

COURS

Chimie organique — Fonctions et réactions

1^{re}

Programme de première générale, enseignement de spécialité — BO spécial n°1 du 22 janvier 2019

Chauffer plus longtemps une estérification n'en augmente pas le rendement : on atteint plus vite le même palier, et on s'y arrête. Cette expérience déjoue l'intuition la plus solide du laboratoire — plus de temps, plus de produit — et elle introduit la notion qui structure tout le chapitre : une transformation peut être limitée par elle-même.

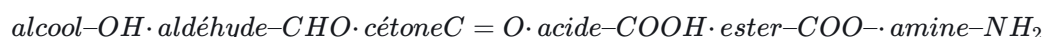
1 Reconnaître une fonction organique

DÉFINITION

Un **groupe caractéristique** est un assemblage d'atomes qui confère à une molécule des propriétés chimiques déterminées. C'est lui qui définit la **fonction organique** et qui commande la **réactivité** : le reste de la chaîne carbonée influe sur la solubilité et la température d'ébullition, mais pas sur la nature des réactions possibles. Identifier la **fonction organique** est donc le premier geste devant toute molécule inconnue.

PROPRIÉTÉ

Six fonctions à reconnaître à vue. L'**alcool** porte un groupe $-OH$ sur un carbone saturé. L'aldéhyde porte $-CHO$ en **bout** de chaîne, la cétone un groupe $C=O$ à **l'intérieur** de la chaîne. L'**acide carboxylique** porte $-COOH$. L'**ester** porte $-COO-$ **entre deux chaînes carbonées**. L'amine porte $-NH_2$. La position du groupe compte autant que sa composition : aldéhyde et cétone ont les mêmes atomes et ne réagissent pas de même.

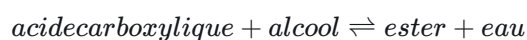


Les **alcools** se classent en primaire, secondaire ou tertiaire selon le nombre de chaînes carbonées portées par le carbone qui porte le $-OH$. Cette classe détermine le produit de l'oxydation : un **alcool** primaire donne un aldéhyde puis un **acide carboxylique**, un **alcool** secondaire donne une cétone, et un **alcool** tertiaire ne s'oxyde pas dans ces conditions.

2 L'estérification et sa limite

RÈGLE

L'**estérification** fait réagir un **acide carboxylique** et un **alcool** pour donner un **ester** et de l'eau. Elle est **lente**, **athermique** — elle ne dégage ni n'absorbe de chaleur notable — et surtout **limitée** : elle coexiste toujours avec la réaction inverse, l'**hydrolyse** de l'**ester** formé. Le système atteint donc un **équilibre** où les quatre espèces coexistent, et où le rendement plafonne.



LE PIÈGE QUI COÛTE LE PLUS DE POINTS

Croire qu'un catalyseur acide ou qu'un chauffage prolongé augmente le rendement d'une estérification. — Le catalyseur et le chauffage agissent sur la **vitesse**, pas sur l'**état final**. Ils permettent d'atteindre l'équilibre plus tôt, mais cet équilibre est le même : le rendement plafonne à la même valeur. Pour le **déplacer**, il faut agir sur les **quantités** — mettre un réactif en excès, ou **retirer l'eau** à mesure qu'elle se forme.

Le réflexe : Distinguer ce qui change la **vitesse** de ce qui change l'**état final**.

EXEMPLE

Un mélange équimolaire d'acide et d'alcool primaire donne un rendement d'environ 67 %. On double la durée de chauffage : le rendement change-t-il ?

- ① Le chauffage augmente la **vitesse** de la réaction directe et de l'**hydrolyse** inverse, dans les mêmes proportions.
- ② L'**équilibre** est donc atteint **plus tôt**, mais il s'établit au **même endroit** : les proportions finales sont inchangées.
- ③ Pour dépasser ce palier, il faut modifier les **quantités** — excès d'alcool, ou élimination de l'eau formée.

Non : le rendement reste le même, il est seulement atteint plus vite

PROPRIÉTÉ

L'**hydrolyse** d'un **ester** est la réaction inverse : l'**ester** et l'eau redonnent l'**acide carboxylique** et l'**alcool**. Elle est elle aussi lente et limitée. En milieu **basique**, en revanche, la réaction devient **totale** : l'ion formé ne peut plus revenir en arrière, ce qui déplace l'équilibre jusqu'à disparition de l'**ester**. C'est le principe de la saponification.

IDENTIFIER UNE FONCTION ORGANIQUE ET PRÉVOIR SA RÉACTION

- 1 Repérer les atomes **autres que carbone et hydrogène** : ils signalent le **groupe caractéristique**.
- 2 Localiser le groupe : en **bout** de chaîne ou **à l'intérieur** ? La position distingue aldéhyde et cétone.
- 3 Nommer la **fonction organique** avant d'envisager la moindre réaction.
- 4 Pour un **alcool**, déterminer sa **classe** afin de prévoir le produit d'oxydation.
Primaire → aldéhyde puis acide ; secondaire → cétone ; tertiaire → pas d'oxydation.
- 5 Vérifier si la transformation envisagée est **totale** ou **limitée** avant d'annoncer un rendement.

À VÉRIFIER

- Ai-je repéré tous les atomes autres que **C** et **H** ?
- Ai-je tenu compte de la **position** du groupe, et pas seulement de sa composition ?
- Ai-je nommé la **fonction organique** avant de prévoir une réaction ?
- Pour un **alcool**, ai-je déterminé sa **classe** ?
- Ai-je dit que l'**estérification** est **limitée** par l'**hydrolyse** ?
- Ai-je distingué ce qui agit sur la **vitesse** et ce qui agit sur l'**état final** ?

À RETENIR

- Le **groupe caractéristique** définit la **fonction organique** et commande la réactivité.
- **alcool** –OH · aldéhyde –CHO (bout) · cétone C=O (intérieur) · **acide carboxylique** –COOH.
- **ester** –COO– entre deux chaînes · amine –NH₂.
- La **position** du groupe compte autant que sa composition.
- **Alcool** primaire → aldéhyde → **acide carboxylique** ; secondaire → cétone ; tertiaire → rien.
- **Estérification** : acide + alcool $\rightleftharpoons$ **ester** + eau. Lente, athermique, **limitée**.
- Elle coexiste toujours avec l'**hydrolyse** de l'ester formé.
- Chauffage et catalyseur changent la **vitesse**, jamais l'**état final**.
- Pour déplacer l'équilibre : réactif en **excès**, ou **retirer l'eau**.
- L'**hydrolyse** en milieu **basique** est **totale** : c'est la saponification.