

Caractérisation des produits à l'issue d'une synthèse

☛ Contexte de la séance :

Lors du TP de Chimie 02, nous avons isolé deux espèces chimiques distinctes d'un mélange réactionnel :

- un solide blanc (noté **S** dans la suite), sensé être de l'**acide benzoïque BH** ;
- un liquide organique incolore (noté **L** dans la suite), sensé être de l'**alcool benzylique A**.

Le but du TP de Chimie 03 est de vérifier que les espèces isolées lors du TP de Chimie 02 sont bien celles attendues. Pour cela, différentes techniques de caractérisation vont être employées.

☛ Données physico-chimiques :

Voir le tableau de données du TP de Chimie 02.

☛ Travail préparatoire :

Pour pouvoir travailler efficacement lors de ce TP, il est indispensable de consulter et de vous approprier certaines des méthodes expérimentales et techniques de chimie organique de la Fiche Technique 05. On lira donc avant de venir en TP les paragraphes suivants :

- X- Rendement
- XI- Principe d'utilisation du banc Köfler
- XII- Chromatographie sur Couche Mince
- XIII- Mesure d'un indice de réfraction

Pour préparer ces séances, vous pouvez aussi visualiser avec intérêt les vidéos des liens ci-dessous celles des liens ci-dessous.

CCM	Banc Köfler,	Refractomètre
https://youtu.be/XuO9EPJcY7I	https://www.youtube.com/watch?v=5UKnz8kIOJ4	https://www.youtube.com/watch?v=JNlWGoJ6d1l
 Ne regarder que les 10 premières minutes (car au-delà, il s'agit de notions hors-programme)	 vidéo de 3'20.	 vidéo de 2'34

☛ Questions préliminaires :

- ⚡1- L'état physique dans lequel **S** est obtenu est-il en accord avec le fait que **S** est sensé être de l'acide benzoïque ? Répondre à l'aide des données physico-chimiques du tableau introductif du TP de Chimie 02.
- ⚡2- De même, l'état physique dans lequel **L** est obtenu est-il en accord avec le fait que **L** est sensé être de l'alcool benzylique ?

I- CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Cinq dépôts vont être réalisés sur la plaque de chromatographie : le benzaldéhyde **X** commercial, l'acide benzoïque **BH** commercial, l'alcool benzylique **A** commercial, le solide blanc **S** obtenu à l'issue des traitements de la phase aqueuse et le liquide **L** obtenu à l'issue des traitements de la phase organique.

- ⚡3- Classer ces 5 dépôts en deux natures différentes : espèces à analyser, espèces témoins.

⤵ Remplir la cuve de chromatographie avec un fond d'éluant, c'est-à-dire quelques millimètres au fond de la cuve et refermer le couvercle afin de saturer la cuve en vapeurs d'éluant (ici, l'éluant est un mélange cyclohexane/éther 4/1)).

⤵ Dans un petit bécher ou dans un petit tube, introduire la pointe d'une spatule du solide **S** puis rajouter environ 2 mL d'éther : cette solution servira à réaliser le dépôt de **S** sur la plaque de chromatographie.

⤵ Dans un autre petit bécher ou dans un autre petit tube, introduire 2 ou 3 gouttes du liquide **L** puis rajouter environ 2 mL d'éther : cette solution servira à réaliser le dépôt de **L** sur la plaque de chromatographie.

⤵ Préparer avec soin la plaque de CCM, en faisant notamment attention que l'espacement entre les dépôts de **X**, **BH**, **A**, **S** et **L** soit régulier et en ne les plaçant pas trop près du bord de la plaque de chromatographie.

⤵ Placer la plaque de CCM dans la cuve à chromatographie

⤵ Retirer la plaque de CCM quand le front de l'éluant est situé entre 1 et 2 cm du bord supérieur (ne pas oublier de repérer la position du front de l'éluant avec un coup de crayon au moment où on retire la plaque).

⤵ Après avoir mis les lunettes de protection aux UV, placer la plaque de CCM sous la lampe UV et repérer les taches associées aux différentes espèces chimiques en les entourant au crayon papier.

