, PT et MPI (BO n°31 du 26 août 2021).

Introduction pédagogique

- Contenu de la leçon : exposer le contenu et les partis pris et les justifier.
- Contexte pédagogique et disciplinaire : présenter l'avant et l'après, et la place de la leçon. Souligner l'importance des notions abordées et des modes originaux d'évaluation.
- Difficultés et remédiations (logiciels, code couleur, etc.).

Chimie expérimentale

Incertitudes

Électrodes

pH-mètre

[Lire A.S.]

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une sonde de pH constituée d'une électrode de verre permettant la mesure et d'une électrode de référence. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée : $\Delta E = a(pH_{mes} - pH_{ref}) + b$.

Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

L'appareil est étalonné au moyen de deux solutions tampon (pH 4, 7 et 10 disponibles) pour déterminer a et b . On peut aussi (après avoir réalisé cet étalonnage) déterminer la valeur du pH par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH selon la formule suivante.

Première partie

ST2S

2

Chimie et alimentation

Niveau Tle ST2S

Parties associées dans le BO

- Comment la dégradation des aliments peut-elle être ralentie ?
- Comment la qualité chimique des aliments est-elle repérée ?
- Quelles sont les doses de vitamines et d'oligoéléments nécessaires à l'être humain ?
- Comment les additifs alimentaires influencent-ils les choix de consommation ?

0.1 Bibliographie

- Manuel de Chimie-Tle ST2S. Nathan.
- Science des aliments, Jeantet Romain, Tec&Doc Lavoisier

Notes LC On peut faire le choix de se focaliser sur le contrôle qualité des aliments ou bien d'aborder les réactions possibles qui peuvent mener à l'oxydation et la dégradation des aliments tout en mentionnant les différentes techniques utilisées pour conserver au mieux ces aliments. Il est également possible d'établir un plan de leçon qui permet de combiner ces deux grands axes.

Expériences possibles

- Mettre en œuvre un dosage par titrage pour déterminer la teneur en vitamine C d'un aliment ou d'un médicament.
- À partir d'exemples de la vie quotidienne (brunissement d'un fruit, rancissement du beurre, caillage d'un lait, etc.), mettre en œuvre un protocole expérimental permettant d'identifier quelques facteurs favorisant la dégradation alimentaire (dioxygène de l'air, température, lumière, microorganismes, etc.) et de comparer leur influence.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour déterminer la fraîcheur d'un lait conformément aux normes de santé publique.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour identifier et doser par étalonnage un colorant alimentaire.
- Pratiquer une démarche expérimentale mettant en évidence la solubilité des vitamines.

A savoir

- Vitamine : Molécule polaire, possibilité de former des liaisons hydrogène, donc bonne solubilité (connaître la structure).
- Vitamine C : le corps ne peut pas la synthétiser (cf. en bas).

- Vitamine C : L'organisme ne pouvant la stocker, il en élimine ainsi l'excès. La tolérance intestinale désigne la quantité de vitamine C qui peut être absorbée par l'intestin dans un temps donné. Lorsque cette quantité est atteinte, la vitamine C non absorbée est éliminée dans les selles. Durant son trajet, elle attire de l'eau dans l'intestin ce qui produit une diarrhée passagère. Ceci est une des raisons pour lesquelles on ne peut pas s'intoxiquer avec de la vitamine C.
- Brunissement des fruits : Oxydation des phénols. Couleur marron : Mélanine (cf en bas).
- Différence entre colorants et pigments ? En biologie, on parle de pigments pour les molécules qui donnent naturellement une couleur aux organismes qu'on étudie, et de colorants pour les produits qu'on ajoute aux préparations à étudier.
- On utilise parfois des colorants. Pourquoi sont-ils colorés ? Présence de liaisons conjuguées. Pour absorber de la lumière, une molécule doit être un système chimique conjugué. Plus une molécule contient de doubles liaisons conjuguées et plus la longueur d'onde des radiations absorbées augmente.
- Méthodes pour extraire des molécules d'origine naturelle ? Hydrodistillation, extraction par un solvant, chromatographie sur colonne, filtration, etc.
- Comment distinguer une molécule synthétisée d'une molécule naturelle ? Par spectrométrie de masse en prenant en compte les rapports isotopiques.

