

Quelques manipulations de chimie organique

par André et Odile DURUPTHY
Lycée Paul Cézanne, 13100 Aix-en-Provence

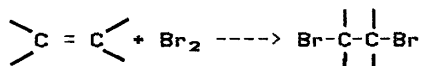
1. ÉTUDE DE QUELQUES HYDROCARBURES INSATURÉS NATURELS

1.1. Tests préliminaires

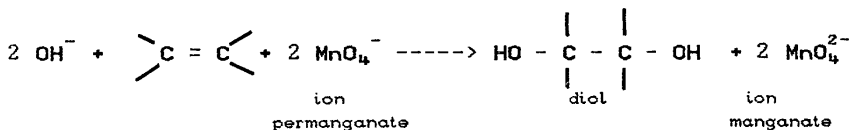
Préparer une solution à 5 % (en volume : 1 ml pour 20) de cyclohexène ou de 2-méthylbut-2-ène ou de tout autre alcène dans du cyclohexane.

Prévoir une solution aqueuse diluée et une solution organique (dans du dichlorométhane CH_2Cl_2) diluée de dibrome. Préparer dans un bécher ou un verre à pied une solution diluée légèrement basique (avec la soude) de permanganate de potassium.

Dans un tube à essai mettre 1 ml de solution d'alcène et 1 ml de solution de dibrome, agiter, la coloration disparaît : il y a eu addition de dibrome sur l'alcène :



Dans un tube à essai mettre 1 ml de solution d'alcène et 1 ml de solution de permanganate basique, agiter, la solution prend une belle teinte verte caractéristique de la formation de l'ion manganate MnO_4^{2-} ; l'alcène réagit avec l'ion permanganate pour donner un diol et l'ion manganate.



Ces deux tests vont nous permettre de mettre en évidence la présence d'insaturation dans quelques produits naturels.

1.2. Insaturation de corps gras naturels : *d'après Journal of Chemical Education Avril 1985 page 320 et Chem Matters Decembre 1989 pages 7-11.*

De nombreux corps gras naturels (beurre, lard, saindoux, gras animal, huile végétale ou animale,...) sont des mélanges de triglycérides, triesters du glycérol et d'acides gras (acides carboxyliques à longues chaînes) qui présentent pour nombre d'entre eux des insaturations (cf. tableau 1 et 2) comme nous allons le vérifier.

Les huiles sont utilisées non diluées, les corps gras solides sont dissous (partiellement) dans un solvant organique tel que le cyclohexane ou le dichlorométhane. On prépare ainsi des «solutions» de beurre, de lard, de gras de bœuf,... et également de margarine.

Dans un tube à essai mettre 1 ml de solution de dibrome ajouter quelques gouttes de «corps gras» agiter, observer, conclure. Recommencer en remplaçant la solution de dibrome par celle de permanganate basique. Conclure.

On peut à propos de cette manipulation parler du rancissement des corps gras, de la fabrication des margarines (principale utilisation de l'hydrogénation catalytique des alcènes).

1.3. Autres produits insaturés courants

L'essence de térébenthine contient entre autre un pinène (cf. tableau 3) ; il est facile de vérifier avec les tests ci-dessus l'existence d'insaturations dans le produit commercial. On peut aussi préparer une solution (dans le cyclohexane) de sève de conifères soit en la récupérant sur le tronc soit en écrasant dans un mortier (en présence de solvant) des fruits de conifères. Faire les tests ci-dessus.

Les écorces d'oranges et celles de citrons contiennent deux molécules isomères, en fait énantiomères du limonène (cf. tableau 3). Préparer une solution d'écorce de ces deux fruits en les écrasant dans un mortier en présence de cyclohexane et tester la présence de composés éthyléniques.

