

Cette séquence s'appuie sur la notion de **formule de Lewis** et de **quantité de matière** (1^{ère}STL.PCM)

Objectifs

→ Comparer leurs acidités (d'un alcool et d'un acide) en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésonérie.

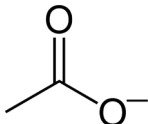
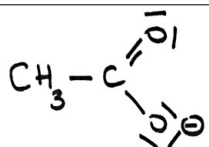
→ Déterminer le réactif limitant d'une synthèse pour calculer le rendement en produit purifié en utilisant éventuellement un tableau d'avancement.

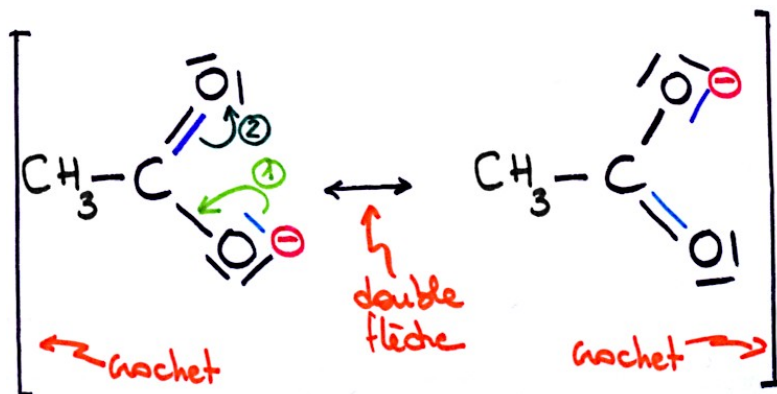
1. Écriture avancée des formules de Lewis : Mésonérie

- Il arrive souvent qu'une seule formule de Lewis soit insuffisante pour représenter totalement une molécule. On peut alors être amené à en écrire deux, trois voire plus, formules de Lewis pour tenter de représenter au mieux la molécule.

- Ces différentes « versions » d'une molécule s'appellent des formes mésomères. Pour passer d'une forme mésomère à une autre, on « déplace » les doublets d'électrons en s'attachant à toujours écrire une formule de Lewis correcte.

2. Exemple de l'ion éthanoate

- La formule de l'ion éthanoate est , dont la formule de Lewis est : .



① Partant de la formule initiale de l'ion, on déplace un **doublet non liant** de l'atome d'oxygène portant la charge négative afin qu'il forme un **doublet liant** entre cet atome d'oxygène et l'atome de carbone.

↳ Les deux doublets non liants restant conservent leur place.

↳ Le carbone ne peut rester avec 5 doublets autour de lui (règle de l'octet) aussi :

② Dans le même temps, on déplace l'un des **doublets liants** de la liaison C=O pour qu'il forme un **doublet non liant** sur l'autre atome d'oxygène.

↳ Cet atome d'oxygène porte désormais la charge négative de l'ion.

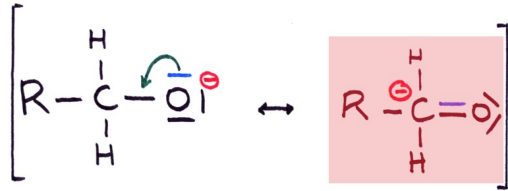
③ Ces formes mésomères sont représentées entre crochets et une double flèche indique que l'on peut passer de l'une à l'autre.

On peut passer d'une forme mésomère à une autre par des mouvements de doublets d'électrons. Un doublet non liant se déplace pour former un doublet liant et en même temps un doublet liant se déplace pour former un doublet non liant en respectant la règle de l'octet.

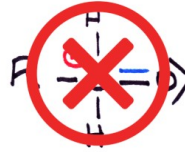
La charge globale de l'ion est conservée mais elle est portée par un autre atome.

3. Cas de l'ion éthanolate

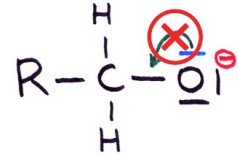
Si l'on essaie d'écrire une forme mésomère pour l'ion éthanolate, on peut être tenté de procéder comme suit :



Cette proposition est tout à fait incorrecte puisque l'on forme un carbone pentavalent qui ne respecte pas la règle de l'octet.



En conséquence le mouvement du doublet non liant de l'oxygène est impossible.



- L'ion éthanolate ne présente pas de mésomérie. La charge négative est intégralement localisée sur l'atome d'oxygène.