Certains aliments se dégradent et brunissent en raison de leur oxydation par l'air qui est favorisée par plusieurs facteurs que sont la température ou la lumière. Le phénol contenu dans les fruits par exemple, la PPO (polyphénoloxydase, il s'agit d'une enzyme) et le dioxygène entrent en contact ce qui produit de la quinone qui est ensuite oxydée. Il se forme alors de la mélanine responsable de la couleur brune (équation : phénol + dioxygène $\xrightarrow{\text{en présence de PPO}}$ quinone + eau). Pour ralentir cette oxydation, il est possible de faire des :

- emballage sous vide (protection du O₂), opaques (protection contre la lumière)
- ajout d'antioxydants (pour éviter l'oxydation des aliments, ex : acide ascorbique dans le citron).
- ajout de conservateurs alimentaires (inhibition de la prolifération des microorganismes, ex : acide benzoïque « E210 »)
- destruction des microorganismes par pasteurisation, stérilisation par la chaleur, surgélation, irradiation

La vitamine C est soluble dans l'eau car il s'agit d'une molécule polaire qui est capable d'établir des liaisons hydrogène avec l'eau, elle est éliminée de notre organisme par l'urine. Il s'agit également du cas des vitamines du groupe B. en revanche, les autres vitamines (A, D, E, K) sont liposolubles et sont stockées dans les tissus graisseux et le foie.

3

Molécules d'intérêt biologique

Niveau : 1ère ST2S

Partie du BO

- Quelle est la structure des molécules d'intérêt biologique ?
- Comment les transformations biochimiques des aliments produisent-elles de l'énergie ?
- Comment les transformations biochimiques des aliments produisent-elles de l'énergie ?

Élément imposé : Réaliser un protocole permettant de différencier aldéhyde et cétone.

Expériences possibles

- **Test au réactif de Schiff :** réaction de mise en évidence des aldéhydes. En présence de groupements aldéhydes, la fuchsine décolorée, reprend une coloration violacée. La réaction doit se faire à froid et en milieu non-basique. Or, l'expérience montre que la solution reste incolore. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en solution, le glucose se trouve sous forme cyclique. La fonction aldéhyde n'étant pas disponible sous forme libre, le test de Schiff va donc présenter un résultat négatif. Cette expérience peut permettre d'introduire l'existence des formes cycliques des glucides.
- **Test à la liqueur de Fehling :** réaction chimique qui sert couramment à caractériser des aldéhydes et certaines espèces chimiques réductrices (par exemple les sucres réducteurs) par leur oxydation par des ions cuivre(II). Si le produit comporte une fonction aldéhyde alors la liqueur de Fehling, initialement bleue, conduit à un dépôt de couleur rouge brique à chaud.
- **Test au miroir d'argent** La réaction de Tollens est une réaction caractéristique des aldéhydes. Ceci du fait des propriétés d'oxydabilité des aldéhydes, que n'ont pas les cétones. La solution de Tollens est un complexe de nitrate d'argent en solution ammoniacale. Au cours de la réaction l'ion argent I oxyde l'aldéhyde pour donner un ion carboxylate. Un dépôt d'argent se forme alors sur les parois évoquant un miroir. N.B. Un autre test avec la 2,4-DNPH est par contre positif sur les aldéhydes et les cétones. Il est caractéristique de la fonction carbonyle.
- **Test du biuret :** réaction mettant en évidence les liaisons peptidiques. En présence de protéine/peptide comportant plus de 2 liaisons peptidiques, la couleur de la solution de Cu^{2+} initialement bleue et en milieu basique prend une coloration violette. Ce test a été réalisé sur la caséine préalablement extraite du lait. Il est possible de rendre cette expérience quantitative en réalisant un dosage spectrophotométrique à l'aide d'une courbe d'étalonnage.
- **Hydrolyse de la caséine :** Dans cette expérience, on réalise l'hydrolyse de la caséine qui est une protéine du lait par de l'acide chlorhydrique. On procède ensuite à une filtration en présence de charbon actif. **Propriétés chimiques de la vitamine C :** Cette expérience permet de mettre en évidence les propriétés réductrices de la vitamines C. Pour ce faire, quelques gouttes de vitamine C sont introduites dans un tube à essai contenant préalablement une solution de permanganate de potassium. La solution initialement violette devient alors incolore en présence de vitamine C.

