

Transformations en chimie organique - Aspect microscopique

Activités

1 Polarisation de liaison (p. 302)

1 L'électronégativité de l'atome A traduit son aptitude à attirer vers lui le doublet d'électrons qui le lie à l'atome B dans une liaison covalente.

Une liaison covalente entre deux atomes A et B est polarisée si ces deux atomes ont des électronégativités différentes.

2 L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite dans une période de la classification périodique.

L'électronégativité augmente du bas vers le haut dans une colonne de la classification périodique.

3 a. L'atome le plus électronégatif est l'atome B puisque le doublet d'électrons qui le lie à l'atome A est plus proche de B.

b. D'après la conservation de la charge, $q + q' = 0$, soit $q' = -q$.

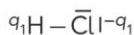
L'atome qui porte la charge négative q' est B puisque le doublet d'électrons qui le lie à A est plus proche de lui.

c. $qA - B^{-q}$. La molécule présente deux sites porteurs de deux charges égales et opposées distantes de d , d'où l'appellation de dipôle électrique.

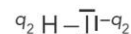
4 a. Les éléments chlore et iode appartiennent tous deux à la famille des halogènes, située à la dix-septième colonne de la classification périodique.

b. et **c.** Le numéro atomique de l'hydrogène est égal à 1 et celui du chlore à 17. Les formules électroniques des atomes correspondants s'écrivent pour H : K^1 et pour Cl : $K^2L^8M^7$.

L'atome d'hydrogène a un électron de valence et l'atome de chlore en possède sept. Il manque un électron à l'atome d'hydrogène pour vérifier la règle du duet et un électron à l'atome de chlore pour vérifier la règle de l'octet. L'atome de chlore possède trois doublets d'électrons non liants. On en déduit la représentation de Lewis de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl :



L'iode appartient à la famille des halogènes comme le chlore. La représentation de Lewis de l'iodure d'hydrogène est donc similaire à celle du chlorure d'hydrogène :



d. En effet, l'iode étant situé en dessous du chlore, il est moins électronégatif que lui. La différence d'électronégativité entre l'hydrogène et l'iode est plus faible que la différence d'électronégativité entre l'hydrogène et le chlore. La liaison hydrogène-chlore est plus polarisée que la liaison hydrogène-iode.

5 a. L'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du carbone : la liaison carbone-oxygène est polarisée. L'atome de carbone porte une charge positive et l'atome d'oxygène porte une charge négative.

b. L'électronégativité du chlore est supérieure à celle du carbone : la liaison carbone-chlore est polarisée. L'atome de carbone porte une charge positive et l'atome de chlore porte une charge négative.

c. Les deux atomes d'oxygène ont la même électronégativité : la liaison entre ces deux atomes n'est pas polarisée.

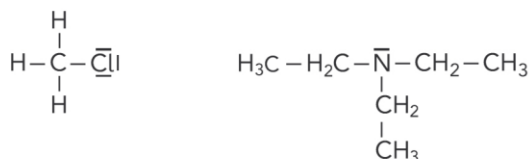
6 Une liaison est polarisée si les deux atomes liés n'ont pas la même électronégativité. L'atome dont l'électronégativité est la plus grande porte la charge négative, car le doublet d'électrons liant est plus proche de lui. L'atome dont l'électronégativité est la plus faible porte la charge positive.

L'électronégativité de l'hydrogène est plus faible que celle du chlore : la liaison chlore-hydrogène est donc polarisée. Dans la molécule de chlorure d'hydrogène $\text{H}-\text{Cl}$, l'atome de chlore porte la charge électrique négative et celui d'hydrogène la charge électrique positive.

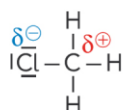
2 Site accepteur ou donneur de doublet d'électrons (p. 302)

1 Cette réaction est une réaction de substitution.

2 Chlorométhane N,N-diéthyléthanamine

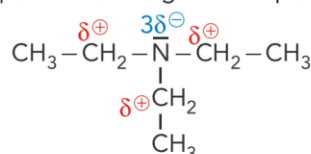


3 L'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome de carbone : la liaison chlore-carbone est polarisée. L'atome de chlore porte une charge électrique négative et l'atome de carbone, qui lui est lié, porte une charge électrique positive.



L'atome d'azote est plus électronégatif que l'atome de carbone : les trois liaisons azote-carbone sont

polarisées. L'atome d'azote porte une charge électrique négative et chacun des atomes de carbone qui lui sont liés porte une charge électrique positive.



4 L'atome d'azote est porteur d'un doublet non liant et porte une charge partielle négative : c'est un site donneur de doublet d'électrons.

L'atome de carbone du chlorométhane porte une charge partielle positive : c'est un site accepteur de doublet d'électrons.

5 Lors de la réaction, une liaison s'établit entre l'atome d'azote de l'amine et l'atome de carbone du chlorométhane : l'atome d'azote, site donneur de doublet d'électrons, a donc interagi avec le site accepteur de doublet d'électrons du chlorométhane, l'atome de carbone.

3 Synthèse de l'aspirine (p. 303)

A Présentation

1 a. Cette réaction est une réaction de substitution.

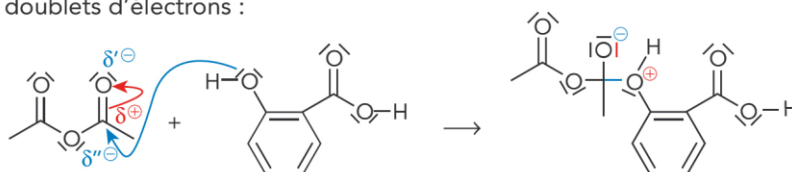
b. Le spectre de RMN de ^1H présenterait un singulet, intégrant pour 3 H, vers 2 ppm, correspondant aux H du groupe CH_3-CO_2-

Le spectre IR de D présenterait une bande d'absorption large et forte entre 2500 et 3200 cm^{-1} , correspondant à l'absorption de la liaison OH du groupe carboxyle.

2 La première étape de ce mécanisme est une réaction d'addition : une des deux doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$ de l'anhydride éthanóïque disparaît.

