

# TP4 - Comprendre la chimie en 3D : conformation et chiralité

## Votre mission

- Manipuler des modèles moléculaires pour comprendre la géométrie et la flexibilité des molécules.
- Identifier différents types d'isomérie : de constitution, de conformation et de configuration.
- Relier la chiralité moléculaire à une propriété mesurable (pouvoir rotatoire).
- Expérimenter le lien entre forme spatiale et propriétés macroscopiques.

## 1 La flexibilité des molécules : comprendre la conformation

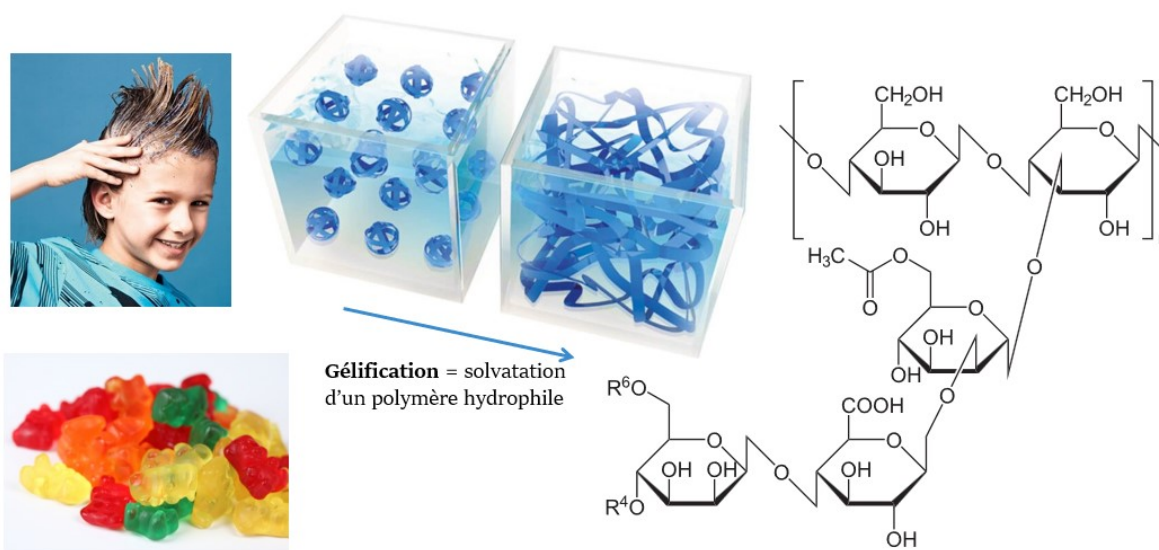


FIGURE 1 – Les macromolécules (polymères) dont ici la gomme de xanthane qui a un caractère hydrophile, ressemblent à de longs spaghettis qui emprisonnent les molécules d'eau. Ce mécanisme est responsable de la formation de gels.

Les molécules que nous représentons sur le papier paraissent souvent rigides, figées dans une géométrie unique. En réalité, les liaisons simples leur confèrent une **flexibilité** : les atomes peuvent tourner autour de certains axes, adoptant ainsi des formes différentes dans l'espace.

Ces formes, appelées **conformations**, coexistent en permanence dans un échantillon et influencent la stabilité, la réactivité et parfois même les propriétés physiques des molécules.

