

VI Les molécules de la chimie organique : polarité ou non polarité et conséquences

1) Qu'est-ce que la chimie organique ?



2) Différentes représentations possibles d'une molécule organique

Nom de la représentation	Qu'est-ce qui est représenté sur cette représentation ?	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Structure de Lewis	Tous les doublets sont représentés (liants et non liants)			
Formule développée	Tous les doublets liants sont représentés mais pas les doublets non liants.			
Formule semi-développée	Par rapport à la formule développée, les liaisons avec des H ne sont pas représentées et les H sont accolés aux atomes auxquels ils sont liés.			
Formule topologique	Par rapport à la formule semi-développée, on supprime : - tous les C qui apparaissent dans la molécule, les chaînes carbonées étant alors représentées par des lignes brisées, - ainsi que les H <i>reliés aux C seulement</i> .			

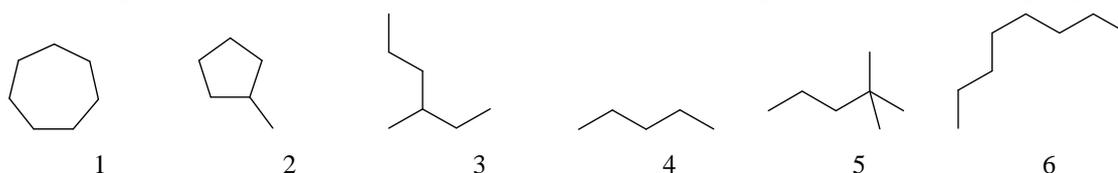


(*) Se ré-entraîner au brouillon avec le 1^{er} exemple puis traiter le second puis le troisième exemple en remontant progressivement vers la structure de Lewis. Bien vérifier les règles du duet et de l'octet à la fin (ne pas se tromper notamment dans le nbre de H).

(*) Après avoir téléchargé le logiciel gratuit « chemsketch » sur son ordinateur si vous avez un PC (à trouver à partir de google par exemple), visualiser en 3D les trois molécules précédentes avec la notice fournie. S'amuser à vérifier la formule brute ou certains angles. Si vous ne parvenez pas à télécharger chemsketch (notamment pour les mac), faire ce travail au CDI.

3) Différentes chaînes carbonées

Voici 6 « squelettes carbonés » ou chaînes carbonées de 6 molécules représentées sous forme topologique



Une chaîne carbonée est dite linéaire si

Une chaîne carbonée est dite ramifiée si

Une chaîne carbonées est dite cyclique si



4) Une première grande famille de la chimie organique : la famille des alcanes



a) Définitions

- hydrocarbure :
- alcane :



b) Comment nommer les alcanes linéaires ?

Nombre de carbone noté n	Formule brute	Formule développée	nom
n=1			
n=			

Puis



c) Comment nommer les alcanes ramifiés ?



Règle IUPAC (UICPA en français) n° 1.

Repérer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule appelée chaîne principale. En déduire de quel alcane linéaire la molécule est ainsi issue.

Règle IUPAC n°2.

(Entourer puis) nommer toutes les ramifications de la chaîne principale en tant que substituants alkyles (mêmes préfixes que pour les alcanes linéaires en remplaçant la désinence « ane » par la désinence « yle ».

Si la chaîne du substituant est elle même ramifiée... : pas au programme

Règle IUPAC n°3.