3 a. Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle lié au cycle benzénique de l'acide salicylique. En effet, cet atome d'oxygène possède deux doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons, qui est mis en jeu, est un des deux atomes de carbone de l'anhydride éthanóïque lié à un atome d'oxygène par une double liaison et à un autre atome d'oxygène par une simple liaison. En effet, cet atome de carbone, moins électronégatif que l'oxygène, est lié à deux atomes d'oxygène et porte donc une charge partielle positive.

b. Mouvements des doublets d'électrons :



B Manipulation

Matériel et produits

- Un erlenmeyer de 100 mL;
- un cristalliseur;
- un support vertical avec noix et pince;
- un agitateur magnétique chauffant et un barreau aimanté;
- un réfrigérant à air;
- un thermomètre;
- une spatule;
- une coupelle de pesée;
- une baguette de verre;
- un tube à bouchon vissé fermé contenant 10 mL d'anhydride éthanóïque;
- une éprouvette graduée de 50 mL;
- un verre de montre;
- une cuve à chromatographie (bécher et demi-boîte de Petri);
- un chromatoplaque avec pigment fluorescent;
- une plaque à godet;
- trois capillaires;
- une pipette Pasteur;

- un flacon contenant 11 mL d'éluant (6 mL d'éthanoate de butyle, 4 mL de cyclohexane et 1 mL d'acide méthanoïque);
- un flacon d'acide sulfurique avec un compte-goutte;
- de l'eau distillée glacée.

Prévoir un poste accessible à tous avec :

- une balance avec un flacon d'acide salicylique à côté;
- des glaçons;
- une trompe à eau avec une fiole à vide et un filtre Büchner;
- une lampe UV.

4 On a $n_0(\text{ac.sal.}) = \frac{m}{M} = 0,040 \text{ mol.}$

$n_0(\text{an.ac.}) > n_0(\text{ac.sal.})$ puisque l'anhydride éthanoïque est en excès.

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

$$p = \frac{n(\text{ac.acé.})}{n_0(\text{ac.sal.})}$$

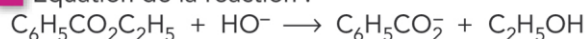
5 Voir la fiche 13 B, p. 598 du manuel, avec comme espèces dissoutes dans un peu d'éluant : l'acide acétylsalicylique synthétisé, de l'aspirine broyée (référence) et de l'acide salicylique.

La révélation du chromatogramme sera faite sous UV.

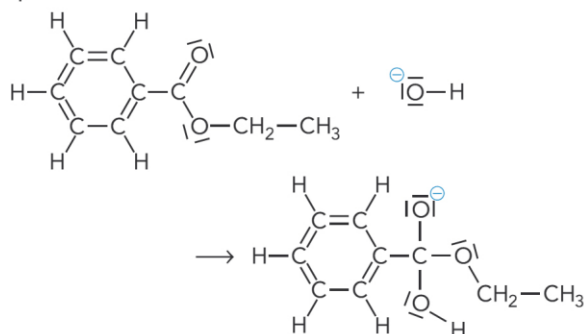
4 Saponification du benzoate d'éthyle (p. 304)

A Présentation

1 Équation de la réaction :



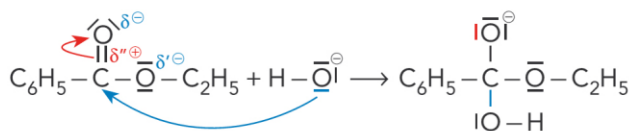
2 À l'échelle microscopique, la réaction se fait en plusieurs étapes. La première de ces étapes a pour équation :



La première étape du mécanisme de la réaction de saponification est une réaction d'addition (la double liaison C=O du groupe ester disparaît).

3 a. Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde, car il possède trois doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons qui est mis en jeu est l'atome de carbone du groupe ester du benzoate d'éthyle. Cet atome de carbone, moins électronégatif que l'oxygène, est lié à deux atomes d'oxygène et porte donc une charge partielle positive.

b. et c.



B Manipulation

Matériel et produits

- Un ballon de 250 mL;
- un réfrigérant à eau;
- un support vertical avec deux noix et deux pinces;
- un support élévateur;
- un chauffe-ballon;
- une cuvette métallique;
- une spatule;
- une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'une propipette ou d'un pipeteur;
- une éprouvette graduée de 25 mL;
- un erlenmeyer de 125 mL;
- une baguette de verre;
- un rouleau de papier-pH avec son échelle de teinte;
- du papier-filtre;
- un verre de montre;
- des grains de pierre ponce;
- une cuve à chromatographie (bêcher et demi-boîte de Petri);

- un chromatoplaque avec pigment fluorescent;
- une plaque à godet;
- trois capillaires;
- une pipette Pasteur;
- un flacon contenant 9 mL d'éluant (6 mL de cyclohexane et 3 mL de propanone);
- du benzoate d'éthyle (10 mL);
- une solution d'hydroxyde de sodium à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- une solution d'acide chlorhydrique à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- de l'acide benzoïque;
- une petite bouteille de cyclohexane.

Prévoir un poste accessible à tous avec :

- une balance;
- une trompe à eau avec une fiole à vide et un filtre Büchner;
- une lampe UV;
- de l'eau chaude à 50°C .

4 On a $n_0(E) = \frac{m}{M} = \rho \cdot \frac{V}{M} = 0,035 \text{ mol}$,

$$n_0(\text{HO}^-) = C \cdot V' = 0,1 \text{ mol}.$$

$n_0(\text{HO}^-) > n_0(E)$: l'ester est le réactif limitant.

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

$$\rho = \frac{n(P)}{n_0(E)}$$

5 Le signal singulet à 12 ppm correspond à l'hydrogène du groupe carboxyle.

Les signaux vers 8 ppm correspondent aux 5 H liés au cycle benzénique.

6 Voir la fiche 13 B, p. 598 du manuel, avec comme espèces dissoutes ou diluées dans un peu de cyclohexane : de l'acide benzoïque synthétisé, de l'acide benzoïque (référence) et du benzoate d'éthyle.

La révélation du chromatogramme sera faite sous UV.

7 L'acide benzoïque étant solide, on aurait pu mesurer sa température de fusion.

5 Réduction de la benzophénone (p. 305)

A Présentation

1 Cette réaction est une réaction d'addition, puisque la double liaison du groupe carbonyle disparaît.

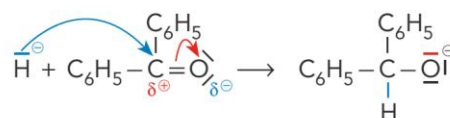
2 La première étape proposée est une réaction d'addition, puisque la double liaison $\text{C}=\text{O}$ du groupe carbonyle disparaît.

3 a. Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'ion hydrure H^- . En effet, il possède un doublet non liant.

Le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome de carbone du groupe carbonyle. En

effet, cet atome de carbone, moins électronégatif que l'oxygène, est lié à un atome d'oxygène et porte donc une charge partielle positive.

b.