## 1.1 L'éthane : la rotation autour d'une liaison simple

### Votre mission

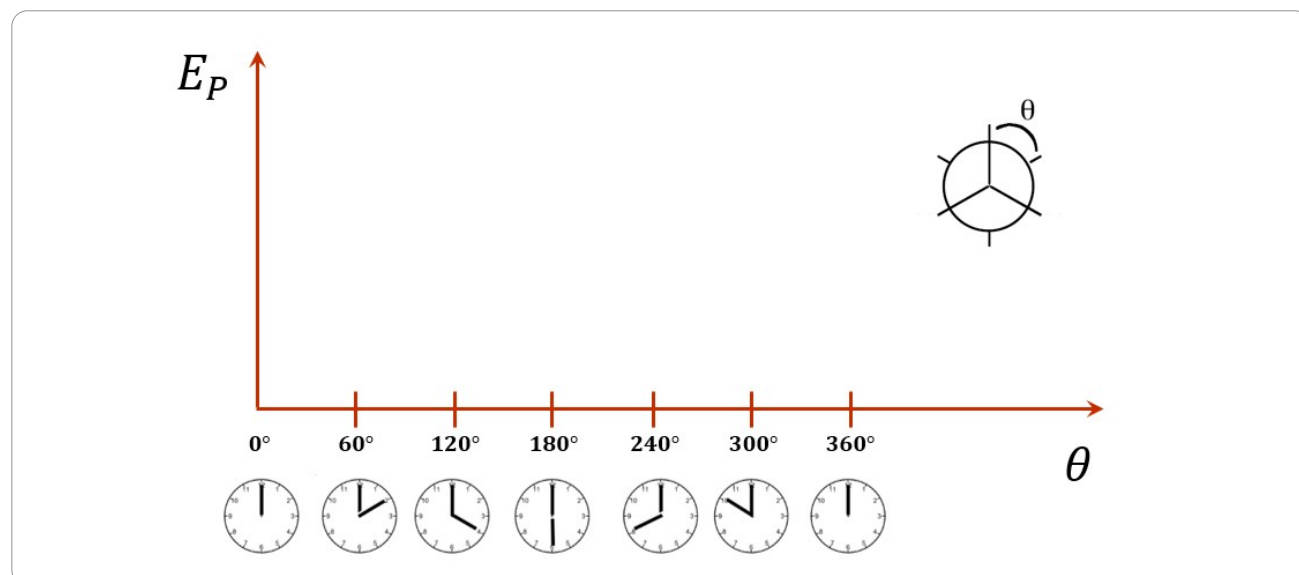
Manipuler un modèle moléculaire simple pour visualiser la rotation autour d'une liaison C-C et identifier les positions caractéristiques appelées **conformations**.

### Conformations particulières

1. Construisez la molécule d'éthane  $C_2H_6$  à l'aide de modèles moléculaires.
2. Faites tourner une moitié de la molécule autour de la liaison C-C : quelles sont les positions extrêmes que vous pouvez identifier ? Donnez un nom à ces positions et représentez-les en projection de **Newman**.

### Etude énergétique

Tracer l'évolution de l'énergie en fonction d'un angle de torsion  $\theta$  :



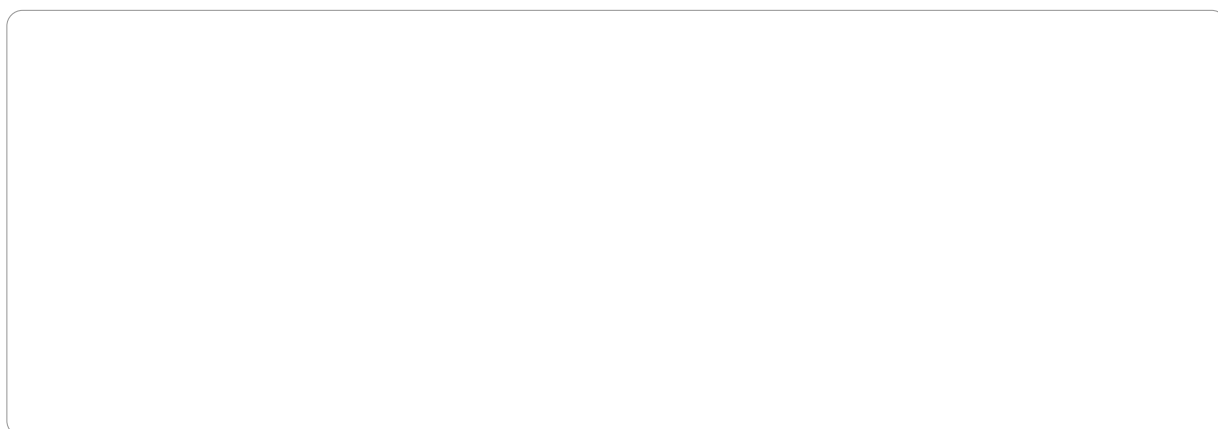
Les conformations **décalées** sont plus stables car les répulsions entre les nuages électroniques des liaisons C–H sont minimisées. À température ambiante, la rotation autour d'une liaison C–C est très rapide : toutes les conformations sont accessibles en permanence.