Bibliographie :

- Manuels de 1ère ST2S (Nathan 2012 et 2019, Hachette 2012)
- Chimie du petit-déjeuner. M. Terrin et J. Fournier
- Un livre de biochimie (ex : Toute la biochimie. DUNOD)
- <https://www.digischool.fr/cours/la-structure-des-molecules-d-interet-biologique>
- <http://olical.free.fr/1ST2S/indexST2S.htm>
- <https://www.digischool.fr/cours/la-structure-des-molecules-d-interet-biologique>
- http://je-plante-mon-agreg.com/Documents/LC_14-2022-02-17_LC_14_CR.pdf
- http://je-plante-mon-agreg.com/Documents/LC_14-2022-02-17_LC_14_CR%20Prof.pdf

Introduction

Une biomolécule est une molécule présente naturellement dans un organisme vivant et qui participe à son métabolisme et à son entretien, par exemple les glucides, les lipides, les protéines, et les acides nucléiques.

Fil conducteur Étiquette compote (ou autre).

Notes LC Pour introduire les définitions de glucides et de lipides de manière plus pédagogique, il est possible de montrer des exemples de structures de glucides/lipides, de préciser où ces molécules peuvent être retrouvées dans notre alimentation et d'entourer les groupements fonctionnels que les élèves connaissent déjà pour enfin en déduire une définition plus générale.

Il faut bien être vigilant au vocabulaire, dans les glucides, on trouve des fonctions alcools ou des groupements hydroxyles (OH) qui ne doivent pas être confondus avec l'anion hydroxyde (HO^-).

Dans cette leçon, de nombreux tests caractéristiques sont attendus pour justement mettre en évidence la présence des différentes fonctions chimiques. Lors de ces tests, il est indispensable de faire des tubes témoins qui serviront de contrôles positifs et négatifs. L'un des tubes doit comporter une molécule qui ne réagira pas avec le réactif (exemple : de l'eau) et l'autre tube doit comporter une molécule pour laquelle le test sera forcément positif (cette molécule ne sera pas nécessairement une molécule d'intérêt biologique).

1 Notions à aborder

Dans cette leçon, on se propose d'aborder d'un point de vue moléculaire les molécules d'intérêt biologique vues en classe de première ST2S. On peut alors citer les 4 grandes classes de molécules : les glucides, les lipides, les peptides/protéines et les vitamines.

1.1 Glucides

On montre quelques glucides et on identifie les fonctions communes puis on arrive à une définition générale.

classe de composés organiques contenant un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone) et au moins deux groupes hydroxyle (-OH).

Cas des glucides simples (les oses) monomère de glucide, molécules simples, non hydrolysables, formant des cristaux incolores. Les oses possèdent au moins trois atomes de carbone. Exemple : le glucose, le galactose ou le fructose. On distingue les **aldoses** (glucides possédant un groupe aldéhyde sur le premier carbone. Exemple : glucose : l'isomère D, également appelé « dextrose », est très répandu dans le milieu naturel, tandis que l'isomère L y est très rare. Le D-glucose est stocké chez les plantes sous forme d'amidon et, chez les animaux, sous forme de glycogène, qui peuvent être hydrolysés à tout moment pour redonner des molécules de D-glucose prêtes à être dégradées en fournissant de l'énergie dès que la cellule en a besoin. Autre exemple : galactose. Le D-galactose

est présent dans le lait, Le miel en contient environ 3%), et mes **cétoses** (les glucides possédant un groupe cétone sur le deuxième carbone : fructose que l'on trouve en abondance dans les fruits et le miel).

1.2 Lipides

Les lipides constituent la matière grasse des êtres vivants. Ce sont des molécules hydrophobes ou amphiphiles — molécules hydrophobes possédant un domaine hydrophile — très diversifiées, comprenant entre autres les graisses, les cires, les stérols, les vitamines liposolubles, les mono-, di- et triglycérides, ou encore les phospholipides.

Les lipides peuvent être classés selon la structure de leur squelette carboné (atomes de carbone chaînés, cycliques, présence d'insaturations, etc). Toutefois, du fait de leur diversité et de la difficulté à adopter une définition universelle, il n'existe pas de classification unique des lipides. La classification des lipides actuellement généralement acceptée établit huit classes, fondées en partie sur les définitions de l'IUPAC, dont les acides gras, les glycérides et les stérols.

