

Compétences

Voici les compétences que vous devez acquérir à l'issue de ce cours :

- Effectuer une analyse critique des protocoles expérimentaux ;
- Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées ;
- Mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction ;
- Connaître la technique de la protection de fonctions, dans le cas de la synthèse peptidique ;
- Synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole ;
- Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.

5 Conductivité thermique

(fin du cours du chapitre 22)

Rappelons la loi de Fourier, reliant l'écart de température ΔT et la puissance thermique \mathcal{P}_{th} (ou flux thermique Φ) :

$$\Delta T = R_{th} \mathcal{P}_{th} \quad \text{ou} \quad \Delta T = R_{th} \Phi$$

Cette loi indique que le flux thermique Φ à travers un matériau est proportionnel à l'écart de température $\Delta T = T_{chaud} - T_{froid}$, le coefficient de proportionnalité étant la résistance thermique R_{th} du matériau soumis à l'écart de température.

Si on le souhaite, on peut définir la conductivité thermique, notée λ , qui a l'avantage d'être indépendante de la géométrie du matériau (surface S du matériau, épaisseur e), contrairement à la résistance thermique R_{th} :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda \times S} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{e}{S \times R_{th}}$$

Unité : λ en $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Le gros avantage est que λ ne dépend que du matériau.

Matériau	λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Air	0,0262
Polystyrène expansé	0,036
Bois	0,16
Béton	0,92
Verre	1,2
Acier	46
Cuivre	390

On peut compléter le parallèle avec l'électricité.

Conduction électrique		Conduction thermique	
Résistance électrique R	ohm (Ω)	Résistance thermique R_{th}	watt/kelvin ($W \cdot K^{-1}$)
Tension électrique U_{PN}	volt (V)	Écart de température ΔT	kelvin (K)
Intensité électrique I	ampère (A)	Flux thermique Φ	watt (W)
Loi d'Ohm	$U_{PN} = R \times I$	Loi de Fourier	$\Delta T = R_{th} \times \Phi$
Conductivité électrique σ	siemens/mètre ($S \cdot m^{-1}$)	Conductivité thermique λ	watt/mètre/kelvin ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

22.1 N° 4 p. 367 – L'effet de serre

1. Exploiter les documents

- La convection et le rayonnement.
- L'IR.
- Par lecture sur le document 9, la puissance surfacique reçue au niveau du sol vaut :

$$\mathcal{P}_1 = 160 \text{ W/m}^2$$

La puissance surfacique reçue en haut de l'atmosphère est :

$$\mathcal{P}_2 = 80 + 160 + 100 = 340 \text{ W/m}^2$$

Calculons la valeur du rapport :

$$\frac{\mathcal{P}_1}{\mathcal{P}_2} = \frac{160}{340} = 0,471 = 47,1 \%$$

Ce résultat est en accord avec l'indication du texte du document 10, qui indique qu'environ 50 % de l'énergie du rayonnement solaire ne parvient pas au sol.

2. Interpréter les documents

- Pour l'atmosphère, les échanges s'effectuent avec la Terre et l'espace :



- L'atmosphère reçoit du Soleil et de l'espace :

$$80 + 160 + 100 = 340 \text{ W/m}^2$$

L'atmosphère cède à l'espace :

$$100 + 240 = 340 \text{ W/m}^2$$

On constate qu'il y a équilibre thermique.

L'atmosphère cède au sol terrestre :

$$160 + 330 = 490 \text{ W/m}^2$$

L'atmosphère reçoit du sol terrestre :

$$100 + 390 = 490 \text{ W/m}^2$$

À nouveau, on constate qu'il y a équilibre thermique.

3. Conclure

- L'effet de serre est un phénomène naturel, qui permet d'atteindre sur Terre une température qui permette de trouver l'eau sous les trois états physiques (selon la saison, la latitude et l'altitude). Cet effet n'est pas néfaste, tant qu'il ne s'emballer pas.
- Le dioxyde de carbone a un effet notable et à long terme. Le méthane a un effet décuplé, mais à court terme. La vapeur d'eau a aussi un effet notable, il domine sur tous les autres effets, et ne peut être évité. Les autres gaz à effet de serre sont les CFC (chlorofluorocarbones), l'ozone et les oxydes d'azote.

22.2 N° 6 p. 375 – Transferts thermiques

- Les différents systèmes sont : le radiateur ; l'air de la chambre.
- Le radiateur cède une certaine quantité de chaleur à l'air de la chambre, par conduction et rayonnement (l'air quant à lui se déplace par convection dans toute la chambre).
- Le transfert thermique a toujours lieu du corps chaud vers le corps froid.