B Manipulation

Matériel et produits

- Un ballon de 250 mL;
- un support vertical avec noix et pince;
- un agitateur magnétique et un barreau aimanté;
- une spatule;
- une coupelle de pesée;
- une éprouvette graduée de 50 mL;
- un cristalliseur;
- un support élévateur;
- un réfrigérant à eau;
- un chauffe-ballon;
- un verre de montre;
- deux pipettes Pasteur;
- du papier-filtre;
- des grains de pierre ponce;
- une pissette d'eau distillée;
- une cuve à chromatographie (bêcher et demi-boîte de Petri);
- une chromatoplaque avec pigment fluorescent;
- une plaque à godet;

- deux capillaires;
- une petite bouteille d'éthanol à 95° (25 mL);
- un flacon contenant 12 mL d'éluant (10 mL de cyclohexane et 2 mL d'éthanoate d'éthyle).

Prévoir un poste accessible à tous avec :

- une balance avec un flacon de benzophénone et un flacon de tétrahydruborate de sodium à côté;
- des glaçons;
- de l'eau distillée glacée;
- une trompe à eau avec une fiole à vide et un filtre Büchner;
- une lampe UV.

Remarque :

Dans la première étape, on peut utiliser de l'eau chaude du robinet réglée à la température attendue et stockée dans un bidon. La dissolution se fait rapidement et il n'est pas nécessaire d'utiliser un agitateur magnétique chauffant. Les périodes d'attente seront mises à profit pour étudier la partie A et répondre aux questions du TP.

4 On a $n_0(\text{one}) = \frac{m}{M} = 0,011 \text{ mol}$,

$$n_0(T) = \frac{m'}{M'} = 0,011 \text{ mol}.$$

$\frac{n_0(\text{one})}{4} < n_0(T)$: la benzophénone constitue donc le réactif limitant de cette synthèse.

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

$$\rho = \frac{n(\text{ol})}{n_0(\text{one})}$$

5 Dans le spectre IR proposé, la large bande d'absorption vers $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ est relative à la liaison $\text{O}-\text{H}$.

Il n'y a pas la bande d'absorption de la liaison $\text{C}=\text{O}$ vers 1700 cm^{-1} : le spectre IR est celui du diphenylméthanol.

Dans le spectre de RMN, les signaux vers 7 ppm sont relatifs aux atomes d'hydrogène liés aux deux cycles benzéniques. Le signal vers 5,5 ppm est celui de l'hydrogène lié au carbone central et le signal vers 4,5 ppm est celui relatif à l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.

6 Voir la fiche 13 B, p. 598 du manuel, avec comme espèces, dissoutes dans un peu d'éluant : du diphenylméthanol synthétisé et de la benzophénone.

La révélation du chromatogramme sera faite sous UV.

Exercices (p. 311-321)

QCM

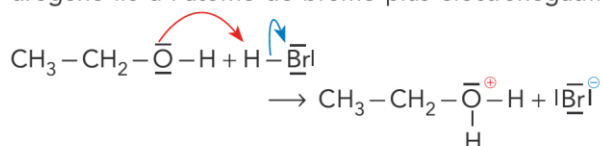
1. B et C; 2. C; 3. B; 2. 1. A et C; 2. B; 3. A;
3. 1. A et B; 2. B; 3. C.

Application immédiate

4 Expliquer la formation et la rupture de liaisons

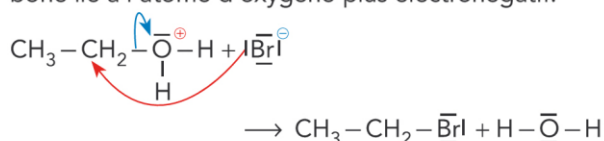
(1) Site donneur : atome d'oxygène porteur de doublets non liants.

Site accepteur de doublet d'électrons : atome d'hydrogène lié à l'atome de brome plus électro-négatif.



(2) Site donneur : ion bromure porteur de doublets non liants.

Site accepteur de doublet d'électrons : atome de carbone lié à l'atome d'oxygène plus électro-négatif.



Pour commencer

5 Utiliser une table d'électronégativités

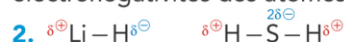
1. Toutes ces liaisons sont polarisées puisque les électro-négativités des éléments liés sont différentes. La différence d'électro-négativité entre les éléments carbone et soufre étant très faible, la liaison C-S sera peu polarisée.

2. L'électro-négativité du carbone étant supérieure à celle du lithium, c'est l'atome de carbone qui porte la charge partielle négative et l'atome de lithium qui porte la charge partielle positive dans la liaison C-Li.

L'électro-négativité du carbone étant inférieure à celle de l'azote ou du soufre, c'est l'atome de carbone qui porte la charge partielle positive et l'atome d'azote, ou de soufre, qui porte la charge partielle négative dans les liaisons C-N ou C-S.

6 Déterminer la polarisation d'une liaison

1. Les liaisons H-Li et H-S sont polarisées, car les électro-négativités des atomes liés sont différentes.



3. La liaison la plus polarisée est la liaison lithium-hydrogène, car la différence d'électro-négativité entre les deux atomes liés est la plus importante.

7 Rechercher des liaisons polarisées

1. Les liaisons C-H sont considérées comme non polarisées.

2. Les liaisons carbone oxygène et oxygène hydrogène sont polarisées, car les électro-négativités des atomes liés sont différentes.



8 Identifier des sites donneurs ou accepteurs

1. et 2. Les atomes porteurs de doublet d'électrons non liants ou de charges partielles négatives sont des sites donneurs de doublet d'électrons. Les atomes porteurs de charge positive sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

Dans l'éthanal, l'atome d'oxygène constitue le site donneur de doublet d'électrons et l'atome de carbone qui lui est lié constitue le site accepteur de doublet d'électrons.

Dans l'éthanolamine, l'atome d'azote constitue le site donneur de doublet d'électrons et l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène qui sont liés à l'atome d'azote constituent des sites accepteurs de doublet d'électrons.

9 Rechercher des sites donneurs ou accepteurs

1. a. Dans la molécule d'éthanoate de méthyle, l'atome de carbone lié aux deux atomes d'oxygène

porte une charge partielle positive, car il est lié à deux atomes plus électronégatifs que lui. Les deux atomes d'oxygène portent une charge partielle négative, car ils sont liés à un ou deux atomes de carbone moins électronégatifs qu'eux.

Dans la molécule d'éthanamide, l'atome de carbone lié à un atome d'oxygène et à un atome d'azote porte une charge partielle positive, car il est lié à deux atomes plus électronégatifs que lui. L'atome d'oxygène porte une charge partielle négative, car il est lié à un atome de carbone moins électronégatif que lui.

