

THEME	COMPRENDRE
Sous-thème	Structure et transformations de la matière
<b>Chapitre 5 : TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE</b>	
NOTIONS ET CONTENUS	COMPETENCES ATTENDUES
<p>Aspect macroscopique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.</li> <li>- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination.</li> </ul> <p>Aspect microscopique :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.</li> <li>- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</li> <li>- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.</li> <li>- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.</li> <li>- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.</li> <li>- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).</li> <li>- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.</li> <li>- 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.</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>SOMMAIRE</b></p> <p><b>I. <u>Modification de la structure d'une molécule.</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Modification de la chaîne carbonée.</li> <li>2. Modification de groupe caractéristique.</li> </ol> <p><b>II. <u>Les grandes catégories de réactions en chimie organique.</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. La réaction de substitution.</li> <li>2. La réaction d'élimination.</li> <li>3. La réaction d'addition.</li> </ol> <p><b>III. <u>Interprétation des transformations chimiques (niveau microscopique).</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Polarisation des liaisons.</li> <li>2. Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.</li> <li>3. Mouvement des doublets d'électrons : mécanisme réactionnel</li> </ol>	
<p style="text-align: center;"><b>ACTIVITE</b></p> <p>Activité documentaire : La pétrochimie : la chimie du pétrole</p> <p>Activité expérimentale : Les transformations en chimie organique</p>	
<p style="text-align: center;"><b>EXERCICES</b></p> <p>18 ; 23 ; 27 ; 28 ; 30 p 316-319</p>	
<p style="text-align: center;"><b>MOTS CLES</b></p> <p>Transformation chimique, squelette carboné, groupe caractéristique, réactions d'addition, d'élimination et de substitution, polarité et électronégativité, sites donneur et accepteur de doublet d'électrons, mécanisme réactionnel.</p>	

## TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Dans le premier cours de ce thème sur Comprendre, nous nous sommes intéressés à la structure des molécules bi- et tri-dimensionnelles. Nous avons mis en avant l'importance des deux paramètres : le squelette carboné et les groupes caractéristiques.

Dans la Nature, on peut trouver un grand nombre de molécules variées qui peuvent subir diverses transformations conduisant à de nouvelles molécules. Pour pallier le manque de certaines ou bien l'absence ou encore pour améliorer certaines propriétés, l'Homme s'est mis aussi à transformer les molécules naturelles (depuis F. Wöhler, all, et sa synthèse de l'urée en 1828) si bien qu'aujourd'hui 300 nouvelles molécules voient le jour quotidiennement. Voici quelques exemples :

- Face au danger, l'organisme transforme la phénylalanine en adrénaline ce qui provoque une accélération du rythme cardiaque, une dilatation des pupilles... Cette transformation peut être aussi réalisée en laboratoire. Le chimiste doit alors prévoir les liaisons à rompre et celles à former ainsi que l'ordre des étapes de la synthèse.
- Le muguet est trop fragile pour que l'on puisse extraire ses composés olfactifs. Son odeur est reproduite grâce à des molécules obtenues par des réactions chimiques.
- Les matières plastiques sont fabriquées par une suite de réaction de chimie organique.

Pour fabriquer une grande partie des matériaux qui nous entourent (carburants, médicaments, matières plastiques, ...) l'industrie chimique, lourde et fine, doit modifier les structures des espèces chimiques dont elle dispose. Pour cela, elle joue sur la chaîne carbonée et/ou les groupes caractéristiques.

Quelles sont donc ces transformations ? De quels outils dispose le chimiste pour effectuer ces transformations ?

Le but de ce chapitre est de mettre en exergue les différentes modifications possibles sur une molécule ce qui permettra de comprendre le nécessaire classement en différentes catégories des transformations chimiques. Enfin, toujours dans un souci de compréhension, nous tenterons d'esquisser une interprétation des transformations observées à notre niveau (macro) en s'intéressant aux mécanismes au niveau microscopique, les mécanismes réactionnels.