Acide gras

Donner sur slide des exemples :

- Acide oléique : acide gras mono-insaturé à 18 atomes de carbone. C'est le plus abondant des acides gras dans la nature. Il est le plus abondant dans le tissu adipeux humain et le plasma. Son nom vient de l'huile d'olive dont il constitue 55 % à 80 %, mais il est abondant dans toutes les huiles animales ou végétales, par exemple dans l'huile de pépins de raisin ou le beurre de karité. C'est un excellent aliment énergétique. Il est utilisé pour la fabrication des savonnettes.
- Acide stéarique : acide gras saturé. Il est le plus répandu des acides gras saturés après l'acide palmitique. Il sert industriellement à faire des huiles, des bougies et des savons.
- Acide palmitique : constitue l'un des acides gras saturés les plus courants chez les animaux et les plantes. Comme son nom l'indique, on en trouve dans l'huile de palme, mais aussi dans toutes les graisses et huiles animales (beurre, fromage, lait et viande) ou végétales. Industriellement on utilise l'acide palmitique pour la fabrication des margarines, des savons durs.
- Acide arachidique : acide gras saturé à chaîne longue. Il est présent dans l'huile d'arachide et d'autres huiles végétales, et les huiles de poisson.

Acides carboxyliques comportant une longue chaîne carbonée. Si les acides gras les plus courants dans les structures biologiques ont une chaîne aliphatique linéaire, il existe cependant, chez les bactéries, les algues et certaines plantes, ainsi que chez les animaux en petite quantité, des acides gras à chaîne hydrocarbonée ramifiée ou cyclique.

[biochimie] Les acides gras les plus répandus (Tableau 4.1) sont des chaînes hydrocarbonées non ramifiées, le plus souvent à nombre pair de carbones, de longueur variable, de 12 à 24 carbones, se terminant par un groupe carboxyle : $R-COOH$.

On distingue les acides gras saturés (que des liaisons simples) et insaturés (une ou plusieurs liaisons doubles, ou triple). Discuter les deux sur l'acide linoléique ou stéarique.

les acides gras permettent aux êtres vivants de stocker de l'énergie sous forme de triglycérides.

Triglycéride

https://www.youtube.com/watch?v=evg5yY_9p3k&list=PLGUmnhaRCVylPD9dyPzalEaT7ES1K9rwa&index=5

Ces lipides servent avant tout à stocker de l'énergie métabolique et constituent l'essentiel de la graisse animale. Les triglycérides sont les plus abondants des glycérides et se retrouvent dans tout le monde vivant. Ils constituent une forme de réserve. Ils sont source d'ATP par la libération des acides gras. Ils sont principalement stockés dans le tissu adipeux (adipocytes).

Analyser la structure d'exemples (Oléine, Linoléine, Stéarine, Trimyristine). En déduire la forme générale.

Sont des glycérides dans lesquels les trois groupes hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras.

Comme ce sont des esters, ils sont produits par estérification : trialcool (glycérol) + 3 acides carboxyliques (acides gras) \rightarrow triglycéride + $3\text{H}_2\text{O}$.

1.3 Protéines

Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans toutes les cellules vivantes. Ce sont des polymères, formées d'une ou de plusieurs chaînes polypeptidiques (chaîne d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques). Chacune de ces chaînes est constituée de l'enchaînement d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.

On parle de polypeptide lorsque la chaîne contient entre 10 et 100 acides aminés. Au-dessus de 100 (ou encore 50, définition arbitraire) acides aminés on parle généralement de protéine.

Acide α -aminé

Donner des exemples. En déduire la forme générale.

Un acide α -aminé est un composé organique portant sur un même atome de carbone, une fonction amine primaire $-\text{NH}_2$ et un groupe acide carboxylique $-\text{COOH}$. Le « alpha », signifie que le groupe NH_2 est porté sur le carbone adjacent à COOH .

En biochimie, les acides α -aminés jouent un rôle crucial dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules de tous les êtres vivants connus, en tant que constituants des peptides et des protéines. Ils constituent à ce titre l'essentiel de la masse du corps humain après l'eau.

Liaison peptidique

Une liaison peptidique est une liaison covalente qui s'établit entre la fonction carboxyle portée par le carbone α d'un acide aminé et la fonction amine portée par le carbone α de l'acide aminé suivant dans la chaîne peptidique.

1.4 Vitamines

Une vitamine est une substance organique, nécessaire en quantité mineure (moins de 100 mg/jour - voir tableau ci-dessous) au métabolisme d'un organisme vivant, qui ne peut être synthétisée en quantité suffisante par cet organisme. Chaque organisme a des besoins spécifiques : une molécule peut être une vitamine pour une espèce et ne pas l'être pour une autre. C'est par exemple le cas de la vitamine C indispensable aux primates mais pas à la plupart des autres mammifères.