L'atome d'azote porte une charge partielle négative, car il est lié à un atome de carbone et deux atomes d'hydrogène tous moins électronégatifs que lui. Les deux atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote portent une charge partielle positive, car ils sont liés à un atome d'azote plus électronégatif qu'eux.

b. Dans l'éthanoate d'éthyle, l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène porte une charge partielle positive, car il est lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui. Par contre, l'autre atome de carbone ne porte pas de charge partielle puisqu'il est lié à un autre atome de carbone et à des atomes d'hydrogène et qu'on considère les liaisons carbone-hydrogène comme non polarisées.

2. Les atomes porteurs de doublet d'électrons non liants ou de charges partielles négatives sont des sites donneurs de doublet d'électrons. Les atomes porteurs de charge positive sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

a. Dans l'éthanoate d'éthyle, les deux atomes d'oxygène porteurs de doublet d'électrons non liants sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

Dans l'éthanamide, l'atome d'oxygène et l'atome d'azote porteurs de doublet d'électrons non liants sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

b. Dans l'éthanoate d'éthyle, les deux atomes de carbone liés à un ou des atomes d'oxygène sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

Dans l'éthanamide, l'atome de carbone et les deux atomes d'hydrogène porteurs de charges partielles positives sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

10 Localiser des sites donneurs ou accepteurs

Iodoéthane :

1. Liaison C—I polarisée.
2. $\delta^+ \text{C} - \text{I}^{\delta-}$
3. Le site accepteur C lié à I ; le site donneur I.

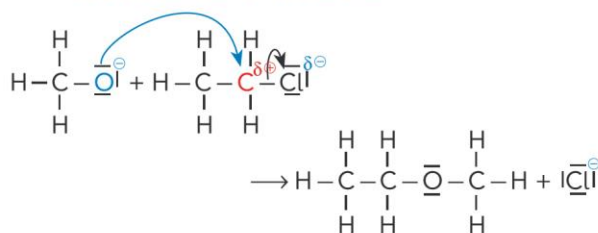
Méthanol :

1. Liaison C—O et O—H polarisées.
2. $\delta^+ \text{C} - \text{O}^{\delta-}$ et $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$
3. Les sites accepteurs C et H liés à O ; le site donneur O.

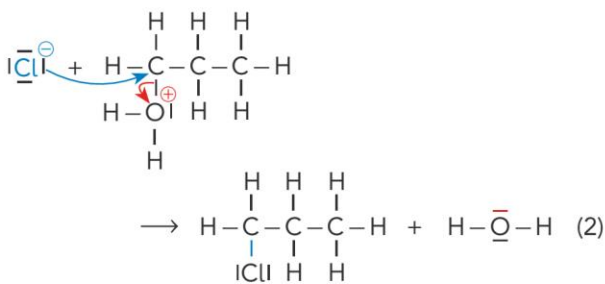
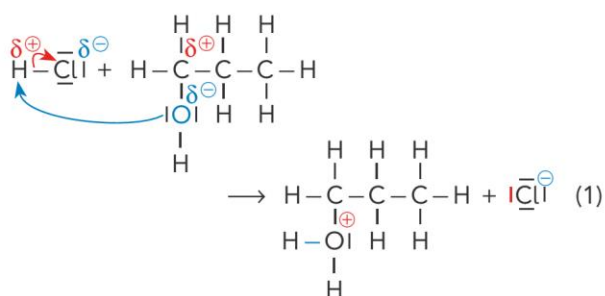
11 Choisir une représentation de mouvement des doublets d'électrons

La proposition correcte est la proposition III. En effet, la flèche tracée part d'un doublet d'électrons et arrive vers le site accepteur. Elle traduit la liaison formée entre le site donneur O et le site accepteur C⁺.

12 Représenter le mouvement des doublets d'électrons



13 Expliquer la formation et la rupture de liaisons



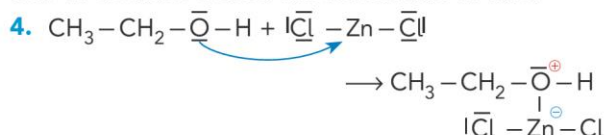
Pour s'entraîner

14 À chacun son rythme

1. Les liaisons C—O, O—H et Zn—Cl sont polarisées, car les électronégativités des atomes liés sont différentes.

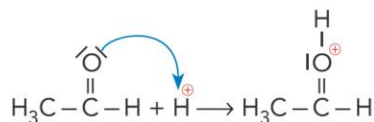
2. $\delta^+ \text{C} - \text{O}^{\delta-}$; $\text{O}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$; $\delta^+ \text{Zn} - \text{Cl}^{\delta-}$

3. Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène de l'éthanol, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de zinc.



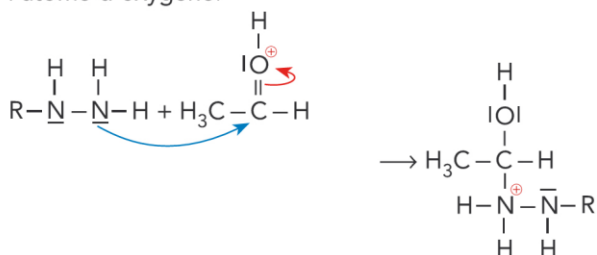
15 Test à la 2,4-DNPH

1. et **2.** Équation (1) : le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'ion H⁺.



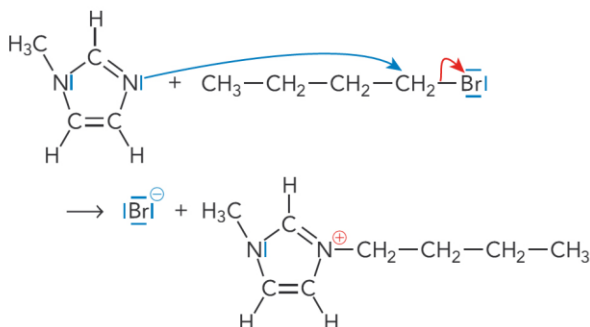
Équation (2) : le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'azote, et le site accepteur de

doublet d'électrons est l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.



16 Un nouveau type de solvant

1. a., b. et 2. b.



Pour respecter la règle de l'octet, les atomes d'azote et de brome portent des doublets non liants dans les réactifs.

2. a. Les deux atomes d'azote portent un doublet d'électrons non liants : ce sont des sites donneurs de doublet d'électrons. L'atome d'azote doublement lié à un atome de carbone est le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu dans la réaction.