## 1.2 Le butane : influence de la taille des substituants

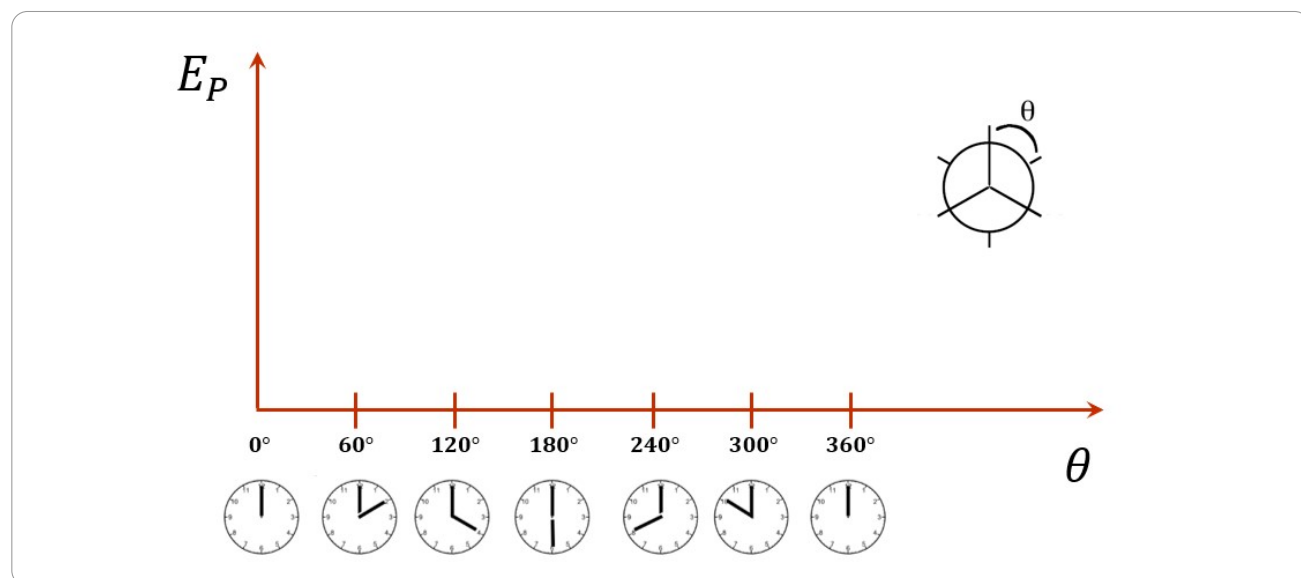
### Votre mission

Étudier les effets de **gêne stérique** lorsque les groupements liés sont plus volumineux, et classer les conformations selon leur stabilité.

1. Construisez la molécule de butane  $C_4H_{10}$  et repérez la liaison centrale  $C_2-C_3$ .
2. Faites tourner cette liaison pour identifier les conformations particulières : *éclipsée syn*, *éclipsée non syn*, *décalée gauche* et *décalée anti*. Représenter ces conformations.



3. Classez ces conformations selon leur stabilité (de la plus stable à la moins stable).
4. Complétez le diagramme d'énergie potentielle fourni en plaçant ces conformations aux positions correspondantes de l'angle dièdre  $\theta$ .



**i Remarque**

La conformation **décalée anti** est la plus stable : les deux groupements méthyle sont alors opposés, ce qui minimise les répulsions. Les conformations **éclipsées** sont au contraire défavorisées à cause de la proximité des liaisons.

**💡 Pour mieux comprendre**

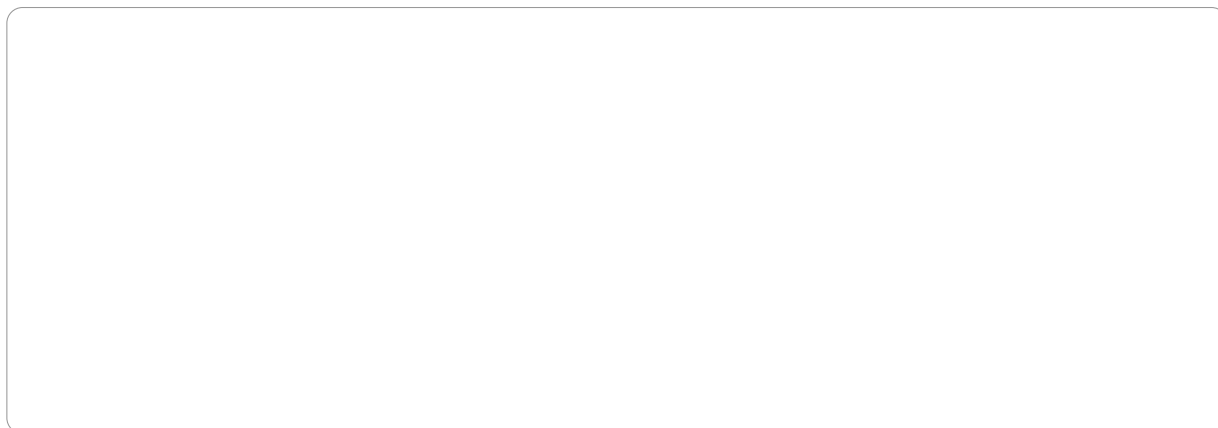
La représentation de **Newman** permet de visualiser la position relative de groupes autour d'une liaison. La représentation de **Cram**, quant à elle, traduit la géométrie tétraédrique d'un carbone en trois dimensions sur le plan du papier.