Généralement, on sépare les vitamines en deux groupes : les vitamines hydrosolubles (solubles dans l'eau) et les vitamines liposolubles (solubles dans les graisses).

2 A savoir

- Il existe souvent une association erronée entre les termes de « glucides complexes » et ceux de « glucides (ou même sucres) lents » ainsi qu'entre les termes de « glucides simples » et ceux de « glucides (ou sucres) rapides ». De même, les mots « sucres » et « glucides » sont souvent utilisés en tant que synonymes dans la communication des groupes agroalimentaires français et par une partie du monde médical, alors qu'ils ne le sont jamais dans les définitions scientifiques.
- Les glucides sont habituellement répartis entre oses (monosaccharides tels le glucose, le galactose ou le fructose) et osides, qui sont des polymères d'oses (oligosaccharides et polysaccharides). Les disaccharides (diholosides), tels le saccharose, le lactose ou le maltose font partie de cette dernière catégorie. Mais seuls les monosaccharides et les disaccharides ont un pouvoir sucrant. Les polysaccharides, comme l'amidon, sont insipides.

- Les sucres complexes on peut les hydrolyser et pas les simples.
- Les acides gras seul sont rares dans l'organisme, les plus abondants sont les acides palmitiques et stéariques.

Deuxième partie

STL - SPCL

4

Réactivité des alcools

Niveau : 1ère STL - SPCL

Biblio

- Chimie PCSI/PC, J'intègre tout en un, Dunod : chapitres activations de fonctions chimiques (alcool et carbonyle)
- Chimie organique, Rabasso
- https://lycee.stephanegaubert.fr/premierestl/data/1STL_C2D13_cours.pdf
- <https://lycee.stephanegaubert.fr/sequence.php?classe=1STL&seq=13>
- <https://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/01.reactions-en-chimie-organique.pdf>

Expériences possibles

- Tests qualitatifs de la présence d'une fonction alcool-oxydation des alcools. Le Maréchal-orga-minéral pp.50-58
- Test de Lucas : permet de préciser l'appartenance d'un alcool à l'une des trois classes d'alcool. Florilège de chimie pratique Daumarie (pp 64 - 65)
- Si l'élément l'impose : Synthèse de l'acide acétylsalicylique. Le Maréchal orga - minéral (pp 151 - 155)

Notes LC Dans cette leçon, il est important de montrer l'importance des alcools dans différents domaines de la chimie (santé, énergie, environnement). Ainsi, il est primordial pour un chimiste de comprendre comment cette fonction réagit.

Dans une première partie, on peut présenter les différentes réactivités des alcools :

- acido - basique (pka, comparaison avec les acides carboxyliques, et explication par la mésomérie)
- nucléophile (activation nucléophile par déprotonation, i.e. réaction chimique au cours de laquelle un proton H^+ est retiré d'une molécule, qui va former sa base conjuguée)
- électrophile (activation électrophile par protonation, i.e. réaction chimique au cours de laquelle un proton est ajouté à un atome, une molécule ou un ion).

Dans une seconde partie, on utilise la réactivité des alcools présentée en première partie pour aborder les différentes réactions dans lesquelles le groupe hydroxyle est engagé.

Introduction

Les alcools sont utilisés dans l'industrie chimique comme :

- solvants : l'éthanol, peu toxique, est utilisé dans les parfums et les médicaments ;
- combustibles : le méthanol et l'éthanol peuvent remplacer l'essence et le fioul car leur combustion ne produit pas de fumées toxiques ;

- réactifs : les polyuréthanes, les esters ou les alcènes peuvent être synthétisés à partir des alcools ;
- antigels : la basse température de solidification de certains alcools comme le méthanol et l'éthylène glycol en font de bons antigels.

1 Caractérisation des alcools

Les alcools sont une famille de molécule qui présente un groupement hydroxyle -OH.

1.1 Classes d'alcool

Donner trois exemples concrets et les comparer pour arriver à trois classes.

Primaire le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à deux atomes d'hydrogène.

Secondaire le carbone comportant le groupement hydroxyle est lié à un atome d'hydrogène.

Tertiaire le carbone comportant le groupement hydroxyle n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

1.2 Acidité

Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools. Donner des exemples. comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie. hydrogène labile, pKa des alcools, comparaison avec les acides carboxyliques.