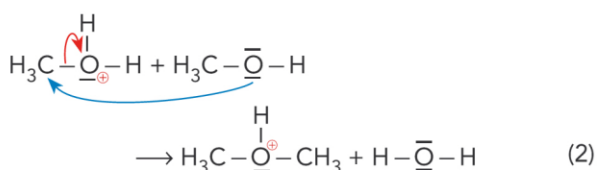
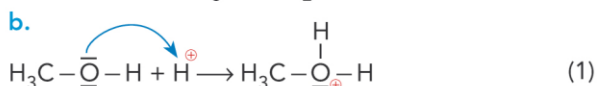
Dans le 1-bromométhane, l'atome de carbone lié à l'atome de brome porte une charge partielle positive puisqu'il est lié à un atome plus électronégatif que lui : c'est le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu dans la réaction.

3. a. Le cyclohexane et l'éthanoate d'éthyle sont des solvants utilisés en chimie organique.

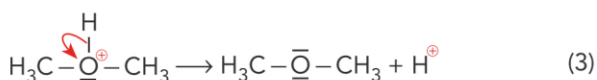
b. Les liquides ioniques sont des solvants non volatiles, non inflammables et ils peuvent être recyclés facilement.

17 Biocarburant du futur ?

1. a. Étape (1) : site donneur O et site accepteur H^+ . Étape (2) : site donneur O du méthanol et site accepteur C du cation $H_3C-OH_2^+$.



2. Il se forme du méthoxyméthane CH_3OCH_3 et des ions hydrogène H^+ .



3. La biomasse désigne toute matière organique végétale ou animale.

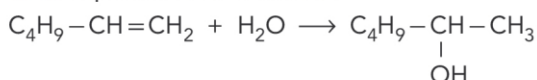
Un biocarburant est un carburant produit à partir de matériaux organiques non fossiles, provenant de la biomasse.

La synthèse de biocarburant constitue une voie de synthèse supplémentaire de carburant dont le bilan carbone est neutre, car le dioxyde de carbone émis lors de la combustion du biocarburant a été préalablement utilisé lors de la croissance du végétal.

Pour aller plus loin

18 Hydratation de l'hex-1-ène

1. a. Équation de la réaction :



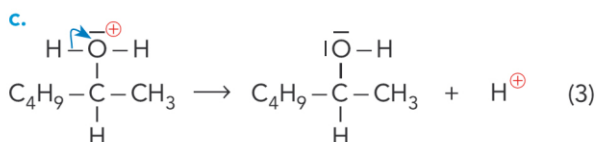
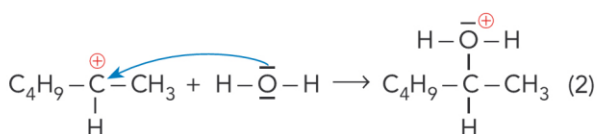
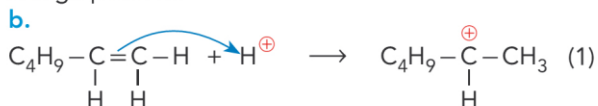
b. Cette réaction est une réaction d'addition.

c. Au cours de cette réaction, un changement de groupe caractéristique se produit.

2. L'apparition de la bande d'absorption large et forte de la liaison $O-H$, entre 3300 et 3400 cm^{-1} , et la disparition de la bande d'absorption de la liaison $C-H$, vers 3100 cm^{-1} , et de la bande d'absorption de la liaison $C=C$, vers 1650 cm^{-1} , permettent de vérifier que l'alcène de départ a été hydraté.

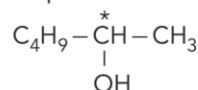
3. a. Dans l'étape (1), le site donneur de doublet d'électrons est la double liaison $C=C$. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'ion hydrogène H^+ puisqu'il porte une charge positive.

Dans l'étape (2), le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène, car il possède deux doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de carbone porteur d'une charge positive.



4. Les ions hydrogène apportés par l'acide sulfurique n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction, mais interviennent dans le mécanisme réactionnel : ils catalysent la réaction.

5. L'hexan-2-ol est chiral puisqu'il possède un atome de carbone asymétrique C^* :



Représentation de Cram des deux énantiomères de l'hexan-2-ol :



6. L'eau est le réactif en excès.

La quantité d'hex-1-ène vaut :

$$n(\text{ène}) = \frac{d \cdot \mu(\text{eau}) \cdot V}{M(\text{ène})} = \frac{0,67 \times 1,0 \times 20}{(6 \times 12 + 12)} = 0,16 \text{ mol.}$$

La quantité d'hexan-2-ol obtenu vaut :

$$n(\text{ol}) = \frac{m}{M(\text{ol})} = \frac{8,22}{(6 \times 12 + 16 + 14)}$$

$$n(\text{ol}) = 8,06 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le rendement de cette synthèse s'en déduit :

$$p = 0,51, \text{ soit } 51 \%.$$

19 Hydratation du chloral

1. a. Cette réaction est une réaction d'addition.

b. Une modification de groupe caractéristique s'est produite au cours de cette réaction.

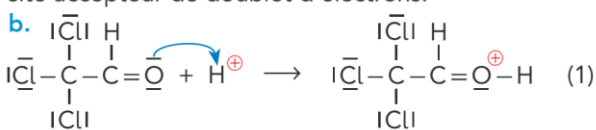
2. a. L'apparition de la bande d'absorption large et forte de la liaison O—H, vers 3300 et 3400 cm⁻¹, et la disparition de la bande d'absorption de la liaison C=O, vers 1700 cm⁻¹, permettent de vérifier que le chloral a bien été hydraté.

b. On observera deux signaux dans le spectre de RMN de l'hydrate de chloral de multiplicité 1.

3. a. Le chloral comporte trois atomes de chlore et un atome d'oxygène, tous porteurs de doublet non liants : ces atomes sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

Les deux atomes de carbone du chloral sont liés à des atomes plus électronégatifs qu'eux ; ces atomes de carbone portent donc des charges partielles positives et sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

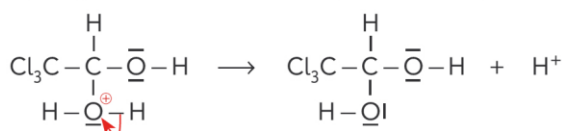
L'ion hydrogène porte une charge positive ; il est un site accepteur de doublet d'électrons.



4. Dans l'étape (2), la flèche courbe partant d'un des doublets d'électrons non liants de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et allant jusqu'à l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène traduit l'interaction qui a lieu entre l'oxygène, site donneur de doublet d'électrons, et le carbone, site accepteur de doublet d'électrons (puisque'il est lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui). Elle explique la formation de la liaison entre ces deux atomes.

