

Nous continuons la classification des réactions, en nous intéressant plus particulièrement aux modifications de groupe et aux modifications de chaîne.

Compétences

Voici la compétence que vous devez acquérir à l'issue de cette séance :

- Savoir distinguer les réactions qui s'accompagnent d'une modification de groupe, de celles qui correspondent à une modification de la chaîne carbonée ;
- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide ;
- Utiliser le nom systématique d'une molécule organique pour identifier ses groupes caractéristiques et sa chaîne carbonée.

Conseil : travaillez sur le cours à compléter, comme d'habitude. Vous devez écrire le exemple d'assimiler !

Correction des exercices de la séance 18.1

18.1 N° 5 p. 313 – Catégorie d'une réaction

- a. Une double liaison est détruite : il s'agit d'une addition, un groupe d'atome est ajouté à la double liaison.
- b. Il s'agit d'une substitution : l'iode I est remplacé par la molécule d'ammoniac NH_3 .
- c. Une double liaison est créée, une petite molécule est éliminée (l'eau H_2O) : il s'agit d'une élimination.

- a. Il s'agit d'une substitution : un hydrogène H du noyau benzénique (à six atomes de carbone reliés par des liaisons doubles conjuguées) est remplacé par un groupe acétate.
- b. Il s'agit d'une élimination : une double liaison est créée (elle est « cachée » dans le dioxyde de carbone $O=C=O!$).
- c. Il s'agit d'une substitution : un hydrogène du groupe amine NH_2 — est substitué par un groupe acétate.
- d. Il s'agit d'une élimination : un cycle se forme, ce qui est équivalent à la formation d'une double liaison, puisque deux atomes de carbone perdent respectivement dans ce cas un hydrogène H et un chlore Cl, avec élimination d'une molécule de chlorure d'hydrogène HCl .

3 Activité documentaire : le pétrole, c'est raffiné !

Les molécules organiques qui constituent le pétrole brut subissent des modifications de chaîne carbonée afin d'être utilisables ou valorisables.

Le pétrole est un mélange de plusieurs centaines d'hydrocarbures différents issus de la dégradation d'organismes végétaux ou animaux effectuée il y a environ cent millions d'années. N'étant pas directement adapté aux besoins économiques, le pétrole brut doit être raffiné, c'est-à-dire subir un ensemble de procédés permettant de le transformer en produits utiles.

La première étape du raffinage est la distillation fractionnée. Elle permet d'obtenir différentes « coupes » pétrolières (figure 1). Certaines de ces coupes sont directement exploitables, par exemple les gaz (méthane, éthane, propane, butane), utilisés comme combustibles domestiques, ou le kérosène, utilisé comme carburant dans les réacteurs d'avion. Ce n'est pas le cas du naphta, qui sert de base à la fabrication du carburant automobile. Le naphta est constitué principalement d'alcanes

linéaires contenant cinq à dix atomes de carbone. Dans le moteur à combustion des voitures, ce carburant, mélangé à l'air, présente l'inconvénient de s'auto-enflammer avant que l'étincelle n'ait jailli de la bougie. Ce phénomène de préallumage se produit beaucoup moins avec les alcanes ramifiés. Le **reformage** des alcanes linéaires permet d'augmenter la proportion d'alcanes ramifiés et donc d'améliorer la qualité de l'essence, mesurée par son indice d'octane. Par exemple, dans le cas du pentane, un reformage catalytique permet d'obtenir majoritairement du méthylbutane (33 %), ainsi que les produits suivants : pent-1-ène, pent-2-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, méthylbut-2-ène et cyclopentane.