22.3 N° 8 p. 375 – Flux thermique

- Formule donnant le flux thermique Φ en fonction de la différence de température ΔT et de la résistance thermique de la vitre :

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R_{th}}$$

Lien entre la résistance thermique et la conductivité thermique :

$$R_{th} = \frac{e}{S\lambda}$$

Au final la formule utile est :

$$\Phi = \frac{S\lambda\Delta T}{e}$$

$$\Phi = \frac{2,0 \times 1,2 \times (20,0 - 0,0)}{5,0 \times 10^{-3}}$$

$$\Phi = 9,6 \times 10^3 \text{ W}$$

b. Même calcul, avec des valeurs différentes :

$$\Phi = \frac{20 \times 1,4 \times (20,0 - 0,0)}{20 \times 10^{-2}} = 2,8 \times 10^3 \text{ W}$$

On constate que le béton est un mauvais isolant.

22.4 N° 9 p. 375 – Résistance thermique

a. Lien entre la résistance thermique et la conductivité thermique :

$$R_{\text{th}} = \frac{e}{S\lambda} = \frac{0,10}{15 \times 0,67} = 10 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-1}$$

b. Les résistances thermiques des différents matériaux s'ajoutent :

$$R_{\text{th}} = \frac{e_{\text{brique}}}{S\lambda_{\text{brique}}} + \frac{e_{\text{plâtre}}}{S\lambda_{\text{plâtre}}} + \frac{e_{\text{parpaing}}}{S\lambda_{\text{parpaing}}}$$
$$R_{\text{th}} = \frac{0,10}{15 \times 0,67} + \frac{0,30}{15 \times 0,8} + \frac{0,020}{15 \times 1,15}$$
$$R_{\text{th}} = 29 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-1}$$

Grâce à l'ajout de plusieurs matériaux, la résistance thermique est triplée.

22.5 N° 11 p. 375 – Raisonnement scientifique

La résistance thermique élevée de l'écharpe en laine permet de diminuer le flux thermique entre l'air et les glaçons et donc d'augmenter la durée de fonte de ces glaçons. Rosa a raison.

22.6 N° 13 p. 375 – Conductivité thermique

a. Expression de la conductivité thermique :

$$\Phi = \frac{S\lambda\Delta T}{e} \Leftrightarrow \lambda = \frac{e\Phi}{S\Delta T}$$

$$\lambda = \frac{0,20 \times 210}{20 \times (22 - 8,0)} = 0,15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

b. Il s'agit de bois de sapin.

22.7 N° 25 p. 379 – Vitrages

a. Résistance thermique pour une vitre :

$$R_A = \frac{e_{\text{verre}}}{S\lambda_{\text{verre}}} = \frac{0,004}{4 \times 1,2} = 8,3 \times 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$$

Résistance thermique de la lame d'air emprisonnée :

$$R_{\text{air}} = \frac{e_{\text{air}}}{S\lambda_{\text{air}}} = \frac{0,012}{4 \times 0,0262} = 0,11 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'air emprisonné est un excellent isolant. Pour le double vitrage :

$$R_B = R_A + R_{\text{air}} + R_A$$
$$R_B = 8,3 \times 10^{-4} + 0,11 + 8,3 \times 10^{-4}$$
$$R_B = 0,11 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'effet du verre est négligeable : il ne sert qu'à emprisonner l'air !

Pour le triple vitrage :

$$R_B = 3R_A + 2R_{\text{air}}$$
$$R_B = 3 \times 8,3 \times 10^{-4} + 2 \times 0,11$$
$$R_B = 0,22 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le flux thermique est donné par :

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R_{\text{th}}}$$
$$\Phi_A = \frac{20 - (-5)}{8,3 \times 10^{-4}} = 30 \text{ kW}$$
$$\Phi_B = \frac{20 - (-5)}{0,11} = 0,23 \text{ kW}$$
$$\Phi_C = \frac{20 - (-5)}{0,22} = 0,11 \text{ kW}$$

b. Le triple vitrage est deux fois plus isolant que le double vitrage, lui-même bien plus isolant que le simple vitrage (le flux thermique est 130 fois plus faible!).

1 Les étapes d'une synthèse

- Le **protocole expérimental** d'une synthèse détaille l'ensemble des étapes et des manipulations à effectuer dans un ordre chronologique bien établi afin d'obtenir une molécule, puis de l'isoler.