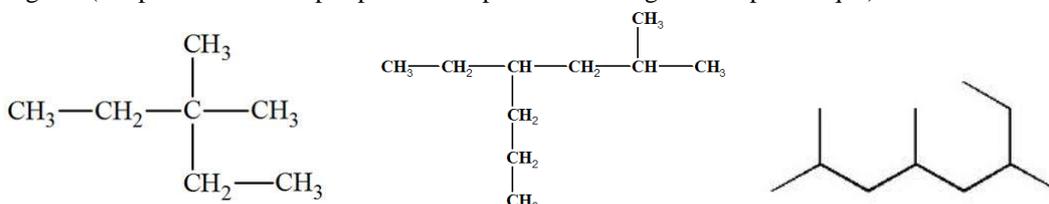
Numéroter les carbones de la chaîne principale en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant. Si deux substituants sont à égale distance des deux extrémités de la chaîne, on se base sur l'alphabet des noms des substituants pour décider du sens du numérotage de la chaîne principale. Le substituant à énoncer le premier d'après l'ordre alphabétique est considéré comme étant fixé sur le carbone portant le plus petit chiffre.

S'il y a plus de 2 substituants, on numérote la chaîne dans le sens qui fournit le chiffre le plus petit au niveau de la première différence entre les deux modes de numérotation possibles.

Règle IUPAC n°4.

Ecrire le nom de l'alcane final en commençant par la fin c'est-à-dire placer à la toute fin le nom de l'alcane linéaire dont est issue la chaîne principale. Puis placer devant tous les substituants alkyles par ordre alphabétique, chacun étant précédé, à l'aide d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est attaché et en enlevant le « e » de la désinence (ex : méthyl et non méthyle).

Lorsqu'une molécule contient un même substituant en plusieurs exemplaires, on fait précéder le nom de celui-ci par un préfixe tel que di, tri, tétra, et ainsi de suite. Les positions d'attache sur la chaîne parentale sont indiqués sous forme d'une séquence qui précède le nom du substituant et ces chiffres sont séparés par des virgules (ces préfixes ne sont pas pris en compte dans l'arrangement alphabétique).



d) Polarité ou non polarité des alcanes et conséquences

Rappels :

- **Classement énergétique des différentes liaisons**

Classer les liaisons de la plus forte à la plus faible : Liaison covalente, liaison ionique, liaison de van der Waals, liaison hydrogène

Prop



- **Règles générales de cohésion ou stabilité**

Prop



La cohésion d'un ensemble d'entités sera d'autant plus forte que, entre deux entités en interaction :

- les liaisons engagées sont plus
- les liaisons engagées sont plus

- **Miscibilité**

« Qui se ressemble, en terme d'interactions, s'assemble »

Prop



Deux espèces polaires seront donc miscibles, deux espèces apolaires également. Mais une espèce polaire préférera rester au sein d'elle-même plutôt que de se mélanger avec une espèce apolaire et vice versa : espèce polaire et espèce apolaire sont non miscibles.

La miscibilité est accrue avec la présence possible de liaisons H entre les deux espèces.

Def



Lorsque deux liquides sont non miscibles, il y a apparition de **deux phases**. Sinon, le mélange est

homogène.

Attention ! Cette règle est une tendance : une non miscibilité totale n'existe pas dans la réalité. Mais elle peut être très faible pour être considérée comme nulle.

Prop



- **Solubilité, cas particulier des espèces ioniques**

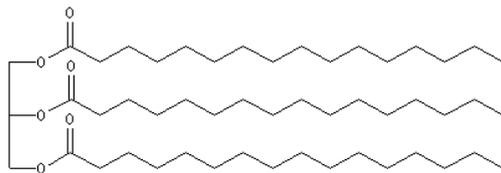
Les espèces ioniques se solubilisent très préférentiellement dans les solvants polaires (revoir les étapes de la solubilisation et comprendre la nécessaire polarité du solvant pour une bonne solubilité des ions.

Rais



(*) Les alcanes sont-ils miscibles entre eux ? Même question pour des hydrocarbures.

(*) Quel mélange d'hydrocarbures confirme cette tendance ?



molécule de triester d'acides gras présente dans l'huile

L'huile et l'eau sont peu miscibles entre elles.

(*) Quelle expérience simple permet de le montrer ?

(*) Rappeler pourquoi l'eau est un solvant polaire.