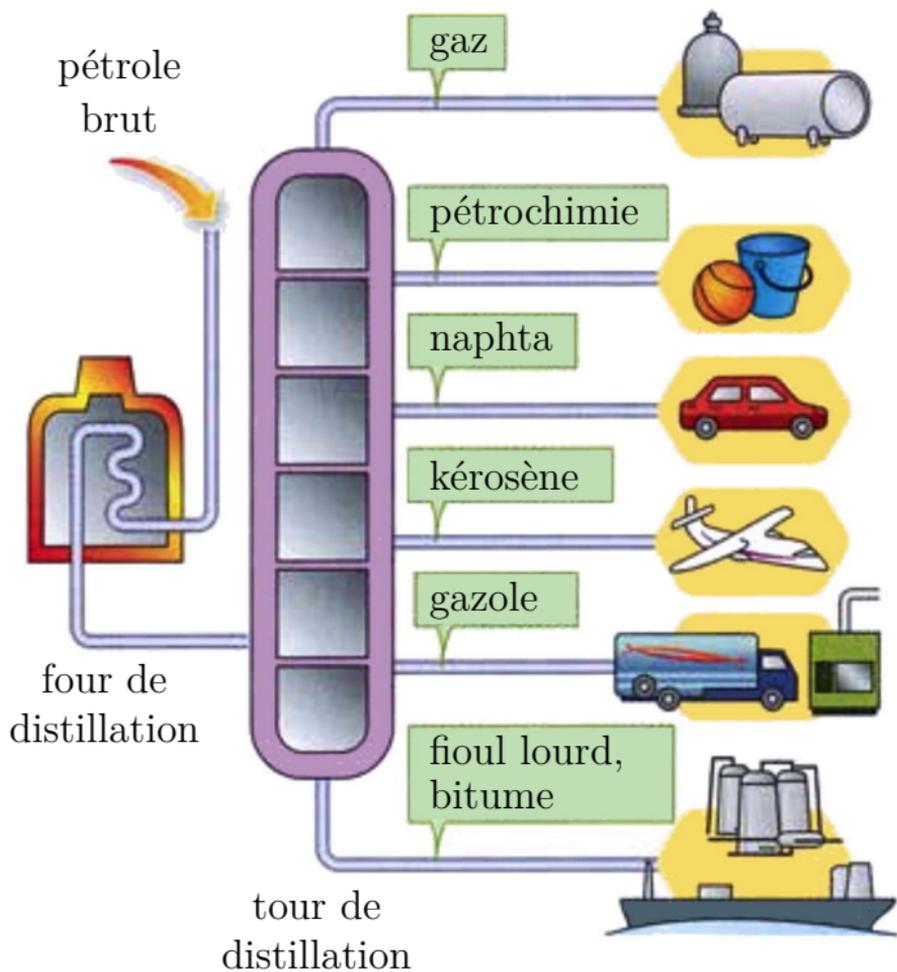


FIG. 1 – Tour de distillation et usage des différentes coupes pétrolières.

Les coupes pétrolières dites « lourdes » (comme le gazole, constitué d'alcane contenant treize à vingt atomes

de carbone) subissent quant à elles une opération de **craquage**, au cours de laquelle les molécules à longue chaîne carbonée sont « cassées » afin d'obtenir des molécules à chaîne plus courte. La réaction en figure 2 en donne un exemple.

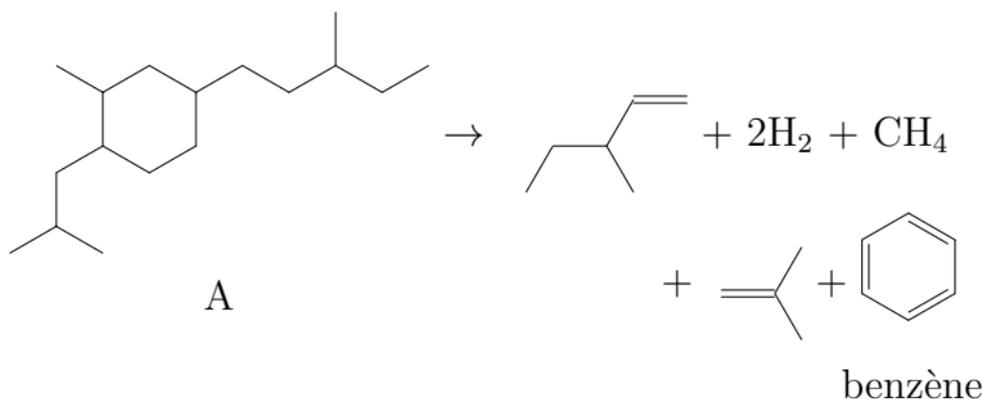


FIG. 2 – Exemple de réaction de craquage.

