Chapitre C7 Transformation en chimie organique

Programme officiel

Aspect microscopique:

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs doublet d'électrons de représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.
- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Méthodologie pour les mouvements de doublets et les mécanismes réactionnels

- Sur tous les réactifs et produits, faire apparaître les doublets non liants.
- Identifier, du côté des réactifs, les liaisons rompues (en rouge) et du côté des produits les liaisons formées (en vert).
- Pour chaque liaison rompue, identifier le site donneur et le site accepteur. L'atome le plus électronégatif est le site accepteur.
- Du côté des réactifs, représenter le déplacement du doublet du site donneur vers le site accepteur par une flèche courbe.
- Pour chaque liaison formée, identifier le site donneur et le site accepteur.

Le site donneur est riche en électrons.

Il s'agit soit d':

- \circ un atome très électronégatif porteur d'une charge partielle négative marquée δ -;
- o un atome porteur d'une charge négative notée :
- o un atome porteur d'un doublet non liant (toujours dessiner ces doublets);
- o une liaison multiple:

Le site accepteur est pauvre en électrons.

Il s'agit soit d':

- o un atome voisin d'atomes électronégatifs (porteur d'une charge partielle positive marquée δ^+);
- o un atome porteur d'une charge positive notée + ;
- Du coté des réactifs, représenter le mouvement du doublet (en priorité un doublet non liant, sinon un doublet liant) par une flèche courbe du site donneur vers le site accepteur.

Remarques:

Apparition de charges :

Lorsque la formule de Lewis d'un atome montre qu'il est entouré de moins d'électrons sur sa couche externe que prévu, alors il est porteur d'une charge positive.

Exemple: cation oxonium

L'atome O possède 6 électrons sur sa couche externe (K)²(L)⁶. Or la formule de Lewis du cation oxonium, montre qu'il possède un doublet non liant (= 2e-) et trois doublets liants (= 3e-). Il lui $H \xrightarrow{+} H = Q - H \implies H = Q \xrightarrow{+} H \text{ cation oxonium}$ manque 1 e⁻ ce qui est indiqué par le \oplus .

Exemple : Voir atome H
$$_{H-\bar{Q}}$$
 $_{H}$ \rightleftharpoons $_{H-\bar{Q}_{I}}$ + $_{H}$ $\stackrel{\bigcirc}{+}$

L'atome H possède 1 électron sur sa couche externe (K)¹. Or la formule de Lewis de H^(±) montre qu'il lui manque cet électron.

Apparition de charges (-)

Exemple: Anion hydroxyde HO⁻ ci-dessus.

L'atome O possède 6 électrons sur sa couche externe (K)2(L)6. Or la formule de Lewis de HOmontre qu'il possède 3 doublets non liants (= 6 e⁻) et un doublet liant (=1 e⁻). Il a un électron supplémentaire indiqué par le ().

Annales du bac S © http://labolycee.org

Mécanisme réactionnel de la saponification : Il se décompose en trois étapes.

2ème étape : élimination du groupe alcoolate

3ème étape : réaction acido-basique entre l'anion alcoolate et l'acide carboxylique

Correction

$$R-C \xrightarrow{\bar{O}|} + \oplus_{\bar{Q}} -R' \longrightarrow R-C \xrightarrow{\bar{O}|} + H-\bar{Q}-R'$$

1. Extrait du sujet de Bac S Métropole 2013, Septembre, Exercice 2

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Metropole&rattrap=1

Mécanisme réactionnel

On utilisera la formule simplifiée ci-contre pour la molécule de phénylalanine.

La première étape du mécanisme réactionnel, reproduite ci-dessous, permet d'illustrer le rôle des ions H⁺ dans la synthèse de l'ester méthylique.

Une fois fixés, les ions H⁺ permettent d'augmenter le caractère accepteur de doublets d'électrons d'un des atomes de la liaison C=O ce qui augmente la vitesse de la réaction à l'échelle macroscopique. **Accès correction**

Donnée : Comparaison des électronégativités : χ (O) > χ (C)

- 2.3.2. Représenter sur votre copie la formule simplifiée de la molécule obtenue à l'issue de la première étape et localiser l'atome accepteur de doublets d'électrons de la liaison C=O.
- 2.3.3. Reproduire sur votre copie la première étape du mécanisme réactionnel et relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur d'électrons afin d'expliquer la formation de la nouvelle liaison.

2. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 3

Accès correction

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo

2.3. L'ammoniac est une base, mise en jeu dans l'équilibre suivant : NH₃ + H⁺ \rightarrow NH₄⁺ Recopier l'équation ci-dessus et expliquer la formation de l'ion ammonium NH₄+.

3. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 2

Accès correction

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo

L'estérification est une transformation chimique au cours de laquelle un ester, de formule générale $R_1 - COO - R_2$, est obtenu par réaction entre un acide carboxylique $R_1 - COOH$ et un alcool R_2 -OH. Il se forme aussi de l'eau selon l'équation :

L'oxygène marqué O* de l'alcool est celui qu'on retrouve généralement dans l'ester.

<u>Données</u>: L'électronégativité traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé. L'atome d'oxygène O est beaucoup plus électronégatif que l'atome de carbone C. Les électronégativités du carbone et de l'hydrogène H sont en revanche, voisines.

1.3. Identifier pour chacun des réactifs un site donneur ou un site accepteur de doublet d'électrons puis proposer une première étape pour le mécanisme de formation de l'ester.

4. Extrait bac S 2013, Antilles Exercice 2

Accès correction

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Antilles#geo

L'estérification en présence d'ions H^{\dagger} apportés par l'acide sulfurique, se produit en 5 étapes :

Etape 1:

Etape 2:

Etape 3:

Etape 4:

Etape 5:

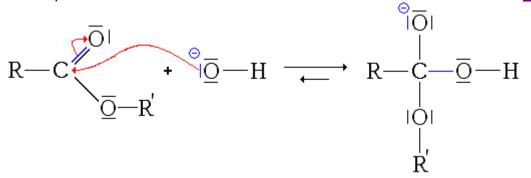
3.2. Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes schématisant les transferts électroniques. Au bac seule l'étape 2 était demandée, MAIS FAIRE TOUTES LES ÉTAPES POUR S'ENTRAÎNER.

Corrections

© http://labolycee.org

1ère étape : addition de HO- sur l'ester

Retour Sujet



2ème étape : élimination du groupe alcoolate

3ème étape : réaction acido-basique entre l'anion alcoolate et l'acide carboxylique

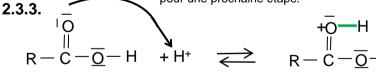
Correction 1. Extrait du sujet de Bac S Métropole 2013, Septembre, Exercice 2

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Metropole&rattrap=1

$$+\overline{O} - H$$
 $R - C - \overline{O} - H$

2.3.2.

Entre C et O, il y a deux doublets liants qui forment la double liaison. Si un de ces doublets se déplaçait, il irait vers l'atome O qui est plus électronégatif que l'atome C. Extrait du sujet : « Une fois fixés, les ions H+ permettent d'augmenter le caractère accepteur de doublets d'électrons d'un des atomes de la liaison C=O » en effet O+ est alors encore plus accepteur qu'avant. D'ailleurs à l'étape suivante, il recevra un doublet issu de cette double liaison, et redeviendra neutre. Tandis que C deviendra positif et accepteur pour une prochaine étape.



La formation de la liaison O–H est due au mouvement d'un doublet de l'atome O (donneur riche en électrons) vers l'ion H+ (accepteur pauvre en électrons).

Correction 2. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 3

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo

Retour sujet

2.3. (0,5 pt) Mécanisme de formation de l'ion ammonium : L'atome d'azote est un site donneur de doublet d'électrons. Le proton H⁺ avec sa charge positive est un site accepteur de doublet d'électrons.

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

Correction 3. Extrait du sujet du Bac des Centres étrangers, 2013 Exercice 2

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Afrique#geo

1.3. De très nombreuses réponses semblent possibles.

Pour le réactif R₁COOH:

On peut s'intéresser à la rupture de la liaison O–Cδ+

Comme O est plus électronégatif que C, il accepte le doublet. Il se formera HO-.

Pour R2OH:

On peut s'intéresser à la rupture de la liaison O*-H.

Comme O est plus électronégatif que H, il accepte le doublet. Il se formera R₂O-.

On peut s'intéresser à la formation de la liaison O*-C.

L'atome O* est riche en électrons, il attaque l'atome Cδ+ pauvre en électrons.

$$(0,25) \begin{array}{c} I\overline{O} \\ H-\underline{O}I \end{array} + R_2-O \star \longrightarrow R_2-O + R_1 + H-\underline{O}I \end{array}$$

(0,25 pt) L'atome de carbone lié aux atomes d'oxygène est partiellement chargé positivement car l'électronégativité de l'élément C est inférieure à celle de l'élément O.

(0,25 pt) Cet atome C est un site accepteur de doublet d'électrons.

Retour sujet

Pour $R_2 - OH$:

(0,5 pt) L'atome d'oxygène avec ses deux doublets non liants est un site donneur de doublets d'électrons.

Correction 4. Extrait bac S 2013, Antilles Exercice 2

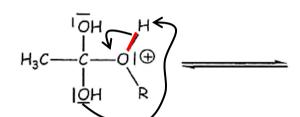
Retour sujet

http://labolycee.org/menugeo.php?s=1&annee=2013&pays=Antilles#geo

3.2.

Etape 1:

Etape 3:



Etape 4:

Etape 5 :