(*) Sur la molécule de triester d'acide gras ci-dessous, mettre en évidence en rouge trois grandes chaînes carbonées qui confèrent à la molécule un caractère plutôt apolaire, une autre courte chaîne carbonée (C et H) de trois atomes de C qui a la même tendance en vert, et trois parties qui ont plutôt un caractère polaire en justifiant succinctement.

Rais



(*) Expliquer alors le fait qu'huile et eau sont peu miscibles entre elles.

5) La famille des alcènes

a) Définition (hors programme)

Un alcène simple (niveau 1S) est un hydrocarbure possédant une liaison double CC et par ailleurs que des liaisons simples.

b) Une isomérisation particulière chez certains alcènes : l'isomérisation Z/E

i) Mise en évidence

Construire les molécules d'éthène C_2H_4 et d'éthane C_2H_6 . Quelle grande différence remarquez-vous au niveau de la rotation autour des deux liaisons carbone-carbone ?

Substituez dans la molécule d'éthène un H porté par un des carbones par un atome de chlore et un H porté par l'autre carbone par un autre atome de chlore. Demander à votre voisin d'en faire autant mais sans obtenir la même molécule. Peut-on passer d'une molécule à l'autre ? Pourquoi ?

Déf



On dit que la molécule présente une..... **Il est impératif, dans un premier temps, de représenter la molécule avec des angles de 120° autour des deux carbones de la double liaison considérée.** La double liaison sépare alors le plan de la molécule **en deux demi-plans**. La molécule où les deux chlores sont dans le même demi-plan est l'isomère Z (zusammen) tandis que l'autre est l'isomère E (entgegen) sur cet exemple.

Pour trouver les deux isomères éventuels Z et E, il est impératif, dans un premier temps, de mettre en évidence la double liaison $C=C$, de représenter la géométrie autour de ces atomes avec des angles de 120° et de visualiser les deux groupements d'atomes reliés à chacun des deux carbones ainsi que les deux demi-plans.

Dessiner ainsi les formules de Lewis de ces deux isomères respectant le caractère Z et E :

En aurait-il été de même en partant de l'éthane avec deux H substitués par deux Cl ? Pourquoi ?

Rais



Et qu'en est-il avec la molécule suivante : $CCl_2=CH_2$? Et avec $CHCl=CHCH_3$? Dessiner les structures de Lewis des différents isomères, s'ils existent, à chaque fois et nommer les (Z ou E).

Remarque et ouverture pour ceux qui veulent aller plus loin : dès qu'il y a plus de deux (c'est-à-dire 3 ou 4) groupements d'atomes différents reliés aux deux C de la double liaison, il faut classer ces groupements d'atomes par ordre de priorité (suivant des règles bien précises appelées règles de Cahn Ingold et Prelog que vous pourrez trouver facilement sur internet) pour savoir si c'est l'isomère Z ou E. Ce n'est pas au programme en 1S et vous ne rencontrerez que les cas simples.

Prop



ii) Corollaire à trouver et à retenir

Quelle sont donc les conditions pour qu'une molécule présente l'isomérisation Z/E ?

c) Polarité des alcènes

(*) Dans quel type de solvant (polaire ou apolaire) les alcènes sont-ils le plus miscibles ? Justifier

Rais



6) La famille des alcanols ou alcools

Def 

a) Définition

Les alcools les plus simples sont issus des alcanes où on a intercalé un atome d'O entre un atome de C et atome de H d'une liaison simple C-H qui devient C-O-H

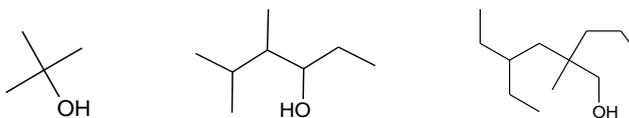
Le groupe -OH est appelé groupe hydroxyle.