Due à la liaison O-H La polarisation forte de la liaison O-H donne la possibilité d'une rupture ionique : les alcools constituent donc des acides faibles, et même très faibles (pKa compris en général entre 16 et 18, 10 pour les phénols, dans l'eau) par libération d'un cation H^+ du groupe hydroxyle. Ils sont donc bien plus faibles que l'eau (à l'exception du méthanol) et ne manifestent leur caractère acide que dans des solutions non aqueuses, en réagissant par exemple avec la base $NaNH_2$ dans une solution d'ammoniaque. On appelle la base conjuguée d'un alcool un ion alcoolate (ou alkoxyde).

Due aux doublets libres de l'oxygène L'un des doublets libres de l'oxygène est capable de capturer un proton : l'alcool est donc une base de Brønsted, indifférente ($pK_a(ROH_2^+/ROH)$ d'environ -2), son acide conjugué, l'ion alkyloxonium, étant un acide fort, ne pouvant être présent qu'en très petite quantité (sauf en présence d'une concentration importante en acide fort).

1.3 Nucléophilie

L'alcool n'est pas un bon nucléophile (notion cinétique) car peu chargé. On active sa nucléophilie par déprotonation pour former sa base conjuguée qui est une meilleure nucléophile.

1.4 Electrophilie

Exaltation de l'électrophilie des alcools par protonation.

2 Réactivité des alcools

<https://www.lachimie.fr/organique/reactions/alcools.php>

2.1 Oxydation !pas au programme 1ère! - ne pas en parler

https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11631/mod_resource/content/3/Chapitre%206%20-%20Synthese%20organique%20-%20Activite%202.pdf https://bupdoc.udppc.asso.fr/consultation/article-bup.php?ID_fiche=11333

Un alcool peut être oxydé en aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques selon sa classe :

- Primaire s'oxyde en Aldéhyde
- Primaire s'oxyde en Cétone
- Tertiaire ne s'oxyde pas

2.2 Déshydratation (élimination)

Les alcools peuvent subir une réaction d'élimination d'eau (réaction de déshydratation) à haute température en milieu acide et produire des alcènes. Cette réaction peut être inversée pour synthétiser des alcools à partir d'alcènes et d'eau (réaction d'hydratation des alcènes), mais reste peu fiable car elle produit des mélanges d'alcools.

2.3 Substitution

Substitution du groupe hydroxyle par un atome d'halogène : $\text{ROH} + \text{HX} = \text{RX} + \text{HOH}$.

Réaction de substitution entre un acide et un alcool. <https://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/01.reactions-en-chimie-organique.pdf>.

Le groupement OH est un mauvais nucléofuge (mauvais groupe partant). La méthode la plus courante est donc de le protoner en milieu acide qui permettra le départ d'une molécule d'eau. Les substitutions conduisant à la formation d'un carbocation sont favorisées dans le cas des alcools tertiaires (SN1). Si le carbocation n'est pas assez stable, les substitutions SN2 seront donc privilégiées. <https://www.lachimie.fr/organique/reactions/alcools.php>

Expérience Test de Lucas

2.4 Estérification

Estérification en milieu acide, avec un acide carboxylique.

3 Synthèse à partir d'un alcool (aspirine)

<https://marchettibenjamin.files.wordpress.com/2021/05/tp1-correction.pdf>

L'acide acétylsalicylique (AAS), plus connu sous le nom commercial d'aspirine, est un anti-inflammatoire non stéroïdien.

La synthèse consiste en l'estérification de la fonction hydroxyle de l'acide salicylique avec l'anhydride acétique, en milieu acide.

A savoir

- Les phénols, sont parfois considérés comme des alcools particuliers dont le groupement hydroxyle est lié à un carbone d'un cycle benzénique. Leur réactivité étant tellement différente de celle des autres alcools (ici le carbone portant le groupement -OH n'est pas tétraédrique), les phénols sont généralement classés en dehors de la famille des alcools.
- L'hydrogénation est une réaction chimique qui consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène (H₂) à un autre composé.

5

Techniques spectroscopiques

Niveau : Tle STL - SPCL

Bibliographie :

- IR et RMN traité dans : Chimie tout-en-un PC ou chimie organique PC. Classe Prépa, Nathan. Frejman et al.
- Chimie tout-en-un PCSI. Fosset, Baudin et al.
- Animation <https://www.chemtube3d.com/>
- Physique-Chimie 1ere S, Nathan 2011
- Cachau. Des expériences de la famille Red-Ox. de boeck

Définition La spectroscopie est l'étude de l'interaction lumière-matière.