1^{re} étape mise en œuvre et réaction chimique

2^e étape extraction et récupération de l'espèce chimique organique brute

3^e étape purification de l'espèce chimique organique brute

4^e étape analyse de l'espèce chimique de synthèse.

- Les **paramètres expérimentaux** (ajout d'un solvant, contrôle et ajustement du pH, catalyseur spé-

cifique à la réaction, température et durée de chauffage déterminées...) agissent sur le déroulement de la réaction de synthèse. Ils sont généralement fixés par le chimiste et répondent à une logique d'optimisation de la synthèse.

- Le **rendement** d'une synthèse est le rapport (sans unité) :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} < 1 \text{ ou } 100 \%$$

avec m_{exp} la quantité de matière ou la masse de produit pur obtenu, et m_{th} la quantité de matière ou la masse que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

2 Les différentes techniques

Les techniques mises en œuvre dans une synthèse découlent essentiellement des caractéristiques physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, densité) des espèces chimiques qui interviennent.

- Le **dispositif de chauffage**

Lors d'un chauffage, afin d'éviter les pertes de matière (réactifs, produits, solvant) par évaporation, le réacteur (ballon ou erlenmeyer) est surmonté d'un réfrigérant à air ou à eau dans lequel les vapeurs se condensent ; elles retombent dans le réacteur. Ce montage porte le nom de **chauffage à reflux**.

Remarque 1 : si, au cours du chauffage, les températures d'ébullition sont largement dépassées, le réfrigérant à eau s'impose pour son pouvoir de condensation supérieur sinon, un simple réfrigérant à air suffit.

Remarque 2 : certaines transformations exothermiques ne nécessitent pas de chauffage. Bien souvent, l'expérimentateur doit, au contraire, réguler la température en plaçant le réacteur dans un bain d'eau glacée.

- L'extraction**

C'est l'ensemble des étapes qui consistent à isoler du mélange réactionnel le produit brut.

- si le produit de synthèse est solide : rinçage, lavage puis **filtration sous vide** ;
- si le produit de synthèse est liquide : extraction liquide-liquide avec lavage de la phase organique, relavage, séparation à l'aide d'une **ampoule à décanter** puis séchage.

- La purification**

Elle consiste à éliminer les impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit de synthèse à l'état pur.

- si le produit de synthèse est solide : **recristallisation**. Le produit brut est dissous à chaud dans un solvant bien choisi. On laisse le mélange refroidir lentement, les impuretés restent dissoutes à froid dans le solvant alors que le produit de la synthèse cristallise. Le produit pur est ensuite récupéré par filtration puis séché à l'étuve.
- si le produit de synthèse est liquide : l'espèce chimique peut être extraite du mélange homogène par **distillation**.

- Les méthodes d'analyse**

Elles permettent d'identifier l'espèce chimique synthétisée et d'en déterminer le degré de pureté : point de fusion avec **banc Köfler**, **CCM**, spectres **IR** et **RMN**.

3 Sélectivité en chimie organique

De nombreuses molécules organiques présentent plusieurs groupes caractéristiques différents : elles sont dites polyfonctionnelles.

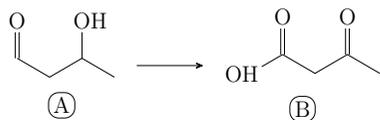
Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction. L'enjeu est donc de transformer un seul groupe sans modifier les autres. Il existe deux stratégies pour atteindre ce but : l'usage de réactifs **chimiosélectifs**, ou l'usage de groupements **protecteurs**.

3.1 Réactifs chimiosélectifs

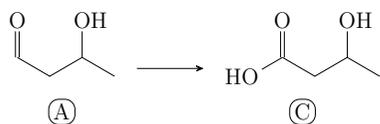
Définition

Un réactif est chimiosélectif si, réagissant sur un composé polyfonctionnel, il ne provoque la transformation que de certains groupes caractéristiques.

Exemple de réactif non-chimiosélectif : l'oxydation de la molécule polyfonctionnelle (A) contenant un groupe hydroxyle et une fonction aldéhyde par un oxydant classique comme le permanganate de potassium KMnO_4 conduit à une oxydation des deux groupes (respectivement en cétone et en carboxyle), molécule (B). KMnO_4 n'est pas chimiosélectif.