- ⚡4- A quoi sert le passage sous la lampe UV ?
- ⚡5- Reproduire l'allure du chromatogramme obtenu puis l'exploiter en indiquant ce qu'on peut conclure concernant le solide S et le liquide L analysés.
- ⚡6- Calculer le rapport frontal (avec deux chiffres significatifs) de **X**, **BH** et **A** dans les conditions expérimentales précédentes (voir **XII-** de la Fiche Technique 05).

II- CARACTERISATION PAR MESURE DE LA TEMPERATURE DE FUSION

- 7- Avec quel appareil peut-on déterminer la température de fusion d'un solide ?
- 8- Avant la première utilisation de l'appareil, il faut l'étalonner. Parmi les différentes espèces chimiques étalons disponibles au laboratoire, indiquer laquelle il faut choisir pour étalonner l'appareil en justifiant le choix.

► Si vous êtes le premier à utiliser l'appareil, l'étalonner en suivant les consignes d'usage.
► Mesurer alors la température de fusion du solide S.
► Une fois la mesure terminée, retirer l'excédent de solide encore présent sur l'appareil à l'aide d'un coton en suivant les consignes indiquées dans la Fiche Technique 05.

- 9- Indiquer la valeur de la température de fusion obtenue et commenter le résultat obtenu (voir **XI-** de la Fiche Technique 05).

III- CARACTERISATION PAR MESURE D'UN INDICE DE REFRACTION

- 10- Avec quel appareil mesure-t-on l'indice de réfraction d'un liquide au laboratoire ?

► En suivant les consignes indiquées dans la Fiche Technique 05, déterminer la valeur de l'indice de réfraction du liquide L.

- 11- Indiquer la valeur obtenue et la commenter (voir **XIII-** de la Fiche Technique 05).

IV- RENDEMENTS D'EXTRACTION

Pour réaliser les manipulations du TP de Chimie 02 et 03, vous avez travaillé sur un volume $V_0 = 35 \text{ mL}$ d'un mélange réactionnel issu d'une réaction de Cannizzaro. Une analyse de cette solution montre que les ions benzoate B^- et l'alcool benzylique A y sont tous les deux à la concentration molaire $C = 1,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

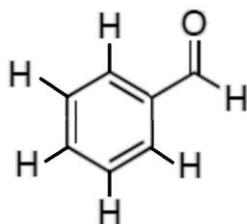
- 12- A l'aide des valeurs des masses m_1 , m_2 , m_3 et m_4 relevées lors du TP de Chimie 02, déterminer les rendements d'extraction η_1 et η_2 avec lesquels vous avez respectivement obtenu l'acide benzoïque d'une part et l'alcool benzylique d'autre part (voir **X-** de la Fiche Technique 05).

Rappel : lors du TP de Chimie 02, on a parfois regroupé le liquide L de plusieurs binômes lors de l'utilisation de l'évaporateur rotatif. Donc attention à la manipulation des masses m_1 et m_2 ...

V- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

- 13- A l'aide des tables de données, prévoir l'allure des spectres attendus pour le benzaldéhyde X, l'acide benzoïque BH et l'alcool benzylique A.

Benzaldéhyde X



Infrarouge :

Bande forte ❶ autour de $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\dots\dots\dots$ de la famille des $\dots\dots\dots$;

Bande moyenne ❷ à $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\dots\dots\dots$ de la famille des $\dots\dots\dots$;

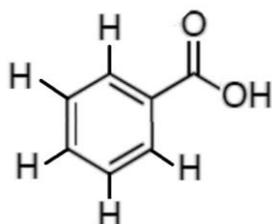
RMN ^1H : (on considère que les protons du cycle appartiennent au même GPE)

Cette molécule présente $\dots\dots$ GPE différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant $\dots\dots$ signaux.

Le $\dots\dots$ n'a pas de H voisin. Le signal ❶ de ce GPE sera donc un $\dots\dots\dots$ d'intégration ... pour un déplacement chimique aux alentours de $\delta \approx \dots\dots\dots$ ppm car c'est un H de type R-CH=O.

Le signal ❷ concernant les $\dots\dots$ admettra un déplacement chimique $\delta \approx \dots\dots\dots$ ppm (car ce sont des H de type Ar-H) et il sera d'intégration $\dots\dots$. Ces H n'étant pas strictement $\dots\dots\dots$, le signal observé est un massif (signal avec un nombre de pics non déterminable).

