

Troisième partie
Synthèses chimiques



Chapitre 1

Cinétique chimique

Chapitre 11 du livre.

I Transformations lentes et rapides

Voir fiche de cours.

II Étude cinétique d'une réaction

1 Techniques d'étude

a. Suivi qualitatif par CCM

Voir TP aspirine à suivre.

b. Suivi quantitatif par méthodes physiques

Exemple : voir TP suivi cinétique par spectro.

Autres possibilités : conductimétrie, pression.

c. Suivi quantitatif par titrages

Voir exercice.

2 Éléments d'étude cinétique

a. Tracé d'une courbe réactionnelle

Le but est de tracer l'avancement en fonction du temps à partir des mesures physiques ou chimiques effectuées.

Courbe typique et analyses.

b. Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction d'une réaction est la durée au bout de laquelle la réaction a atteint la moitié de son avancement final (avancement obtenu pour un temps infini).

Détermination graphique.

c. Durée de réaction

La durée d'une réaction est la durée au bout de laquelle l'évolution du système chimique n'est plus perceptible. Elle dépend de la technique de mesure utilisée.

Chapitre 2

Transformations en chimie organique

Chapitres 13, 17 et 20 du livre.

I Étude microscopique d'une réaction élémentaire

1 Rappel : polarité d'une liaison

L'électronégativité d'un atome est sa capacité à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente.

Par ordre d'électronégativité décroissante : $F > O > Cl > N > Br > I > Xe > C > H > P$

Si les électronégativités des atomes impliqués dans une liaison covalente sont proches, alors la liaison n'est pas polarisée. En revanche, si l'un des atomes a une électronégativité assez supérieure à l'autre, la liaison est polarisée : les électrons de la liaison sont plus souvent proches de l'atome le plus électronégatif. Il porte donc une charge partielle négative, l'autre portant une charge partielle positive.

Représenter $H - F$ avec les δ et les flèches sur la liaison.

Remarque : lorsque les électronégativités sont très différentes, il n'y a pas de liaison possible et des ions sont formés, par exemple au sein d'un solide ionique.

Voir tableau des électronégativités fig. 8 p. 340.

2 Sites donneurs et sites accepteurs d'électrons

Dans une molécule, un **site donneur d'électrons** ou **site nucléophile** est :

- un atome porteur d'une charge négative, partielle ou totale ;
- un atome porteur d'un doublet non liant ;
- un atome lié par une double ou triple liaison.

Exemples de sites donneurs : N , $-O-$, $-X$, $-CH_2X$, $>C=C<$.

Un **site accepteur d'électrons** ou **site électrophile** est un atome porteur d'une charge positive, partielle ou totale.

Exemples de sites accepteurs : H^+ , C liés à X , $O...$

3 Mouvements de doublets

Lors d'une transformation chimique, il y a souvent rupture de certaines liaisons covalentes et formation d'autres liaisons. Chaque réaction élémentaire consiste alors en mouvements d'électrons, le plus souvent de mouvements de doublets.

Écrire le **mécanisme réactionnel** d'une synthèse consiste à matérialiser les mouvements d'électrons lors des réactions élémentaires.

Exemple de représentation : estérification catalysée par H^+ .

II Catégories de réactions

1 Modification de chaîne

Modification du squelette carboné : modification de chaîne.

Exemples :

- raccourcissement de chaîne (par exemple en pétrochimie) : craquage catalytique de l'hexane donne propane et propène ;
- isomérisation : 2, 2, 4-triméthylpentane (isooctane) à partir de l'octane ;
- cyclisation : méthylcyclopentane et H_2 à partir d'hexane ;
- allongement de chaîne (alkylation) : isooctane à partir de méthylpropane et méthylpropène ;
- polyaddition : PVC à partir de chlorure de vinyle.

2 Modifications de groupe caractéristique

a. Rappel : oxydation des alcools

Alcool primaire s'oxyde en aldéhyde, puis en acide carboxylique si l'oxydant est en excès. Alcool secondaire s'oxyde en cétone. Alcool tertiaire ne s'oxyde pas de cette manière.

Exemple de l'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate.

b. Substitutions

Dans une **substitution**, un groupe d'atomes est remplacé par un autre.

Exemple : substitution nucléophile sur le 2-bromo-2-méthylbutane pour donner le 2-méthylbutan-2-ol.

c. Éliminations

Dans une **élimination**, des atomes ou groupes d'atomes portés par des atomes adjacents sont éliminés pour former une liaison multiple.

Exemple : élimination sur le 2-bromo-2-méthylbutane pour donner des méthylbutènes (régiosélectivité Zaitsev).

d. Additions

Dans une **addition**, des atomes ou groupes d'atomes sont ajoutés aux atomes d'une liaison multiple.

Exemple : addition d'acide chlorhydrique sur le propène (régiosélective Markovnikov).

III Stratégies en chimie organique

1 Analyse d'un protocole de synthèse

Voir cours pages 504 à 507 (1 et 2), essentiel p. 510 et FM p. 616.

Faire ex. 7 p. 517.

2 Sélectivité

Un **composé polyfonctionnel** est une molécule comportant plusieurs groupes fonctionnels. Une réaction est **sélective** si elle agit préférentiellement sur l'un des groupes fonctionnels du composé polyfonctionnel. La sélectivité d'une réaction sur un composé polyfonctionnel donné dépend des réactifs utilisés et des conditions expérimentales (catalyseurs, température, pression, pH du milieu, solvant...).

Activité 3 p. 501.

3 Protection de fonction dans la synthèse peptidique

Activité 4 p. 502.

4 Bilan d'atomes

Activité 1 p. 428.

5 Valorisation du dioxyde de carbone

Les activités humaines produisent du dioxyde de carbone, qui peut être valorisé, soit directement en tant que tel (gazéification d'une eau par exemple), soit par transformation, chimique ou biologique.

Exercices 14 à 16 p. 445-446.