### I. Modification de la structure d'une molécule.

#### 1. Modification de la chaîne carbonée.

La transformation chimique opérée agit sur le **squelette carbonée** de la molécule par :

- diminution du nombre d'atomes de carbone :  
cas du craquage (=raccourcissement) des alcanes du pétrole  
Ex : octane  $\rightarrow$  butane + but-1-ène
- réarrangement des atomes de carbone entre eux avec conservation de leur nombre :  
cas du reformage des alcanes du pétrole  
Ex : hexane  $\rightarrow$  cyclopentane + dihydrogène
- augmentation du nombre d'atomes de carbone :  
cas de la polymérisation des alcènes du pétrole  
Ex : Voir document sur la pétrochimie

#### 2. Modification de groupe caractéristique.

La transformation chimique peut agir sur le(s) **groupe(s) caractéristique(s)** de la molécule :

Ex : Réactions d'oxydation (rappel de 1<sup>ère</sup>) : butan-1-ol  $\xrightarrow[\text{alcool 1}]{\text{[Ox] en défaut}}$  butanal  $\xrightarrow[\text{[Ox] en excès}]{}$  acide butanoïque

A partir du XIX<sup>e</sup> s., les organiciens ont développé un large éventail de réactions amenant un nécessaire classement.

## II. Les grandes catégories de réactions en chimie organique.

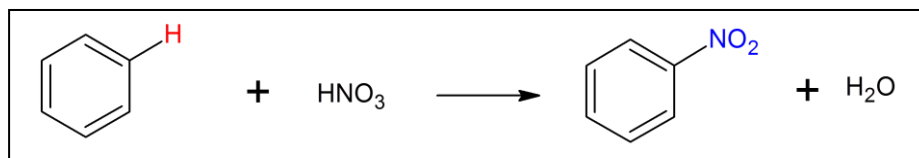
Cf TP 14

### 1. La réaction de substitution.

Réaction au cours de laquelle **un atome ou groupe d'atomes** est remplacé (= substitué) par un autre au niveau d'une molécule.



Ex :



nitration du benzène

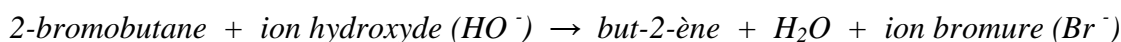
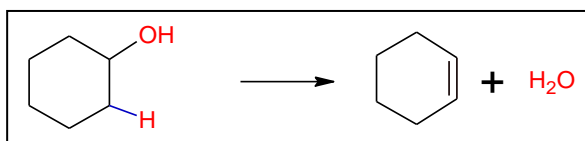
On forme le nitrobenzène (molécule qui soigne les infections pulmonaires). Une triple nitration conduit au TNT ...

### 2. La réaction d'élimination.

Réaction au cours de laquelle **deux atomes ou groupes d'atomes** adjacents (portés par des carbones voisins) sont retirés (= éliminés). Il y a alors formation d'une liaison covalente double.

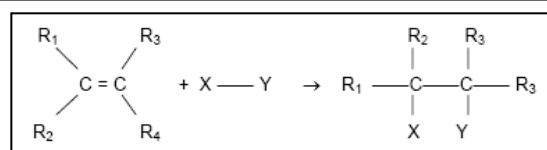


Ex : déshydratation du cyclohexanol :



### 3. La réaction d'addition.

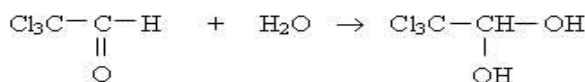
Réaction au cours de laquelle **deux atomes ou groupes d'atomes** sont ajoutés (= additionnés) au niveau d'une liaison covalente multiple (double ou triple).



Ex :  $\text{X-Y} = \text{H}_2$  (hydrogénation)

cyclohexène +  $\text{H}_2 \rightarrow$  cyclohexane

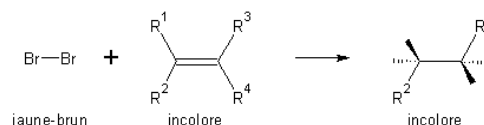
$\text{X-Y} = \text{H}_2\text{O}$  (hydratation)



$\text{X-Y} = \text{Br}_2$

=>

cf test des alcènes :



Pour prévoir les réactions possibles (échelle macroscopique), il faut regarder et comprendre ce qui se passe à l'échelle moléculaire (échelle microscopique). Au cours de ces réactions, certaines liaisons se rompent et d'autres se forment.

Nous allons regarder quels sont les sites des molécules qui peuvent donner des électrons, ceux qui peuvent en recevoir pour enfin comprendre comment se forme les nouvelles liaisons.