1 Spectre électromagnétique

$$E = h\nu. \lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Domaine UV-visible : Beer-Lambert. Domaine moyen IR (10^{13} - 10^{14} Hz : spectro IR). Domaine ondes radio de hautes fréquences (60 – 900GHz : RMN).

2 Spectro UV-Visible

[AS]

Les photons de l'UV-visible permettent d'observer des transitions électroniques.

2.1 Spectre

Absorbance $A = \log \frac{I_0}{I_t}$ vs λ .

2.2 Beer-Lambert

$$A(\lambda) = \epsilon(\lambda)\ell c.$$

Limites

2.3 Spectrophotomètre (mono-faisceau)

Source poly- λ - prisme - diaphragme (pour sélectionner une longueur d'onde) - échantillon - photodétecteur.

2.4 Applications

Caractériser des molécules, dosage, suivis cinétiques.

3 Spectro IR

<https://www.chemtube3d.com/spectrovibwater1-ce-final/#models>

Fréquence des photons de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration d'élongation ou de déformation. Lorsqu'un photon est absorbé, l'amplitude de vibration augmente, trahissant la présence de tel ou tel enchaînement d'atome. Par exemple C=C et C=O ont des fréquences d'élongation différentes.

3.1 Allure du spectre

Expérience : spectrophotomètre à double faisceau. On trace le pourcentage de transmission $T = \frac{I}{I_0}$ vs $\sigma = \frac{1}{\lambda}$. Spectre = bandes qui pointent vers le bas (signe d'une absorption), caractérisées par

- ν maximum d'absorption
- Intensité relative
- Largeur

3.2 Table infrarouge

Deux zones : empreinte digitale ($<1500 \text{ cm}^{-1}$ et la région $[1500-4000] \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupes fonctionnels.

La spectro IR permet donc d'identifier la présence ou l'absence de certains groupes fonctionnels.

Un spectre dans son entier permet l'identification sans ambiguïté d'un composé organique (sauf deux énantiomères). Permet aussi le contrôle de la pureté d'un composé.

4 Interprétation par un modèle simple - Loi de Hooke

4.1 Molécule diatomique

Modélisation par un oscillateur harmonique. Classique : donne $f = \frac{1}{2\pi} \frac{k}{\mu}$. Quantique : donne la quantification. A chaque niveau vibrationnel est associé plusieurs niveaux d'énergie rotationnelle, ce qui explique la largeur de la bande d'absorption.

4.2 Molécule polyatomique

Couplage entre les différents OH. Il y a vibration d'élongation et de déformations. Dans de nombreux cas, les couplages sont suffisamment faible pour faire vibrer chaque type de liaison presque indépendamment.

Règle de sélection

seules les vibrations produisant une variation du moment dipolaire provoquent une absorption en IR.

On admet que Hooke est toujours valable. Plus une liaison est forte ($\equiv > = > -$), plus k est grand, plus ν est grand. **N.B.** liaison double non-conjuguée $>$ liaison double conjuguée $>$ liaison simple.

5 Spectro RMN

5.1 Spin nucléaire

Les protons et les neutrons ont aussi un spin. Si leur spin ne se compense pas, les noyaux atomiques possèdent un moment de spin. Quantification de la norme et d'une composante $\vec{I}^2 = \hbar^2 I(I+1)$ et $I_z = \hbar m_I$. I entier ou demi-entier positif et m_I compris entre $-I$ et I . Moment magnétique de spin $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$.

5.2 Interaction avec B

La RMN permet de détecter les noyaux avec un spin nucléaire non nul. En l'absence de B , les $2I+1$ orientation de \vec{I} ont la même énergie. Si on applique B , on lève la dégénérescence (effet Zeeman) $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{I}$. On se limite au cas du proton : la différence d'énergie entre les deux états après levée de dégénérescence est très faible.

5.3 Condition de résonance

On observe une transition entre les deux états si on applique une radiation de fréquence $h\nu_0 = \Delta E$.

Dans une molécule organique, les protons ne résonnent pas tous de la même manière car le champ magnétique ressenti par chaque proton diffère (écranage dû au champ B' généré par la circulation des électrons autour du noyau) : $\nu_{res} = \nu_0(1 - \sigma)$, σ constante d'écranage. Ecranage faible : la résonance de l'ensemble des protons ont des fréquences réparties sur une gamme très réduite au regard de la fréquence envoyée (400MHz).