Loi 

b) Nomenclature

- * déterminer la chaîne carbonée la plus longue comportant le carbone relié au groupe hydroxyle (chaîne principale)
- * la numéroter de manière à ce que cet atome de carbone ait le plus petit numéro possible
- * nommer les ramifications comme pour les alcanes
- * le nom est issu de celui de l'alcane ayant la même chaîne principale et les mêmes ramifications en remplaçant le « e » final par la désinence « ol » et en ajoutant juste avant, entre tiret, le numéro du carbone relié au groupement hydroxyle

c) Exemples



d) Remarques et compléments

Méthanol et éthanol : inutile de préciser la place de l'atome de carbone portant -OH (c'est forcément le n°1)

Mis à part le méthanol, les alcools se séparent en trois classes : alcools primaires, secondaires et tertiaires

Def 

VII Application 1 : séparation par extraction, séparation par chromatographie

TP

1) Extraction liquide/liquide

Loi

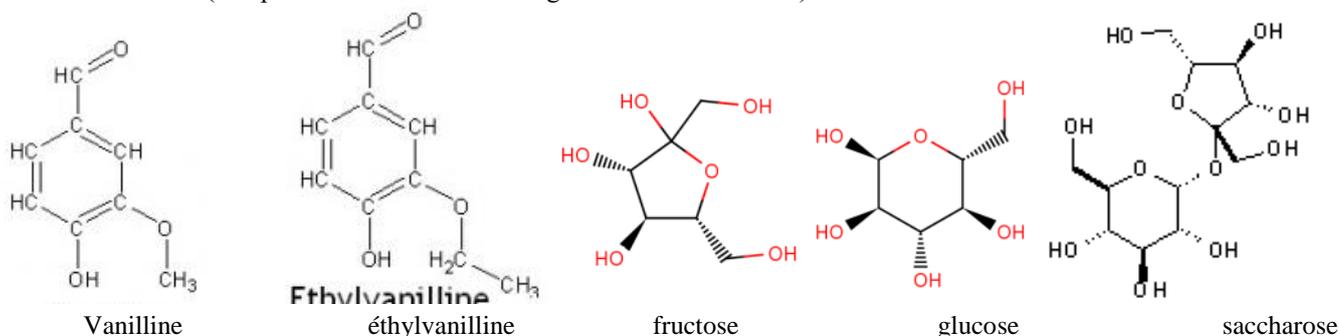
(à apprendre par cœur et cela doit vous apparaître logique) Lorsqu'on veut isoler *un soluté* présent dans un *solvant liquide n°1* des autres solutés présents dans ce solvant, on peut le faire en le faisant passer *sélectivement* dans un autre solvant appelé *solvant extracteur* grâce à une extraction liquide/liquide si deux conditions sont remplies :

- (*) Le solvant n°1 et le solvant extracteur ne doivent pas être sinon l'extraction ne pourrait pas avoir lieu (tout se mélangerait)
- (*) L'espèce à extraire doit présenter plus d'affinité dans le solvant que dans le solvant sinon elle préférerait rester dans le solvant n°1 et donc ne serait pas « extraite » vers le solvant extracteur.

On utilise une ampoule à décanter.

(*) *Exemple de mise en pratique* : la vanilline est une espèce naturelle (c'est-à-dire) produite dans les gousses de vanille que l'on retrouve dans le sucre dit « vanillé ». L'extraction depuis les gousses étant chère, cette espèce naturelle est souvent remplacée par l'espèce synthétique équivalente, préparée en laboratoire et dont la synthèse est moins chère. Les molécules sont strictement Mais bien souvent, on remplace la vanilline par de l'éthylvanilline, elle complètement synthétique mais dont le goût est 10 fois plus prononcé et présent dans les sucres « vanilliné » en exclusivité ou en mélange avec de la vanilline synthétisée.