### III. Interprétation des transformations chimiques (niveau microscopique).

#### 1. Polarisation des liaisons.

**L'électronégativité d'un atome est la capacité qu'a cet atome à attirer les électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.**

Quelques valeurs d'électronégativité (sans dimension) d'après l'échelle de Pauling :

Seul lauréat avec Marie Curie à avoir obtenu deux prix Nobel, Linus Pauling est l'un des scientifiques majeurs du XX<sup>ème</sup> siècle : Nobel de Chimie en 54 (liaison chimique et électronégativité) et de la Paix en 62 (contre le nucléaire).

Son travail sur la polarisation de la liaison chimique est à l'origine de la chimie quantique. L'étude détaillée des liaisons entre deux atomes différents permit à Linus Pauling d'associer en 1932, une valeur d'électronégativité à chaque élément de la classification périodique, exceptés les gaz nobles.

H : 2,2

C : 2,5

N : 3,0

O : 3,5

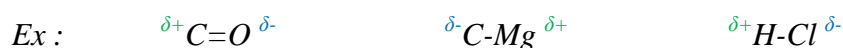
F : 4,0

Mg : 1,2

Cl : 3,2

Une **liaison covalente est polarisée** si les deux atomes constituant cette liaison présente une électronégativité différente :

- l'atome le **plus électronégatif**, attire plus les électrons vers lui. Il porte donc une charge partielle négative, notée  $\delta^-$ .
- Inversement, l'atome le **moins électronégatif** porte une charge partielle positive  $\delta^+$ .

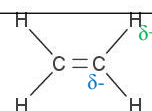
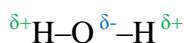


#### 2. Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

\* Un atome possédant une **charge positive** entière « + » ou partielle «  $\delta^+$  » présente un défaut d'électrons et constitue donc un site accepteur de doublet d'électrons.

\* Un site donneur de doublet d'électrons correspond à un atome possédant un excès d'électrons, càd :

- présentant une **charge négative** entière « - » ou partielle «  $\delta^-$  » ;
- présentant un doublet liant ou non liant.



**NB :** La **représentation de Lewis** dans laquelle on représente les doublets non liants portés par un atome apparaît essentielle pour mettre en exergue les sites donneurs.

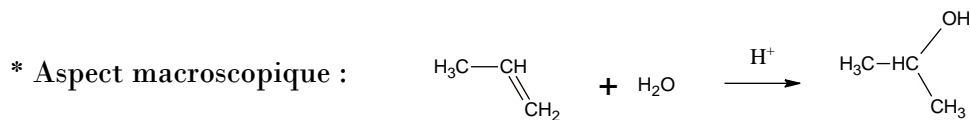
#### 3. Mouvement des doublets d'électrons : le mécanisme réactionnel

L'équation d'une réaction chimique est en réalité le résultat d'une succession d'étapes durant lesquelles des liaisons se forment et se rompent. On se situe donc au niveau microscopique. Cet ensemble d'étapes est appelé **mécanisme réactionnel** :

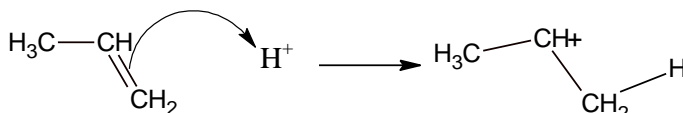
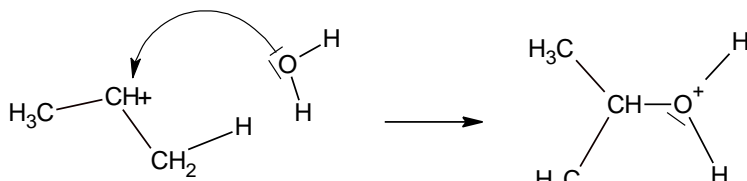
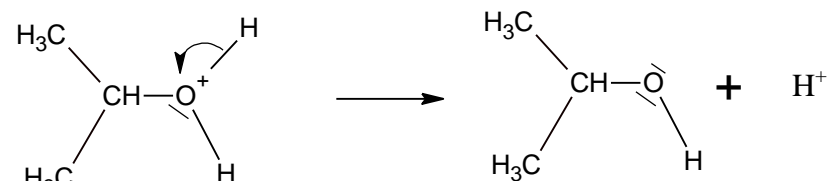
Un site donneur, riche en électrons, est avide de site accepteur, pauvre en électrons, : au cours d'une étape, il y a un mouvement des doublets d'électrons du site donneur vers le site accepteur. On représente ce mouvement par une flèche courbe (qui part toujours du doublet d'électrons).

Ces représentations permettent d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons au cours d'une réaction.