N.B. l'impulsion magnétique envoyée contient toutes les fréquences permettant la résonance de l'ensemble des noyaux des protons de l'échantillon mais pas des autres noyaux. La relaxation vers l'équilibre est accompagnée de l'émission d'un signal détecté par un récepteur et traité par un ordinateur : la TF de ce signal temporel permet d'obtenir le spectre de la molécule.

5.4 Protons équivalents

S'ils ont la même fréquence de résonance. Échangeables par une opération de symétrie.

Déplacement chimique

La fréquence de résonance ν_{res} d'un proton est caractérisée par son environnement (écranage) mais aussi par l'intensité de B_0 appliqué, donc de l'appareil. Pour que tous les appareils donnent le même spectre, on définit pour chaque proton le déplacement chimique

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}, \quad (5.1)$$

avec ν_{ref} la fréquence de résonance d'un proton dans un composé de référence (le tétraméthylsilane (TMS) : inerte, insoluble dans la plupart des solvants orga, donne une seule et forte résonance à une fréquence relativement faible). S'exprime en ppm (revient à multiplier par 10^6). δ ne dépend pas de B_0 donc de l'appareil.

N.B. $\delta \approx 10^6(\sigma_{ref} - \sigma)$. Une augmentation de l'écranage réduit δ . Plus δ est élevé (resp. faible), plus un proton est déblindé (resp. blindé).

5.5 Table des déplacements chimiques

- La présence d'atome électronégatif ou groupes attracteurs réduit la densité électronique, donc réduit l'écranage, donc engendre un déblindage, donc donc augmente le déplacement.
- Les protons portés par une liaison C=C et surtout par un cycle benzénique sont très déblindés (grand déplacement).
- La présence d'une liaison hydrogène élargit la résonance.

5.6 Spectre

Un signal de résonance est caractérisé par

- Position (déplacement chimique)
- Intensité : l'aire est proportionnelle au nombre de H équivalents.
- Aspect (nombre de pics) : dû au phénomène de couplage.

5.7 Couplage

Chaque noyau disposant d'un moment magnétique influe sur la valeur du champ magnétique ressenti par les autres noyaux.

Le couplage diminue avec la distance. Souvent, on voit que les couplages entre protons séparés par 3 liaisons.

Le couplage d'un proton porté par un hétéroatome avec ses voisins n'est pas toujours observée.

6 Élément imposé :

Déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie.

6.1 Expérience

Manips possibles p.38 https://je-plante-mon-agreg.com/Documents/Chimie_exp%C3%A9rimentale-Listes_TP_chimie.pdf

30 Dosage du bleu brillant dans le curaçao. Physique-Chimie 1ere S, Nathan 2011, p. 118

31 Dosage des ions permanganate contenus dans une solution de Dakin. Cachau, Redox , 3 F.11 (p. 395).

Attention : Il faut que la concentration du produit à doser soit bien dans la gamme de celle de la courbe d'étalonnage (faire une échelle de teinte avant).

Pour info

- Rappel : nombre d'insaturation $C_x H_y O_z X_v N_w$: $N = \frac{2x+2-y+w-v}{2}$.
- L'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule AH et une molécule (ou ion) B modifie la longueur de liaison A-H. En supposant la liaison A-H modélisée par un ressort de constante de raideur (constante de force) k, la liaison hydrogène modifie aussi la constante de force associée à cette liaison. En conséquence la vibration relative à la liaison A-H n'est pas la même suivant que la molécule AH établit ou non des liaisons hydrogène. Ce point est particulièrement visible en spectroscopie infrarouge, où la bande d'absorption d'un groupement caractéristique peut évoluer suivant que le groupement participe ou non à une liaison hydrogène. Dans le cas de la liaison O-H d'une fonction alcool, on observe en phase gaz une bande d'absorption (pic fin) pour un nombre d'onde = 3600 cm^{-1} . En phase gaz, la distance entre molécules est trop grande pour que celles-ci puissent interagir les unes avec les autres. Le groupement OH est dit libre. En phase condensée, on observe pour le même groupement une bande d'absorption (bande large) pour un nombre d'onde voisin de $= 3300\text{ cm}^{-1}$. Cette grande modification du spectre met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre molécules d'un même échantillon en phase condensée. On parle de groupement OH lié ou associé. Les liaisons hydrogène établies entre groupements OH affaiblissent la liaison covalente O-H.