Certains produits obtenus par reformage ou craquage du pétrole servent de base à la fabrication des matières plastiques. Ainsi, la **polymérisation** de l'éthylène H₂C=CH₂, obtenu par craquage, permet d'obtenir le polyéthylène $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ utilisé principalement dans les emballages et sacs plastiques.

a. Rappeler le principe de la distillation fractionnée.

- b. La mention « 95 » traduit la valeur de l'indice d'octane de l'essence Super sans plomb. En effectuant une recherche, éventuellement sur internet, déterminer ce que cela signifie.
- c. Donner la formule topologique du pentane, et de chaque produit listé dans le texte obtenu lors de son reformage.
- d. Pour chacun des produits obtenus lors du reformage du pentane, choisir parmi les mots suivants celui ou ceux qui vous paraissent décrire la réaction qui conduit à sa formation : *isomérisation*, *déshydrogénation*, *cyclisation*.
- e. Vérifier que l'équation du craquage catalytique de la molécule A ci-dessus est équilibrée.
- f. Nommer les deux alcènes obtenus.
- g. Qu'ont de particulier les trois doubles liaisons présentes dans le benzène ?

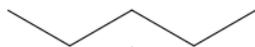
h. Qu'est-ce qui, dans la chaîne carbonée, se conserve lors d'un reformage et ne se conserve pas lors d'un craquage ou d'une polymérisation ?

i. En déduire une classification des modifications de chaîne en trois catégories.

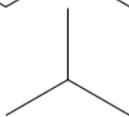
4 Cours : les modifications de chaîne

4.1 Les chaînes carbonées

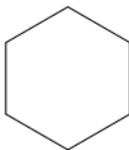
Une chaîne carbonée peut être :



linéaire



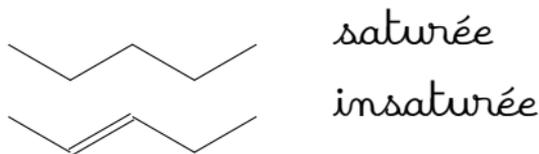
ramifiée



cyclique

Rappel (suite) : selon si elle contient uniquement des liaisons simples, ou alors au moins une liaison multiple,

une chaîne carbonée peut être :



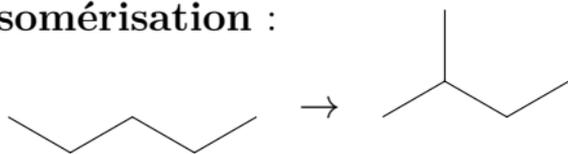
j . En guise d'entraînement : nommer les molécules précédentes.

4.2 Modifier en conservant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne

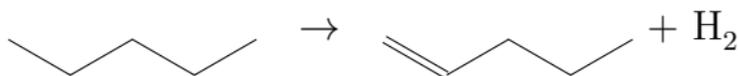
Comme on l'a vu dans l'activité précédente, les longues chaînes carbonées saturées formant des coupes de distillation de moindre intérêt peuvent subir un **reformage**, dans le but par exemple pour augmenter l'indice d'octane.

Trois types de réactions peuvent avoir lieu, dont voici des exemples (il est plus parlant de donner des exemples qu'une définition !) :

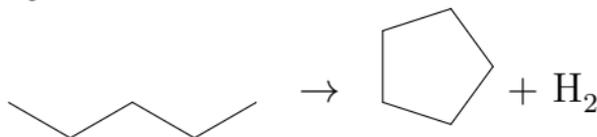
- l'isomérisation :



- la déshydrogénation :



- la cyclisation :



k. Vérifiez qu'il y a conservation du nombre d'atomes de carbone sur les exemples de réactions de reformage du pentane. Quelle est l'utilité de chaque type de reformage ?

Autrement dit, le reformage consiste à modifier la forme de la chaîne carbonée, sans en changer le nombre d'atomes de carbone.