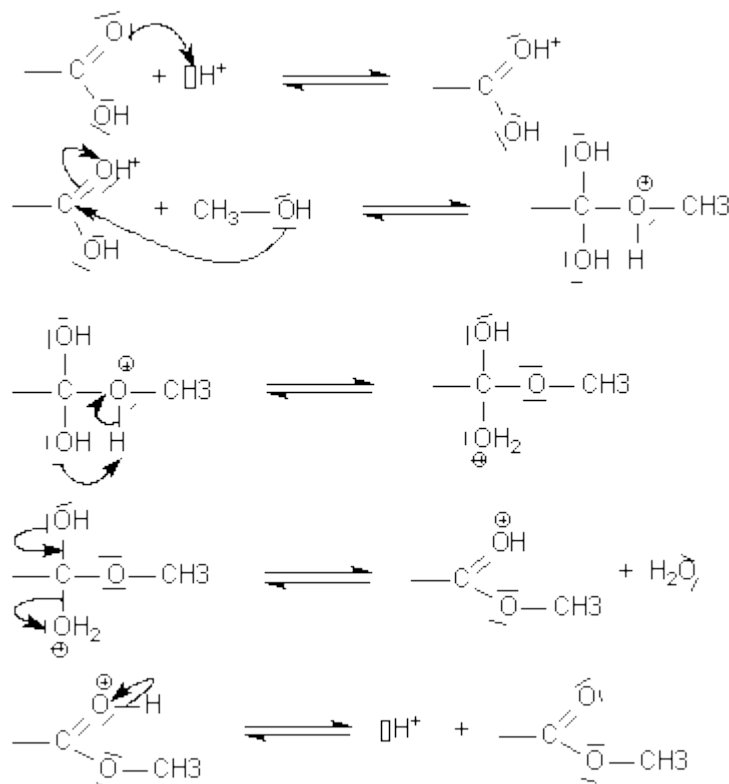
## Ex : 1 - Synthèse du propan-2-ol



\* Aspect microscopique : Cette synthèse se déroule en trois étapes successives.

<b>Etape 1</b>	<p>Le doublet d'électron de la liaison C=C (site donneur) de la molécule de propène permet à l'atome de carbone de se lier à l'ion hydrogène <math>\text{H}^+</math> (site accepteur)</p> 
<b>Etape 2</b>	<p>Le doublet d'électrons non liant que porte l'atome d'oxygène (site donneur) lui permet de se lier à l'atome de carbone central (site accepteur) de l'entité intermédiaire.</p> 
<b>Etape 3</b>	<p>La liaison O-H (site donneur) est rompue, son doublet d'électrons liant est capté par l'atome d'oxygène (site accepteur) et il devient un doublet non liant.</p> 

## 2 - La réaction d'estérification (addition puis élimination)



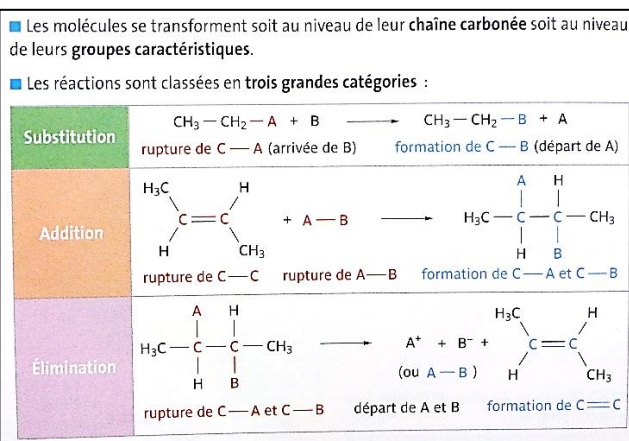
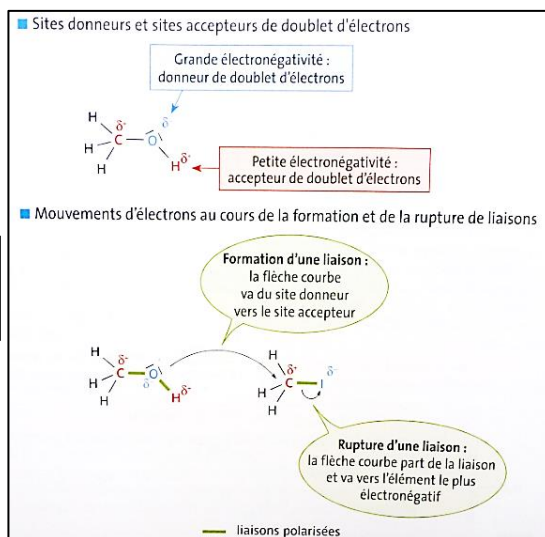
**Conclusion :**  
macroscopiques.