Comme l'atome de carbone ne peut pas être entouré de plus de quatre doublets pour respecter la règle de l'octet, une des liaisons qu'il engageait se rompt lorsque la liaison entre cet atome et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau s'établit : un des deux doublets d'électrons de la double liaison C=O bascule ainsi sur l'atome d'oxygène (atome le plus électronégatif), ce que traduit la flèche courbe rouge.

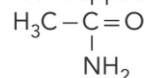
5. Les produits formés lors de l'étape (3) sont un ion hydrogène H⁺ et le chloral Cl₃C—CH(OH)₂.



6. Les ions hydrogène présents dans le milieu acide n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction, mais interviennent dans le mécanisme réactionnel : ils catalysent la réaction.

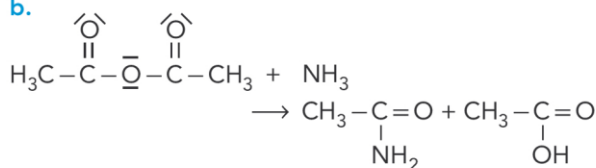
20 Synthèse de l'éthanamide

1. a. La formule semi-développée de l'éthanamide est :



L'éthanamide possède la fonction amide.

b.



c. Cette réaction est une réaction de substitution.

2. a. Le spectre IR permet de vérifier la présence du groupe caractéristique du produit grâce à la présence des deux bandes d'absorption de la liaison N—H du groupe NH₂, vers 3400 et 3200 cm⁻¹, et de la bande d'absorption de la liaison C=O, vers 1690 cm⁻¹.

b. Le spectre de RMN de l'éthanamide fera apparaître deux signaux de multiplicité 1.

3. Pour l'étape (1) :

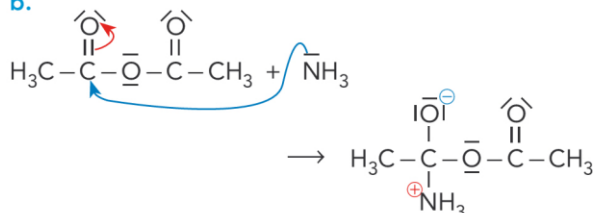
a. Les atomes d'oxygène de l'anhydride éthanique, porteurs de doublets non liants, sont des sites donneurs d'électrons.

Les atomes de carbone qui leur sont liés portent des charges partielles positives puisqu'ils sont liés à des atomes plus électronégatifs qu'eux ; ce sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

L'atome d'azote de l'ammoniac porte un doublet non liant ; il est donc un site donneur de doublet d'électrons.

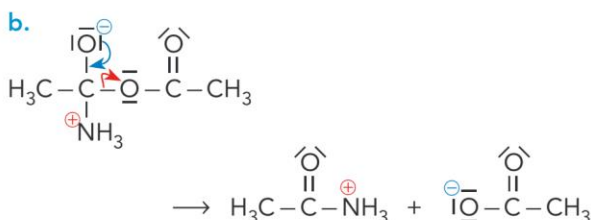
Les atomes d'hydrogène liés à l'atome d'azote, plus électronégatif qu'eux, portent des charges partielles positives ; ils sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

b.

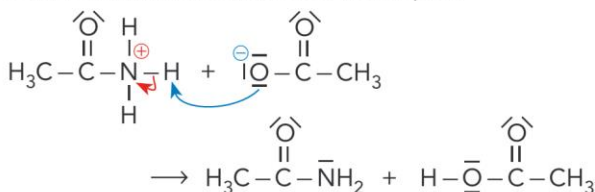


Pour l'étape (2) :

a. Les atomes d'oxygène, porteurs de doublets non liants, sont des sites donneurs de doublet d'électrons. Les atomes de carbone qui leur sont liés portent des charges partielles positives puisqu'ils sont liés à des atomes plus électronégatifs qu'eux ; ce sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.



4. Les produits formés lors de la troisième étape sont l'éthanamide et l'acide éthanique :



5. a. La réaction de l'étape (2) est une réaction d'élimination.

b. La réaction de synthèse étudiée est en fait une réaction d'addition-élimination, puisque sa première étape est une réaction d'addition, et sa seconde étape une réaction d'élimination.

21 Electron donors and electron acceptors

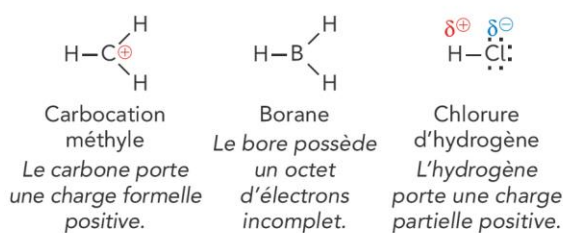
Traduction du texte :

« En raison de l'omniprésence des donneurs de doublet d'électrons et des accepteurs de doublet d'électrons dans les réactions organiques, nous attribuons des appellations particulières et distinctes à ces espèces.

Une molécule ou un ion qui accepte un doublet d'électrons pour établir une nouvelle liaison covalente est appelée un électrophile (du grec signifiant "qui aime les électrons").

[...] Toute molécule, ion ou atome qui est déficient en électrons de quelque façon que ce soit peut se comporter comme un électrophile. [...]

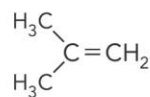
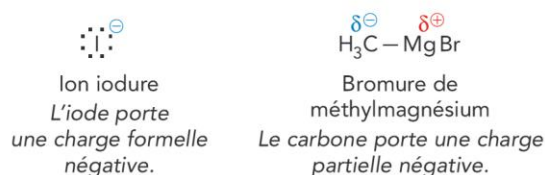
Électrophiles types



Une molécule ou un ion qui donne un doublet d'électrons pour former une nouvelle liaison covalente est appelée un nucléophile (du grec signifiant "qui aime les noyaux").

[...] Toute molécule, ion ou atome qui possède des électrons qui peuvent être partagés peut être un nucléophile. [...]

Nucléophiles types



Isobutène
Liaison C=C.



Ammoniac
Doublet d'électrons non liant
de l'azote.

L'étude des mécanismes de réaction est au cœur de l'étude de la chimie organique à tout niveau. Par conséquent, l'identification des électrophiles et des nucléophiles est une compétence essentielle en chimie organique. L'examen d'une structure... est une façon de déterminer comment une molécule ou ion peut se comporter dans une réaction. Une autre façon consiste à examiner les flèches courbes. Parce que les électrons circulent d'un site donneur d'électrons vers un site déficient en électrons, une flèche courbe va d'un nucléophile vers un électrophile ».