### 1.3 Relier structure et nomenclature : un dérivé halogéné

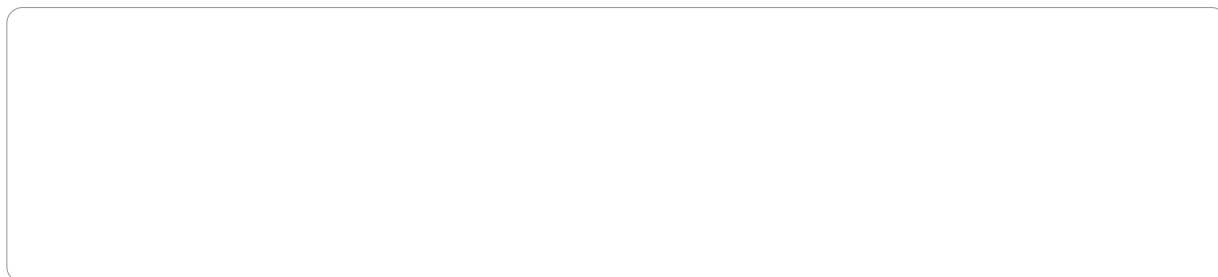
**🕒 Votre mission**

Étudier un dérivé halogéné pour relier sa structure tridimensionnelle à son nom systématique et introduire la notion de substituants volumineux et asymétriques.

1. Construisez la molécule de **2-chloro-3-méthylbutane**.
2. Représentez la molécule en projection de **Cram** en respectant la géométrie tétraédrique.



3. En faisant tourner certaines liaisons, observez les différents arrangements spatiaux possibles. Lesquels semblent présenter une **gêne stérique** ?



### 📌 À retenir

La barrière de rotation autour d'une liaison C–C est d'environ  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; à température ambiante, toutes les conformations sont accessibles.

Ne pas confondre conformation (rotation libre autour d'une liaison simple) et configuration (rupture de liaison nécessaire).

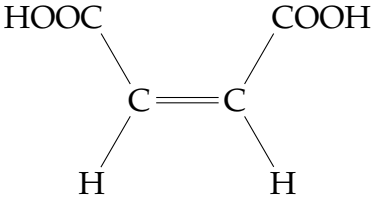
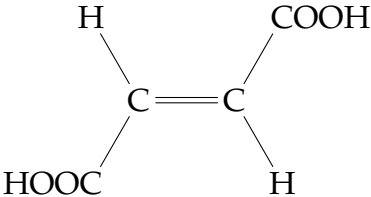
## 2 La configuration géométrique : la forme qui change la propriété

Autour d'une **liaison simple**, la rotation est libre et engendre une infinité de conformations. Mais autour d'une **double liaison**, cette rotation est bloquée : la géométrie devient rigide et certaines dispositions spatiales sont alors figées. Deux molécules identiques par leur formule et leur connectivité peuvent ainsi différer par la position relative de leurs groupes : ce sont des **stéréoisomères de configuration**. Nous allons montrer que cette différence de forme a des **conséquences physiques mesurables**.

### 2.1 Observation des isomères Z et E : acides maléique et fumarique

#### 🔍 Votre mission

Comparer les propriétés physiques de deux isomères de configuration — les acides maléique (Z) et fumarique (E) — et relier leurs différences à leur géométrie moléculaire. Ces composés ne seront pas identifiés par leur nom, vous aurez à les reconnaître : ils seront notés A et B.