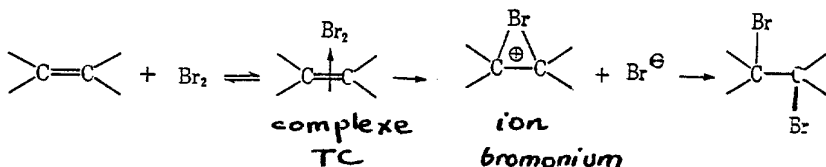
1.4. Un arc-en-ciel chimique : (*Journal of Chemical Education* Décembre 1986 page 1092-1094)

Dans une éprouvette à pied verser jusqu'à mi-hauteur une solution contenant un quart de purée de tomates (naturelle ou achetée dans le commerce) et trois quart d'eau.

Compléter alors l'éprouvette avec une solution aqueuse de dibrome. Observer puis agiter avec une baguette de verre. Un «arc-en-ciel» apparaît alors dans l'éprouvette.

La réaction est aussi possible avec du jus concentré de carottes.

Le jus de tomate contient, comme le jus de carottes, un composé polyinsaturé qui lui confère en partie sa couleur (cf. tableau 3). Lors de la réaction avec le dibrome il se forme dans un premier temps un intermédiaire réactionnel (qui est un complexe avec transfert de charge : «complexe TC» relativement stable dans ce cas, qui est bleu.)



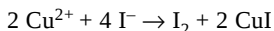
Dans le haut de l'éprouvette le complexe, en présence de dibrome en excès disparaît rapidement (solution jaune) en bas la solution contient essentiellement du jus de tomate (solution rouge orangée). Les diverses teintes observées résultent de superpositions de divers milieux, un gradient de concentration en dibrome et en jus de tomate assure la continuité du phénomène.

2. UN TEST SIMPLE POUR L'ACÉTYLÈNE : LA FORMATION D'ACÉTYLURE CUIVREUX

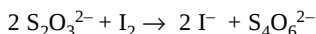
Par action de l'acétylène sur une solution du complexe diammine cuivre (I) il se forme «l'acétylure cuivreux» Cu_2C_2 .

Généralement on prépare le complexe diamminecuivre (I) en traitant par de l'ammoniac la solution obtenue par action de l'oxyde de cuivre (II) sur le métal cuivre en présence d'acide chlorhydrique concentré. Cette préparation, à faire sous une hotte, peut être très avantageusement remplacée par celle que nous proposons.

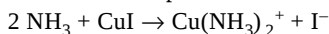
A 1 ml de sulfate de cuivre ajouter un excès d'iodure de potassium un précipité blanc apparaît c'est l'iodure de cuivre (I) et la solution brunit par formation de diiode :



Ajouter alors du thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration brune :



Ajouter alors quelques gouttes d'ammoniac, le précipité blanc disparaît et la solution devient bleue pâle :



L'introduction d'un petit cristal de carbure de calcium donne alors un très beau précipité rouge de Cu_2C_2 .

3. CHIMIE ET ALIMENTATION

3.1. Cuisson d'œufs durs

Faire cuire deux œufs à l'eau bouillante, le temps nécessaire pour qu'ils soient bien durs. Placer ensuite l'un d'eux dans de l'eau glacée puis le mettre dans le freezer d'un réfrigérateur, laisser l'autre refroidir dans son eau de cuisson. Lorsqu'ils sont bien froids tous les deux les écaler et séparer délicatement le jaune du blanc. Les deux jaunes sont différents, l'un est jaune, c'est celui qui a été vite refroidi, l'autre est plutôt vert. Cette pellicule verte est du sulfure de fer (II). En effet lors de la cuisson la dégradation des protéines du blanc s'accompagne d'un dégagement de sulfure d'hydrogène qui vient réagir avec le fer (II) présent dans les protéines du jaune ; cette réaction est quasi stoppée lors du refroidissement brutal de l'œuf.

Il semble difficile de mettre en évidence les ions sulfure par contre la présence de fer (II) peut être confirmée.