Extrait d'un didacticiel du site Internet de l'université de Los Angeles.

1. a. Seul l'atome de chlore respecte la règle de l'octet dans les électrophiles dont les représentations de Lewis sont données.

Les « .. » représentent les doublets d'électrons non liants.

b. Dans le « méthyl carbocation », le site accepteur de doublet d'électrons est le carbone, car il porte une charge positive et ne respecte pas la règle de l'octet.

Dans le borane, le site accepteur de doublet d'électron est l'atome de bore puisqu'il lui manque un doublet d'électrons pour être entouré d'un octet d'électrons.

c. Dans la molécule HCl, la liaison entre les atomes de chlore et d'hydrogène est polarisée. Comme l'atome de chlore porte une charge partielle négative et l'atome de carbone une charge partielle positive, l'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène.

d. Un électrophile est une espèce avide d'électrons; il possède donc un site accepteur de doublet d'électrons.

2. a. Les liaisons N-H sont polarisées puisqu'un atome d'azote est plus électronégatif qu'un atome d'hydrogène. Dans la molécule d'ammoniac, c'est donc l'atome d'azote qui porte une charge partielle négative, chacun des atomes d'hydrogène qui lui sont liés portant une charge partielle positive.

b. Dans l'ion iode, l'iode est un site donneur de doublet d'électrons.

Dans le bromure de méthylmagnésium, l'atome de carbone porte une charge partielle négative et constitue le site donneur de doublet d'électrons.

Dans l'isobutylène, c'est la double liaison qui constitue le site donneur de doublet d'électrons.

Dans l'ammoniac, c'est l'atome d'azote qui porte un doublet non liant.

c. Un nucléophile est une espèce qui est attirée par les noyaux, entités chargées positivement, car il possède un ou des doublet(s) d'électrons non liants et/ou porteur de charge partielle négative; il possède donc un site donneur de doublet d'électrons.

3. Les accepteurs de doublet d'électrons ont un déficit électronique (charge positive, défaut d'électrons

par rapport à la règle de l'octet). Les donneurs de doublet d'électrons sont des entités qui possèdent des doublets d'électrons qui peuvent être partagés (liaison multiple, site porteur de doublet non liant, site porteur de charge négative entière ou partielle). Le texte propose également de considérer la localisation des flèches courbes puisqu'elles partent toujours d'un site donneur de doublet d'électrons et arrivent vers un site accepteur de doublet d'électrons.

22 Synthèse d'un arôme

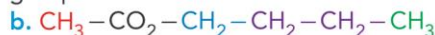
1. a. Une fonction ester.
b. $\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$
 $\rightarrow \text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$

c. La réaction est une réaction de substitution.

$$2. n(E) = d \cdot \mu(\text{eau}) \cdot \frac{V(E)}{M(E)} = 0,075 \text{ mol};$$

$$\rho = \frac{n(E)_{\text{obt}}}{n(E)_{\text{att}}} = \frac{n(E)}{n_0(\text{ol})} = 0,75, \text{ soit } 75 \, \%.$$

3. a. Le spectre IR permet de justifier que le produit obtenu est un ester puisqu'il ne présente plus la bande d'absorption du groupe hydroxyle de l'alcool ou du groupe carboxyle de l'acide carboxylique, mais présente la bande d'absorption du groupe C=O du groupe ester.

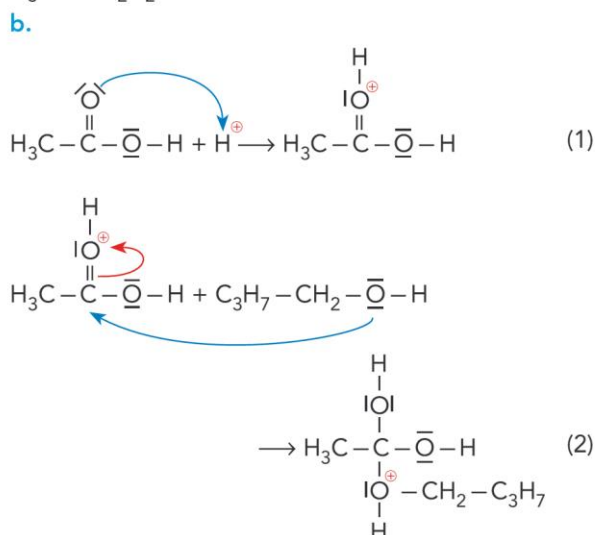


Dans le spectre de RMN :

- le signal singulet à 2 ppm peut être attribué au groupe méthyle CH_3 ;
- le signal triplet à 4 ppm peut être attribué au groupe CH_2 ;
- le signal diffus vers 1,5 ppm intégrant pour 4 H est attribué à CH_2-CH_2- ;
- le signal triplet intégrant pour 3 H vers 1 ppm est attribué au groupe méthyle.

4. a. Étape (1) : le site donneur de doublet d'électrons O de C=O et le site accepteur de doublet d'électrons H⁺.

Étape (2) : le site donneur de doublet d'électrons O du butan-1-ol et le site accepteur de doublet d'électrons C lié aux atomes d'oxygène du cation $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}_2^+$.



23 Réduction du benzile

1. a. La température de fusion du produit obtenu est égale à 136 °C : il s'agit de l'hydrobenzoïne B₁.

b. Ce produit est achiral puisqu'il possède un centre de symétrie situé au milieu de la liaison entre les deux atomes de carbone tétraédriques.

2. On a $n_0(A) = \frac{m_0}{M(A)} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$,

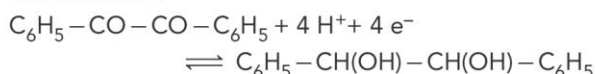
$$n_0(\text{NaBH}_4) = \frac{m}{M(\text{NaBH}_4)} = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\frac{n_0(A)}{2} < n_0(\text{NaBH}_4) : \text{le benzile est le réactif limitant.}$$

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

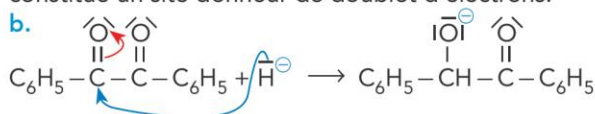
$$\rho = \frac{n(B)}{n_0(A)} = \frac{m'}{(M(B) \cdot n_0(A))} = 0,785, \text{ soit } 78,5 \%$$

3. On peut établir la demi-équation d'oxydoréduction suivante :



La réaction mise en jeu correspond à une réduction du benzile.