Structure		
Nom systématique	acide (Z)-but-2-ènedioïque	acide (E)-but-2-ènedioïque
Nom usuel	acide maléique	acide fumarique
Température de fusion	131 °C	287 °C (sublimation à 200 °C)
Solubilité dans l'eau	très grande	très faible
$pK_{a1}$ ; $pK_{a2}$	1,9 ; 6,3	3,1 ; 4,4
Action d'un chauffage à 140 °C	déshydratation interne pour donner l'anhydride maléique	aucune déshydratation interne

### À vous de jouer

1. Prélevez une petite quantité des deux composés. Notez leur aspect (couleur, granulométrie) et testez leur **solubilité dans l'eau froide**, puis dans l'eau chaude.
2. Chauffez doucement les deux échantillons dans des tubes à essai contenant un peu d'eau. Observez à quelle température ils se dissolvent et comparez la rapidité de dissolution.
3. À l'aide du banc Köfler ou des données fournies, relevez leur **point de fusion**.
4. Rassemblez vos observations dans un tableau comparatif.
5. A partir du tableau en annexe, identifier les composés *A* et *B*.

### Observation

Propriété	Acide maléique (Z)	Acide fumarique (E)
Aspect		
Solubilité à froid		
Solubilité à chaud		
Température de fusion		

Conclusion : identification des composés *A* et *B*

## 2.2 Représenter et comprendre la géométrie

### Votre mission

Identifier la disposition spatiale des groupements et comprendre pourquoi la rotation est bloquée autour de la double liaison.

### 🔍 À vous de jouer

1. Représentez la molécule d'acide maléique en projection plane. Indiquez la position relative des groupes COOH par rapport à la double liaison C=C.
2. Faites de même pour l'acide fumarique.
3. À l'aide de modèles moléculaires, essayez de faire tourner la liaison C=C : observez que la rotation est impossible sans briser la liaison  $\pi$ .

### 📖 Définition

Deux stéréoisomères sont dits de type **Z** (zusammen, "ensemble") ou **E** (entgegen, "opposé") selon la position relative des groupes de priorité la plus élevée de part et d'autre de la double liaison, selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog.

### ⚠ Attention

Les isomères Z et E **ne sont pas interconvertibles par rotation** : il faut rompre la liaison  $\pi$  pour passer de l'un à l'autre. Ils constituent donc deux **molécules distinctes**, non pas deux conformations d'une même espèce.

### 📌 À retenir

La double liaison impose une géométrie plane et rigide : les groupes attachés ne peuvent pas se déplacer librement. Cette **fixité** rend certaines interactions (liaisons hydrogène, dipôle-dipôle) possibles ou impossibles selon la configuration : c'est ce qui explique les différences observées.

La **stéréoisomérisation de configuration** résulte de la non-rotation autour d'une liaison double. Les isomères **Z** et **E** présentent des **propriétés physiques distinctes** car leur structure dans l'espace modifie la nature et l'intensité des interactions intermoléculaires. La forme moléculaire devient ainsi un facteur déterminant des propriétés macroscopiques.

## 3 La chiralité : la 3D dans toute sa complexité

Certaines molécules, bien qu'ayant la même formule chimique et la même connectivité, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir. Elles se comportent comme nos deux mains : semblables en apparence, mais impossibles à superposer parfaitement. Cette propriété s'appelle la **chiralité**. Elle se manifeste par un effet physique mesurable : la **déviations du plan de polarisation de la lumière**, observable à l'aide d'un **polarimètre**.

### 3.1 Modéliser la non-superposabilité : deux mains moléculaires

#### Votre mission

Découvrir la chiralité à l'aide de modèles moléculaires et comprendre la notion de non-superposabilité.

#### À vous de jouer

1. Construisez à l'aide de modèles la molécule de **bromochlorofluorométhane** ( $\text{CHFBrCl}$ ). Réalisez deux versions symétriques (l'une étant le miroir de l'autre).
2. Tentez de superposer ces deux modèles en les tournant dans tous les sens. Pouvez-vous les rendre identiques ?
3. Comptez le nombre de substituants différents autour du carbone central : quelle est la géométrie locale ?

#### Définition

Une molécule est dite **chirale** lorsqu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Le centre responsable de cette propriété est souvent un **carbone asymétrique**, c'est-à-dire un atome de carbone lié à **quatre substituants différents**.

#### Attention

Deux molécules chirales images l'une de l'autre sont appelées **énantiomères**. Elles ont les mêmes propriétés physiques (point de fusion, solubilité, densité) *à l'exception* de leur effet sur la lumière polarisée plane.



## 3.2 Observer la rotation optique au polarimètre

### Votre mission

Observer expérimentalement la rotation du plan de polarisation d'une lumière traversant une solution optiquement active.