Le reformage est un cas particulier d'un type de modification de chaîne avec conservation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.

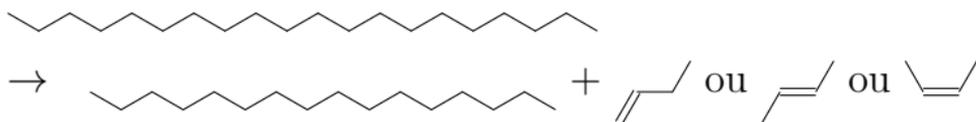
Définition

Le lieu avec conservation du nombre d'atome dans la molécule. Le ty

4.3 Modifier en diminuant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne

Continuons de nous appuyer sur l'activité précédente. Le **craquage** consiste à « casser » des chaînes d'hydrocarbures saturés, pour former des hydrocarbures plus légers (c'est-à-dire avec un nombre d'atomes de carbone dans la chaîne plus faible).

Voici un exemple de craquage « catalytique » (il faut utiliser un catalyseur) de la paraffine (assimilée à l'eicosane $C_{20}H_{42}$), pour produire de l'hexadécane $C_{16}H_{34}$, ainsi qu'un mélange d'alcènes :



1 . Nommez les trois alcènes formés.

Autrement dit, le craquage consiste à raccourcir la chaîne carbonée, en lui enlevant quelques atomes de carbone.

Définition

Les

peuvent être « cassées

rac-

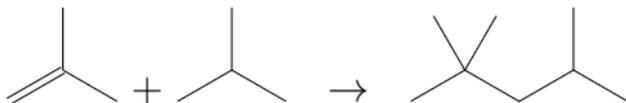
courcissement de chaîne.

4.4 Modifier en augmentant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne

- L'**alkylation** permet de rallonger la chaîne carbonée d'un alcane, en le faisant réagir avec un alcène. Cette réaction, inverse du craquage, permet d'utiliser des coupes très légères pour produire des composés à haut indice d'octane (en fait, le besoin en carburant est tel que tout est bon, reformage, craquage ou alkylation, pour en produire plus).

Exemple

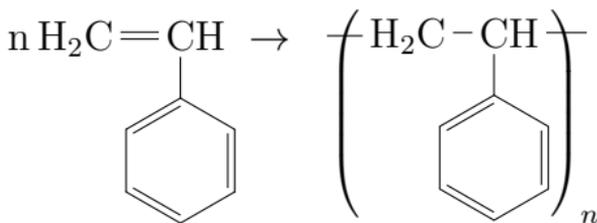
Le 2,2,4-triméthylpentane peut être obtenu par :



- La **polymérisation** ou polyaddition permet de rallonger la chaîne en additionnant les unes aux autres des petites molécules appelées *monomères*. On obtient une énorme molécule, appelée *polymère*, pouvant compter des milliers d'atomes.

Exemple

La polymérisation du styrène pour former le polystyrène, matière plastique très commune, utilisé sous sa forme expansé comme isolant thermique.



Définition

La réaction entre plusieurs molécule
bonée allongement de
chaîne.

5 Cours : les modifications de groupe

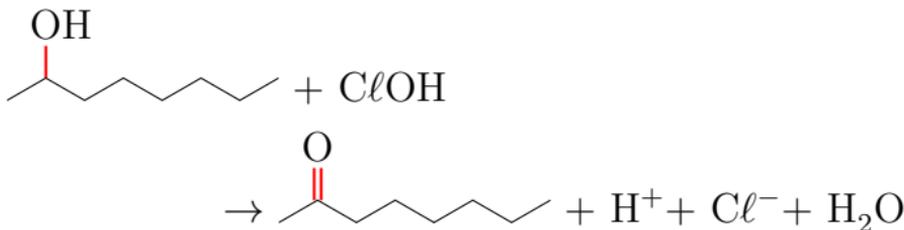
Comme déjà abordé, un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes qui confère des propriétés spécifiques à la molécule qui le possède. Il est associé à une **fonction chimique** de la molécule.