*L'aspect microscopique permet une nouvelle fois de comprendre pleinement les observations*

*A travers les TP, nous avons pu voir différents types de réactions qui mettent notamment en avant l'échange de protons entre les réactifs ou bien l'intervention d'un proton pour permettre de catalyser une réaction. On parle alors de réactions acido-basiques lors d'échanges de protons à l'origine notamment des variations de pH. Nous allons nous y intéresser plus particulièrement dans le chapitre suivant.*

**Compétences**

- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.
- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
- 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.

**Fiche de synthèse :****Aspect macroscopique  
d'une transformation****Aspect microscopique  
d'une transformation**

**ANNEXE****La pétrochimie : la chimie du pétrole**

Le pétrole brut est constitué d'hydrocarbures de type alcane. Une distillation fractionnée permet de séparer ces alcanes selon leur température d'ébullition. Certains produits obtenus sont directement utilisables mais, pour en obtenir d'autres, il est nécessaire de modifier le squelette carboné des produits obtenus. On utilise pour cela essentiellement deux procédés : le craquage et le reformage.

**Rq :** Le **raffinage** correspond à l'ensemble de ces opérations de traitement du pétrole.

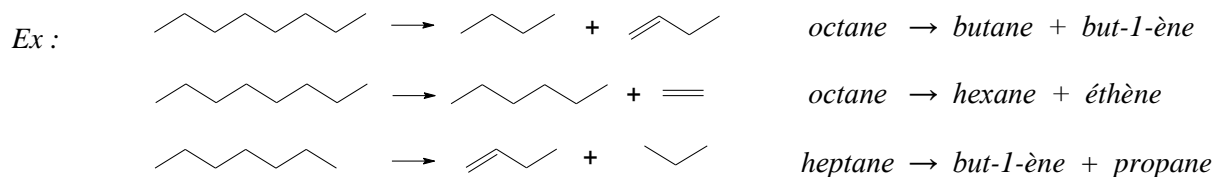
Raffinage = {distillation fractionnée + craquage + reformage}

(1) **Le craquage** : raccourcissement de la chaîne carbonée.

Le **craquage** consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures pour obtenir des produits plus légers (= chaînes carbonées plus courtes). Les liaisons C-C sont rompues par action de la chaleur avec ou sans catalyseur.

On distingue :

- \* le *craquage thermique* qui exige une forte température (jusqu'à 800 °C),
- \* le *craquage catalytique* qui, par utilisation de **catalyseur** (à base d'alumine et de silice), est moins coûteux en énergie thermique ( $\theta < 500$  °C) et permet un meilleur contrôle de la transformation des produits obtenus. On obtient essentiellement des essences, du gazole et des sous-produits (alcènes gazeux).
- \* le *vapocraquage* qui, par chauffage (800 °C) et comme le craquage catalytique, permet d'obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeur d'eau, qui dilue les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites aboutissant par exemple à la formation de goudrons ou de coke.



**Rq :** \* Le vapocraquage des hydrocarbures légers permet d'obtenir en quantité industrielle de l'éthylène (ou éthène) et du propylène, deux produits essentiels à la chimie des matières plastiques.

(2) **Le reformage catalytique** : réarrangement de la chaîne carbonée.

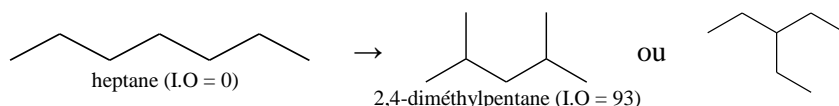
Après la distillation fractionnée d'un pétrole brut, la fraction obtenue entre 70 °C et 220 °C est surtout constituée d'un mélange d'hydrocarbures dont les molécules possèdent un nombre compris de 7 à 11 atomes de carbone. Ils constituent des carburants dont les propriétés sont médiocres par rapport à leurs isomères plus ramifiés. En effet, ces derniers présentent des températures d'auto-inflammation plus élevées et donc de meilleurs rendements ; l'indice octane (I.O) augmente.