Test préliminaire

Dans un tube à essais mettre une spatule de sulfate de fer (II) (sel de Mohr par exemple), 2 ml d'eau et quelques gouttes de thiocyanate de potassium : la solution reste vert pâle (elle rosit lentement à l'air). Ajouter à présent une goutte de thiocyanate de potassium à 1 ml de chlorure de fer (III), la solution devient rouge sang par formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Ce test sensible jusqu'à 10^{-5} mol/l va nous permettre de repérer l'élément fer.

Essai

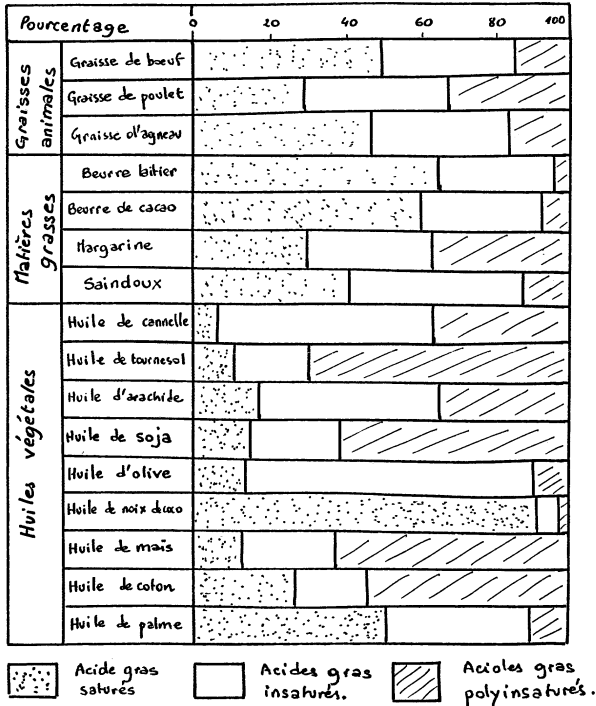
Peler la pellicule verte du «jaune d'œuf» ajouter 2 ml d'eau, agiter puis ajouter une petite spatule de thiocyanate de potassium solide. Rien n'est observable, ajouter alors quelques gouttes d'acide nitrique concentré, le milieu rougit (l'acide nitrique oxyde les ions fer (II) en fer (III)).

On peut vérifier que l'action de l'acide nitrique seul est sans effet sur le jaune d'œuf. Bien sûr, il est ainsi possible de vérifier la présence de fer (II) dans tout jaune d'œuf.

3.2. Du fer dans les épinards

Faire macérer, dans de l'eau bouillante, quelques feuilles d'épinards, récupérer le jus, ajouter une spatule de thiocyanate de potassium : rien ne se passe, ajouter alors quelques gouttes d'acide nitrique concentré, la solution rougit : les épinards contiennent du fer (II).

1. COMPOSITION DE QUELQUES CORPS GRAS



2. QUELQUES ACIDES GRAS

ACIDES GRAS SATURÉS :

Acide butanoïque $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

Acide caproïque $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

Acide caprique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$

Acide laurique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$

Acide myristique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$

Acide palmitique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

Acide stéarique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

ACIDES GRAS INSATURÉS :

Acide palmitoléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$

Acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

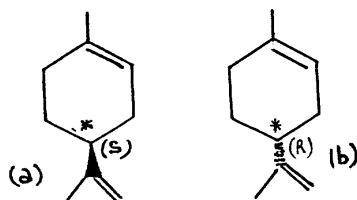
ACIDES GRAS POLYINSATURÉS :

Acide linoléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

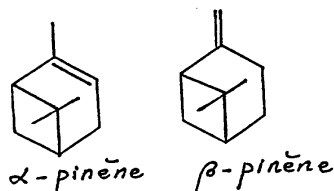
Acide linolénique $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Acide arachidonique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

3. ALCÈNES NATURELS



- Limonène du citron (a) de l'orange (b)



- Pinènes

4. β -CAROTÈNE (CAROTTES) (a)
LYCOPÈNE (TOMATES) (b)