Groupe caractéristique	Fonction chimique
hydroxyle -OH	alcool R-OH
amine $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \end{array}$	amine $\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{R}'' \\ \\ \text{R}' \end{array}$
carbonyle $\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	aldéhyde $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	cétone $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{O} \end{array}$
carboxyle $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	acide carboxylique R-COOH
ester $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	ester R-COOR'

Groupe caractéristique	Fonction chimique
amide $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	amide $\text{R}-\text{CONH}_2$

Exemple

L'oxydation ménagée de l'octan-2-ol par l'acide hypochloreux ClOH produit de l'octan-2-one :



Le groupe caractéristique hydroxyle (fonction alcool) est transformé en groupe carbonyle (fonction cétone).

Définition

Le
nique modifications
de groupe(s) caractéristique(s) de la molécule.

6 Cours : les composés polyfonctionnels

 Étudiez le cours du livre p. 306.

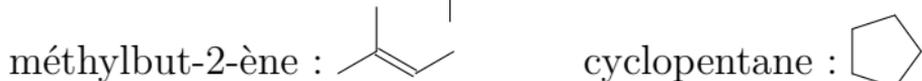
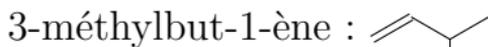
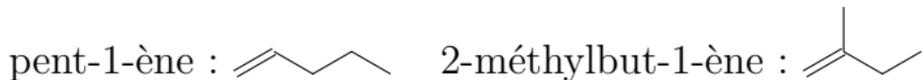
Correction des questions de la séance

Activité documentaire (le pétrole, c'est raffiné!)

- a. La distillation est une technique de séparation de liquides miscibles ayant des températures d'ébullition différentes. À la différence de la distillation simple, la distillation fractionnée utilise une colonne de frac-

tionnement (ou colonne de Vigreux), améliorant ainsi la qualité de la séparation.

- b. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 lorsque celui-ci se comporte, du point de vue de l'auto-allumage, comme un mélange de 95 % de 2,2,4-triméthylpentane, qui est résistant à l'auto-inflammation (son indice d'octane est de 100) et de 5 % d'heptane, qui lui s'autoenflamme facilement (son indice d'octane est de 0).



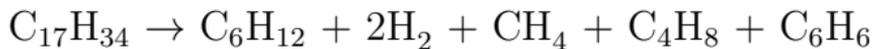
- d. Méthylbutane : isomérisation (la chaîne linéaire est transformée en chaîne ramifiée) ;

Pent-1-ène et pent-2-ène : déshydrogénation (deux H sont éliminés, une double liaison se forme) ;

2-Méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène et méthylbut-2-ène : isomérisation et déshydrogénation ;

Cyclopentane : cyclisation.

e. La réaction est effectivement équilibrée (utilisez C_nH_{2n} pour la formule générale d'un cycloalcane ou d'un alcène, ou éventuellement écrivez leurs formules semi-développées) :



f. Ce sont le méthylpropène et le 3-méthylpent-1-ène.

g. Elles sont conjuguées.

h. Le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée est inchangé dans le cas du reformage.

i. Une modification de chaîne peut se faire avec :

- conservation du nombre d'atomes de carbone ;
- diminution du nombre d'atomes de carbone (raccourcissement de la chaîne) ;
- augmentation du nombre d'atomes de carbone (allongement de chaîne).

Cours

(les modifications de chaîne)

j. Pentane ; méthylpropane ; cyclobutane ; pentane ; (E)-pent-2-ène.

k. Isomérisation du pentane en méthylbutane : deux chaînes à 5C ; permet de transformer un hydrocarbure linéaire en hydrocarbure ramifié.

Déshydrogénation du pentane en pent-1-ène : deux chaînes à 5C ; il y a formation d'une double liaison dans la chaîne carbonée, permet de transformer une chaîne saturée en chaîne insaturée.

Cyclisation du pentane en cyclopentane : deux chaînes à 5C ; permet de former un cycle.

1. De gauche à droite : (E)-but-1-ène ; (E)-but-2-ène ; (Z)-but-2-ène.

 **Exercices de la séance 18.2 – N° 3, 4, 6, 8 et 22 p. 312 à 317.**