Il convient donc de ramifier les molécules sans changer le nombre d'atomes de carbone qu'elles possèdent. Il s'agit de l'objectif du *reformatage catalytique*.

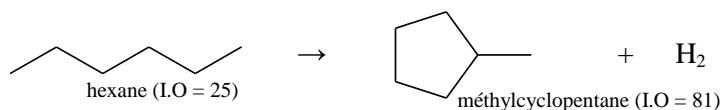
Le **reformatage catalytique** correspond au réarrangement d'un alcane linéaire en un isomère ramifié par action de la chaleur, en présence d'un catalyseur. Il y a donc rupture de liaisons C-C dans la chaîne initiale et reformation de ces liaisons ailleurs sur la molécule sans que le nombre d'atomes ne varie.

On distingue trois procédés de reformage catalytique à partir d'alcane linéaire ou cyclique :

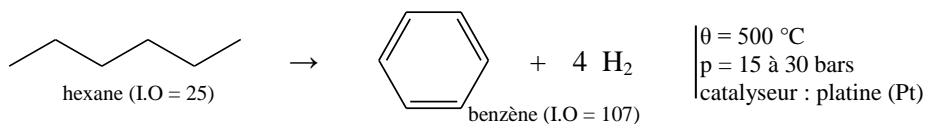
\* *l'isomérisation* : Obtention d'isomères ramifiés



\* *la cyclisation* : Obtention de cycloalcanes et de dihydrogène



\* *la déshydrogénation* : Obtention de cycloalcènes et de dihydrogène



**Rq :** \* Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation, dans les fractions essences et naphta. Toutefois, la quantité obtenue par simple séparation est insuffisante, il faut donc en synthétiser à partir d'autres hydrocarbures. C'est un des intérêts principaux du reformage catalytique qui produit du benzène et ses dérivés, produits importants pour l'industrie chimique de base.

(3) La polymérisation : allongement de la chaîne carbonée.

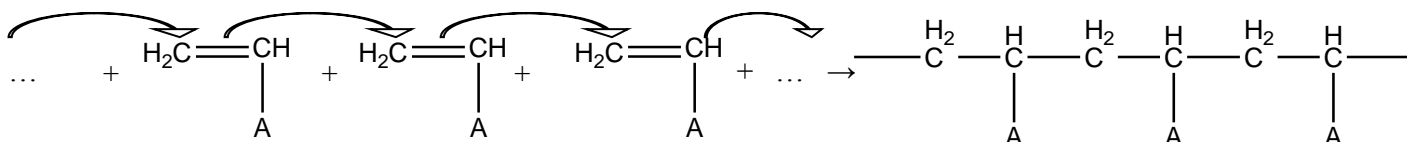
La **polymérisation** (par polyaddition ici) consiste en l'addition d'un très grand nombre de molécules insaturées (= possédant des liaisons covalentes multiples tels que les alcènes) appelées **monomères** qui comportent au moins une **double liaison**.

La macromolécule obtenue s'appelle un **polymère**.

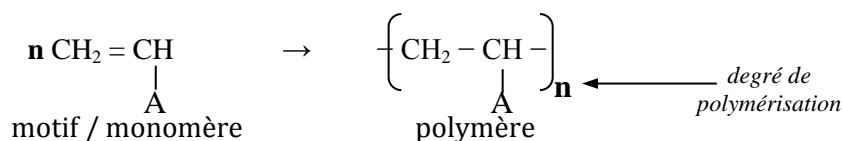
En présence d'un catalyseur et sous certaines conditions de température et de pression, il y a :

- rupture de la double liaison,
- addition des molécules entre elles par formation de liaisons covalentes entre les monomères.

Schéma général de la réaction :



Réaction de polyaddition :



Ex :

Nom du polymère	Monomère	Polymère
polyéthylène PE	éthylène ou éthène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
polypropylène PP	propène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$
polystyrène PS	styrène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n$
polychlorure de vinyle PVC	chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$

**Rq :** \* Tous ces polymères sont intensivement produits et se retrouvent dans les emballages, les jouets, les adhésifs, les conduites ...

\* Etant donné l'importance grandissante de la place des matières plastiques dans le monde, les polymères posent de sérieux problèmes d'environnement. Leur dégradation et leur recyclage sont des questions cruciales. Certaines solutions apparaissent depuis peu : polymères biodégradables (avec des motifs d'amidon de blé ou de maïs ce qui facilite l'attaque des bactéries) ou biorésorbables.