4. a. Dans le benzile, les atomes d'oxygène portent des doublets non liants et constituent des sites donneurs de doublet d'électrons. Les atomes de carbone liés aux atomes d'oxygène, plus électronégatifs qu'eux, portent des charges partielles positives et constituent des sites accepteurs de doublet d'électrons. L'ion hydruure porteur d'un doublet non liant constitue un site donneur de doublet d'électrons.



5. Le spectre IR proposé est celui de l'hydrobenzoïne : il présente une bande d'absorption intense, vers $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, et pas de bande d'absorption, vers 1700 cm^{-1} , pour la liaison $\text{C}=\text{O}$.

Le spectre de RMN proposé est celui de l'hydrobenzoïne, car il présente :

- un signal vers 7 ppm pour les protons des deux cycles benzéniques;
- deux signaux vers 5,5 ppm pour les protons des groupes hydroxyle et vers 4,5 ppm pour les protons liés aux atomes de carbone tétraédriques.

24 Composés organométalliques

1. b. c. et d. En effet :



Les charges partielles portées par les atomes de carbone repérés en rouge n'ont pas le même signe.

En effet, dans le premier cas, l'atome de carbone est lié à un atome de chlore plus électronégatif que lui et porte une charge partielle positive.

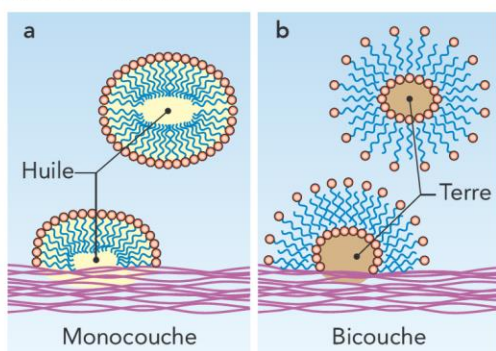
Dans le second cas, l'atome de carbone est lié à un atome de magnésium moins électronégatif que lui et porte une charge partielle négative.

Les charges partielles portées par les atomes de chlore ont le même signe, car, dans chacun des cas proposés, l'atome de chlore est lié à un atome moins électronégatif que lui, que ce soit le carbone ou le magnésium.

l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone.

c. L'ion carboxylate a des affinités avec les molécules d'eau, car le groupe CO_2^- peut engager des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. L'ion carboxylate a des affinités avec les chaînes carbonées des graisses, car il possède une longue chaîne carbonée qui peut interagir par liaisons de Van der Waals avec les chaînes carbonées des graisses.

d. Ces propriétés permettent d'expliquer l'utilisation du savon comme détergent. L'ion carboxylate peut interagir avec les molécules d'eau, mais aussi avec les chaînes carbonées des graisses. Selon la nature de la salissure, l'ion carboxylate interagit par son extrémité CO_2^- ou par sa chaîne carbonée. Il se forme ainsi autour de la salissure une monocouche ou une bicouche de savon :



Comprendre un énoncé

26 Synthèse du 1-chlorobutane

1. Équation de la réaction :



2. a. Les bandes d'absorption caractéristiques du butan-1-ol sont la bande large et forte, entre 3200 et 3500 cm^{-1} , correspondant à la liaison $\text{O}-\text{H}$, et la bande, vers 1450 cm^{-1} , correspondant à la liaison $\text{C}-\text{O}$.

b. On pourrait suivre l'évolution du système réactionnel en étudiant l'évolution de la valeur de l'absorbance du mélange réactionnel à une longueur d'onde voisine de 3300 cm^{-1} .

3. Cette réaction est une réaction de substitution : le groupe hydroxyle est remplacé par un atome de chlore.

4. a. La liaison entre l'atome de chlore et celui d'hydrogène est polarisée puisque les électronégativités de ces deux atomes sont différentes.

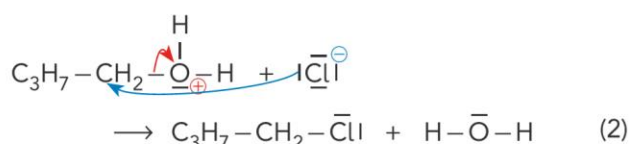
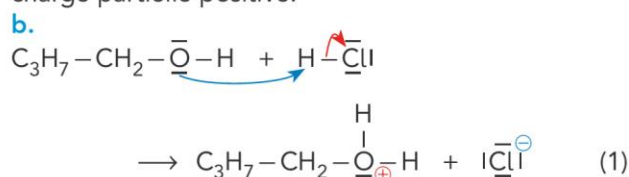
L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, l'atome de chlore porte une charge partielle négative et celui d'hydrogène porte une charge partielle positive.

b. Les liaisons établies par l'atome d'oxygène sont polarisées, car l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène, les électronégativités de ces atomes différant toutes entre elles. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les atomes d'hydrogène et de carbone, il porte une charge partielle négative dans le butan-1-ol.

5. a. Étape (1) : le butan-1-ol possède un site donneur de doublet d'électrons, l'atome d'oxygène, puisqu'il possède deux doublets non liants : c'est le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu dans cette étape. Il possède deux sites accepteurs de doublet d'électrons : l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone liés à l'atome d'oxygène. En effet, ces deux atomes portent des charges partielles positives.

Le chlorure d'hydrogène possède un site donneur de doublet d'électrons : l'atome de chlore, qui possède trois doublets non liants. Il possède aussi un site accepteur de doublet d'électrons, l'atome d'hydrogène, qui porte une charge partielle positive. Cet atome d'hydrogène est le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu dans cette étape.

Étape (2) : l'ion chlorure est un site donneur de doublet d'électrons, car il possède quatre doublets non liants. Le cation possède un site accepteur de doublet d'électrons : l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène. En effet, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, l'atome de carbone porte une charge partielle positive.



6. On a $n_0(\text{ol}) = \frac{\rho(\text{ol}) \cdot V(\text{ol})}{M(\text{ol})}$

$$= \frac{0,80 \times 25,0}{4 \times 12,0 + 10,0 + 16,0}$$

$$= 0,27 \text{ mol,}$$

$$n_0(\text{HCl}) = c \cdot V(\text{ac}) = 0,77 \text{ mol.}$$

$n_0(\text{ol}) < n_0(\text{HCl})$: le butan-1-ol est le réactif limitant.

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

$$R = \frac{n(\text{RCl})}{n_0(\text{ol})} = \frac{m}{M(\text{RCl}) \cdot n_0(\text{A})}$$

$$= \frac{17,5}{0,27 \times 4 \times 12,0 + 9,0 + 35,5} = 0,70,$$

soit 70 %.