Dans les sucres vanillé et vanilliné, on trouve également des sucres comme le glucose, le fructose ou le saccharose (composé d'un fructose et d'un glucose reliés entre eux). Voici les formules de ces différentes molécules :



- Dissoudre pour les groupes impairs, une spatule de sucre vanillé dans 30 mL d'eau, dans un erlenmeyer de 100 mL. Faire la même chose avec le sucre vanilliné pour les groupes pairs. Bien remuer avec un agitateur en verre.
(*) A votre avis, pour quelle raison la dissolution est-elle bonne avec ce solvant (pourquoi s'y dissout-il correctement ou pourquoi ne reste-t-il pas solide au fond du récipient ?)

(*) Choisir un ou deux solvants extracteurs de la vanilline ou de l'éthylvanilline, suivant les groupes, parmi les suivants :

Eau

Ethanol, formule développée ?

Dichlorométhane, formule développée ?

Ether de pétrole : mélange d'alcane linéaires.

(*) Justifier votre choix parfaitement en utilisant les conditions d'une bonne extraction, en rappelant les formules développées de ces solvants et en raisonnant sur les interactions au niveau microscopique qui auront, ou non, lieu. Attention ! Un solvant extracteur qui remplit toutes les conditions n'existe par malheureusement, dans la plupart des cas. Il faut donc utiliser le solvant qui se le plus du solvant extracteur « idéal ».

- Faites alors l'extraction avec 20 mL de solvant retenu. (savoir rédiger le protocole). Obtenir la phase intéressante contenant l'espèce extraite dans un bécher de 50 ou 100 mL. Est-ce la phase aqueuse ou organique ? La phase inférieure ou supérieure ? Comment le savoir ?

2) Chromatographie

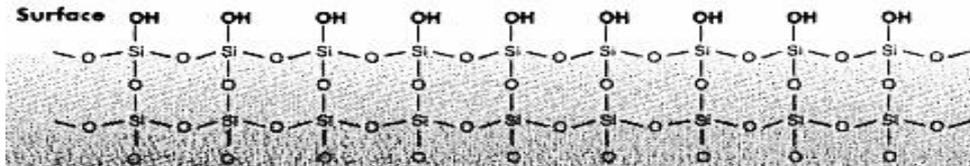
a) Principe (revoir le vocabulaire dans un cours de seconde)

Déf



(*) Les différentes espèces du dépôt d'..... sur la d'une plaque chromatographique peuvent migrer, sous l'action d'un solvant appelé à différentes vitesses suivant leur affinité avec la plaque de silice appelée phase vis-à-vis de leur affinité avec l'éluant appelé phase Si les interactions attractives (type liaisons ou) sont plus nombreuses avec la phase fixe qu'avec l'éluant, l'espèce migrera peu /beaucoup (barrer) mais si ces interactions sont aussi importantes voire plus importantes avec l'éluant, l'espèce migrera beaucoup..... en

Voici la structure de la silice :



(*) Quelle est la nature de la phase silice (polaire :apolaire) et quelles liaisons peut-elle faire apparaître avec les espèces déposées à sa surface ?

(*) Une espèce polaire migrera-telle beaucoup ou peu sur la plaque relativement à une espèce peu polaire avec un même éluant donné ? Justifier.