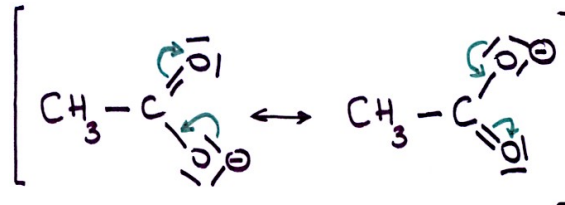
4. Formes mésomères des bases conjuguées

- L'étude des formes mésomères des bases conjuguées nous renseigne sur leur stabilité, et donc sur la force de l'acide correspondant.
- Dès qu'on peut écrire une forme mésomère, la stabilité de l'entité étudiée augmente car la charge est davantage répartie.

Plus la base conjuguée présente de formes mésomères \Leftrightarrow Plus la base conjuguée est stable \Leftrightarrow Plus le proton labile est libéré facilement \Leftrightarrow Plus l'acide est fort

4.1. Couple Acide éthanoïque / Ion éthanoate

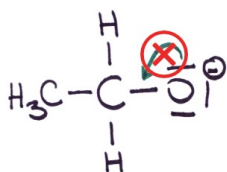
- Il s'agit du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$. On étudie les formes mésomères de l'ion éthanoate :



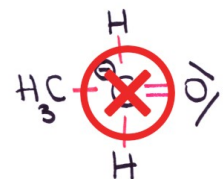
- L'ion éthanoate présente deux formes mésomères. La charge négative est répartie sur deux atomes d'oxygène. L'ion éthanoate est un ion stable en solution.

4.2. Couple Éthanol / Ion éthanolate

- Il s'agit du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$. Si l'on essaie d'écrire une forme mésomère pour l'ion éthanolate, on aboutit à une impasse : la formation d'un atome de carbone pentavalent, c'est à dire ne respectant pas la règle de l'octet est impossible.



déplacement impossible du doublet non liant qui conduirait à la formation d'un carbone pentavalent.



- L'ion éthanolate ne présente pas de mésomérie. La charge négative est intégralement localisée sur l'atome d'oxygène. Cet ion est tellement instable qu'il n'existe pas dans l'eau.

10

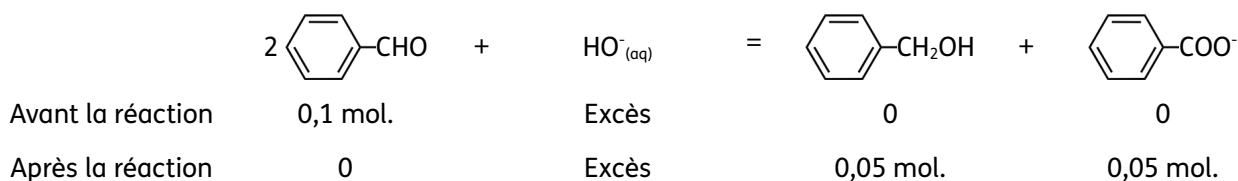
Rendement d'une synthèse organique ou d'une recristallisation

TÉ

- Lors de la réalisation d'une synthèse organique, on connaît les quantités de matière de réactifs utilisés avec une bonne précision.

Il est donc possible, par le calcul, de déterminer la quantité maximale n_{maximale} de produit que l'on peut obtenir. Il faut pour cela se baser sur le réactif en défaut et respecter les proportions stœchiométriques.

- Lors de la réaction de Cannizzaro :



En introduisant 0,1 mol. de benzaldéhyde, on pourra obtenir au maximum 0,05 mol. d'alcool benzylique et 0,05 mol. d'acide benzoïque.

- Il est cependant impossible, au laboratoire ou dans l'industrie, de réaliser la synthèse « parfaite » qui permet d'obtenir ces quantités de matières maximales. Dans la pratique, la quantité réellement obtenue n_{obtenue} de produit est toujours inférieure à la valeur max n_{maximale} .

Le rendement, noté r , d'une synthèse se calcule en faisant le rapport entre la quantité de matière de produit réellement formé n_{obtenue} et la quantité de matière maximale de produit que l'on peut obtenir n_{maximale} .

$$r = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{maximale}}}$$

- Si l'on obtient 0,04 mol. d'alcool benzylique à l'issue de la réaction de Cannizzaro, le rendement r vaut :

$$r = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{maximale}}} = \frac{0,04}{0,05} = 80 \%$$