Exemple de réactif chimiosélectif : les ions argent Ag^+ permettent d'oxyder la fonction aldéhyde CHO sans transformer le groupe hydroxyle OH, molécule (C) :



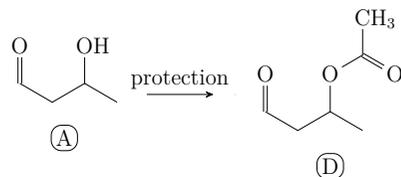
3.2 Protection de fonctions

Définition

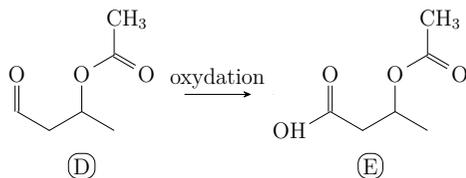
Lorsqu'aucun réactif chimiosélectif n'est disponible, une stratégie de protection de fonction doit être mise en place ; celle-ci fait appel aux groupements protecteurs.

Pour l'exemple précédent, pour oxyder la fonction aldéhyde CHO de (A) sans modifier son groupe hydroxyle OH, il faut :

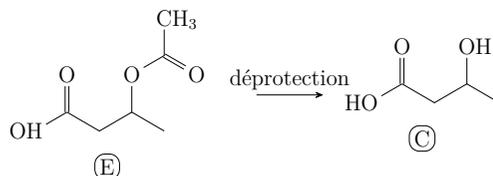
1. **protéger** le groupe hydroxyle OH de (A) en le transformant en groupe ester OCOCH_3 , appelé groupement protecteur. Cette étape, nommée **protection**, conduit à (D) :



2. oxyder la fonction aldéhyde CHO de (D) pour obtenir (E) :



3. **déprotéger** pour retrouver le groupe hydroxyle OH, par une réaction qui transforme (E) en (C).



Il existe une (très) grande palette de groupements protecteurs adaptés à la fonction à protéger.

La réaction de protection est souvent une réaction qui peut se faire dans les deux sens, comme ici l'estérification.

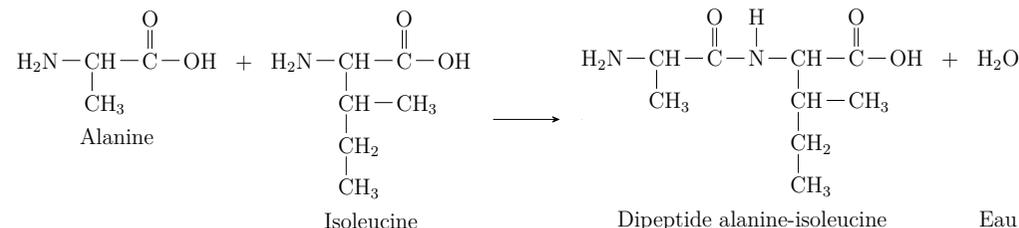
3.3 Application de la protection à la synthèse peptidique

carboxyle COOH . Deux acides aminés peuvent réagir ensemble par la réaction indiquée ci-dessous.

Instruction : colorer en bleu les groupes d'atomes qui doivent réagir, et en rouge, ceux qui ne doivent pas être modifiés, et qu'il faut donc protéger.

Les composés polyfonctionnels sont les acides α -aminés, qui possèdent les groupes amine NH_2 et

Exemple



Exercices du chapitre 23 – Pour le mardi 9 juin 2020 – N° 1 à 5 p. 485 à 491, et n° 3 à 8 p. 492 et 493.

Bon courage, bon travail ! Miaou du chat !

Mesure du point de fusion

Le banc Köfler est un appareil permettant de mesurer la température de fusion d'un produit chimique. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace un échantillon du produit chimique.



1. Plaque chauffante présentant le gradient de température ;
2. Interrupteur marche/arrêt ;
3. Règle des températures, de 50 °C à 250 °C ;

4. Curseur de mesure ;
5. Index de lecture de la température sur la règle ;
6. Pissette d'alcool à 95 °C pour nettoyer le banc après usage ;
7. Micro spatule pour déposer une très petite quantité de l'échantillon ;
8. Gamme d'échantillons de référence.

La mesure du point de fusion permet d'identifier rapidement un composé pur parmi d'autres, ou encore de vérifier le degré de pureté d'un échantillon connu, pour constater un mélange ou une addition intempestive ou frauduleuse.

Mode d'emploi

- Placer quelques cristaux sur un banc Köfler et les déplacer lentement dans le sens des températures croissantes.
- Observer, si possible avec une loupe, l'évolution des cristaux et chercher à déterminer sa température de fusion.