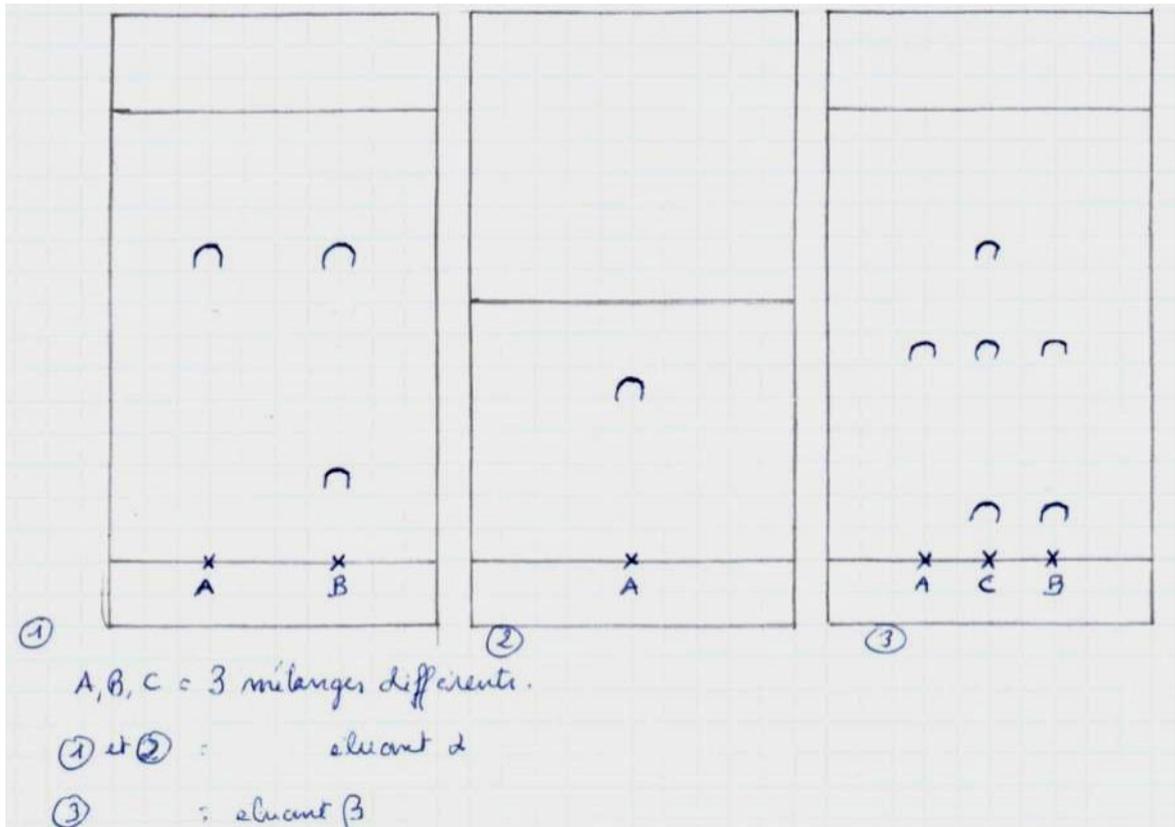
- On utilise deux éluants : l'un (éluant 1) ayant 65% en volume de diéther $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ et 35% d'éther de pétrole et l'autre (éluant 2) ayant 35% en volume de diéther et 65% d'éther de pétrole. Faire ce mélange sous hotte en utilisant une éprouvette graduée de 10 mL (3,5 mL de prélevés avec une pipette pasteur en plastique auxquels vous ajouterez 6,5 mL de dans la même éprouvette en complétant à 10 mL avec une autre pipette) et remplir ainsi deux cuves à chromatographie en les identifiant et en posant un couvercle dessus
- Préparez une plaque à chromatographie : la découper afin qu'elle rentre dans la cuve et coupez les deux petits coins inférieurs pour éviter les effets de bord. Légèrement, marquer la ligne de dépôt à 1 cm environ du bord inférieur et y faire deux croix : l'une marquée N pour le sucre d'origine 100% naturelle et l'une marquée S pour le sucre d'origine synthétique.
- Préparer une autre plaque à chromatographie strictement identique.
- Avec des capillaires, déposer environ 8 dépôts sur le N de la phase organique issue de l'extraction de la vanilline naturelle et deux dépôts sur le S de la phase organique issue de l'extraction de la vanilline et/ou éthylvanilline de synthèse (aller voir le groupe voisin pour la phase qui vous manque) sur une des plaques et la mettre à migrer avec le premier éluant, au calme.
- Faire de même avec la deuxième plaque et mettre à migrer avec le second éluant.
- Lorsque l'éluant a migré d'une demi-plaque environ, retirer rapidement et proprement la plaque sans oublier de marquer au crayon très rapidement le front de l'éluant.
- Révéler sous UV (marquer les taches au crayon à papier)

(*) Prévisions : quel éluant est le plus polaire ? Chaque éluant est toujours moins polaire que la silice. En déduire dans quel éluant vont alors migrer davantage les espèces ? Justifier

(*) Parmi la vanilline et l'éthylvanilline, laquelle va suivre davantage l'éluant ? Pourquoi ?