### À vous de jouer

1. Allumez le **polarimètre** et réglez le zéro à l'aide d'une cuve contenant de l'eau distillée.
2. Remplacez par la solution aqueuse de **glucose** (ou d'acide tartrique) fournie. Faites tourner le vernier jusqu'à obtenir l'image d'**équipénombre** (zones claires et sombres équilibrées).
3. Lisez l'angle de rotation  $\alpha_{\text{obs}}$  sur le vernier. Notez son signe : la déviation est-elle vers la droite (+) ou vers la gauche (-)?
4. Calculez le pouvoir rotatoire spécifique à l'aide de la loi de Biot :

$$[\alpha] = \frac{\alpha_{\text{obs}}}{l \cdot c}$$

où  $l$  est la longueur de la cuve (dm) et  $c$  la concentration ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ).

### Observation

Comparez vos résultats à la valeur tabulée pour le composé étudié. Discutez la concordance en tenant compte de la précision du vernier et de la propreté des cuves.

**i Remarque**

Un **mélange racémique**, contenant les deux énantiomères en proportions égales, est **optiquement inactif** : les rotations opposées s'annulent. La mesure de la rotation optique permet donc d'évaluer la **pureté optique** d'un échantillon.

**💡 Pour mieux comprendre**

La lumière polarisée interagit différemment avec les molécules "gauche" et "droite". Chaque énantiomère fait tourner le plan de polarisation dans un sens opposé : l'un est *dextrogyre*, l'autre *lévogyre*.

## 4 Synthèse : relier forme, symétrie et propriétés

**🕒 Votre mission**

Compléter le diagramme suivant avec un exemple pour chaque cas .

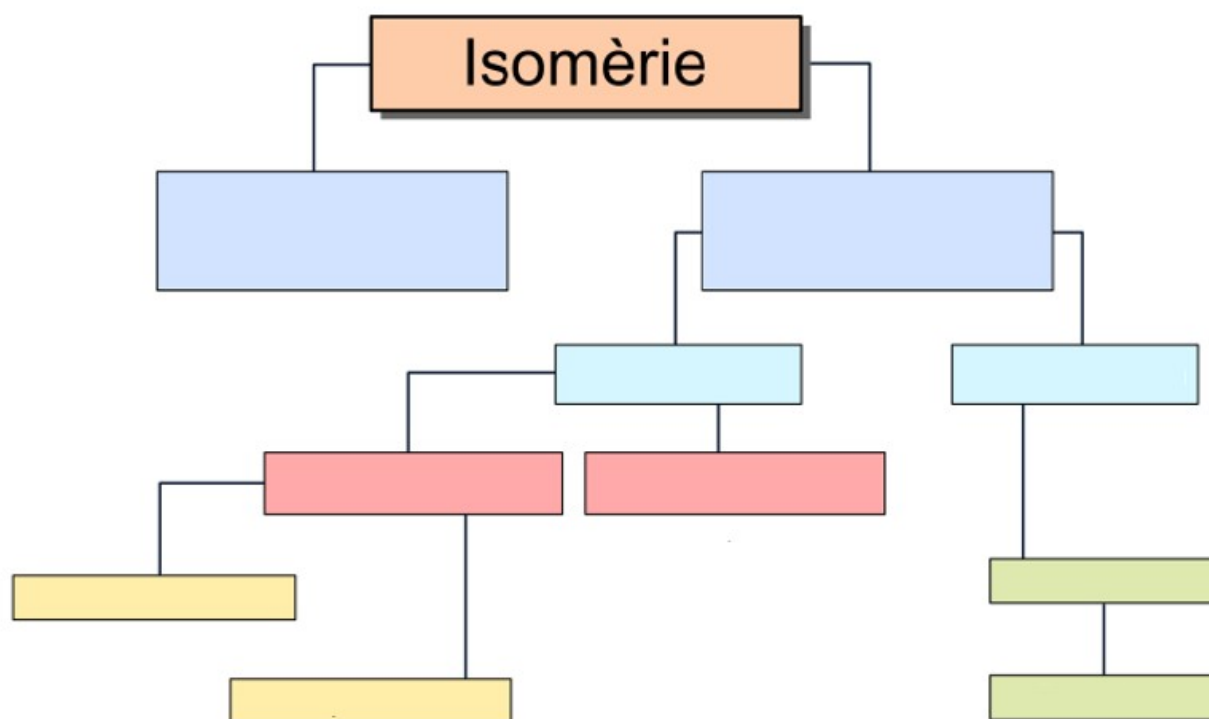


FIGURE 2 – Arbre de l'isométrie