Reproduire les deux chromatogrammes sur une feuille séparée en respectant les longueurs.

Autres exemples de CCM :



La durée d'éluion des plaques 1 et 3 a été la même. Celle pour la plaque 2 a été plus courte.

b) 1^{ère} étape d'analyse du chromatogramme : lecture verticale de chaque dépôt (séparation)

Le dépôt A ne possède-t-il qu'une espèce ? Et le dépôt C ? Justifier.

Méth

c) 2^{ème} étape d'analyse du chromatogramme : lecture horizontale de chaque dépôt (.....)

Afin d'identifier les espèces, on détermine les hauteurs dont ont migré les espèces (distance ligne de dépôt-**haut** de la tache et non pas son centre).

Déterminer les distances de migrations des différentes taches en les nommant h_{A1} , h_{Bsup1} , h_{Binfl1} , h_{A2} etc.

Rais^t

De combien de et de quels paramètres dépend la hauteur de migration d'une espèce ? Justifier très proprement.

Déf

Mais on préfère plutôt calculer les rapports frontaux correspondant à chaque tache donc à chaque hauteur h . Les rapports frontaux sont répertoriés pour chaque espèce chimique, chaque solvant et chaque type de plaque dans un grand livre de chimie appelé le HANDBOOK.

Rappel $R_f = h / H$ où H est la distance dont a migré l'éluant depuis la ligne de dépôt.

Pourquoi préfère-t-on, en effet, calculer le rapport frontal afin d'identifier les espèces ?

Méth

Calculer les rapports frontaux et conclure

Les valeurs trouvées seraient alors à comparer avec celles du

VIII Application 2 : températures de changement d'état

1) Températures d'ébullition des alcanes et des alcools (non ramifiés) sous pression atmosphérique

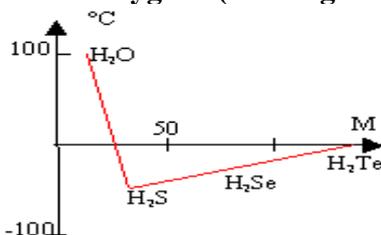
Nb de carbones	1	2	3	4	5	6
Alcane nom	CH ₄ méthane	CH ₃ -CH ₃				
θ_{eb} (°C)	-161,7	-88,6	-42,1	-0,5	36,1	68,7
Alcool (de type -1- ol) nom	CH ₃ -OH	CH ₃ -CH ₂ -OH				
θ_{eb} (°C)	65,0	78,5	97,4	117,2	137,3	158,0

- a) Compléter le tableau
b) Analyser ces données (que signifie « analyser » ???) en les commentant.

c) Interprétez les constatations précédentes

2) Températures d'ébullition de l'eau et de la série correspondante à la colonne de l'oxygène

Document 2 : température d'ébullition des quatre composés correspondant à l'eau et aux composés correspondant à la colonne de l'oxygène (M désigne la masse molaire des composés)



a) Analyser le graphique en le commentant.

b) Interpréter les constatations précédentes. Commenter.

3) Températures de fusion d'un cristal ionique et d'un cristal moléculaire

Un cristal ionique (comme du sel de cuisine NaCl(s)) a une température de fusion beaucoup plus élevée que la température de fusion d'un cristal moléculaire (comme du sucre alimentaire).

Interpréter ce résultat.