Acide benzoïque BH



Infrarouge :

Bande forte ❶ autour de $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\dots\dots\dots$ de la famille des $\dots\dots\dots$;

Bande moyenne et large ❷ entre $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\dots\dots\dots$ de la famille des $\dots\dots\dots$;

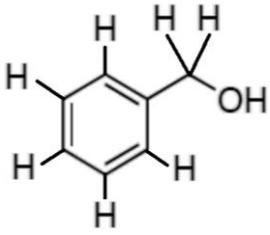
RMN ^1H : (on considère que les protons du cycle appartiennent au même GPE)

Cette molécule présente $\dots\dots$ GPE différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant $\dots\dots$ signaux.

Le $\dots\dots$ est lié à un hétéroatome. Le signal ❶ de ce GPE sera donc un $\dots\dots\dots$ d'intégration ... pour un déplacement chimique aux alentours de $\delta \approx \dots\dots\dots$ ppm car c'est un H de type R-COOH.

De même que pour le benzaldéhyde X, le signal ❷ concernant les $\dots\dots$ admettra un déplacement chimique $\delta \approx \dots\dots\dots$ ppm, sera d'intégration $\dots\dots$ et ce sera un massif.

Alcool benzylique **A**



Infrarouge :

Bande forte et large ❶ entre $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{cm}^{-1}$ et $\sigma \approx \dots\dots\dots \text{cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\dots\dots\dots$ de la famille des $\dots\dots\dots$;

RMN ^1H : (on considère que les protons du cycle appartiennent au même GPE)

Cette molécule présente $\dots\dots$ GPE différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant $\dots\dots$ signaux.

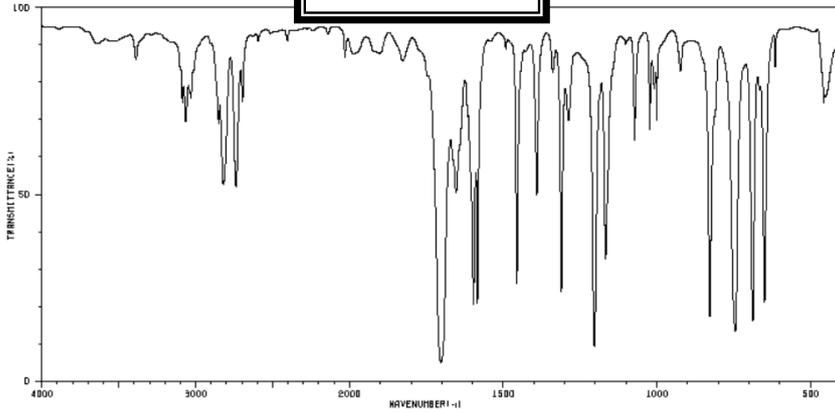
Le $\dots\dots$ est lié à un hétéroatome. Le signal ❶ de ce GPE sera donc un $\dots\dots\dots$ d'intégration $\dots\dots$.

Les $\dots\dots$ n'ont pas de H voisin. Le signal ❷ de ce GPE sera donc un $\dots\dots\dots$ d'intégration $\dots\dots$.

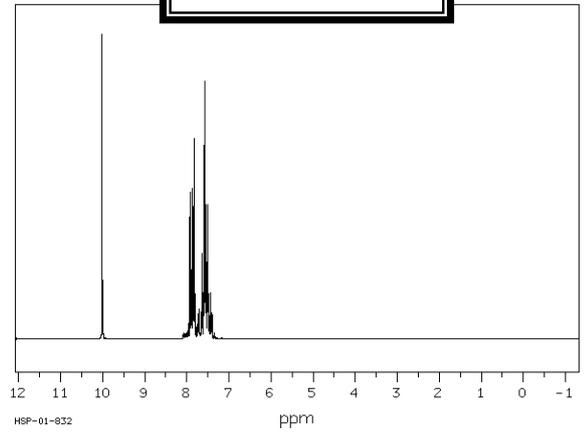
De même que pour le benzaldéhyde **X** et pour l'acide benzoïque **BH**, le signal ❷ concernant les $\dots\dots$ admettra un déplacement chimique $\delta \approx \dots\dots\dots$ ppm, sera d'intégration $\dots\dots$ et ce sera un massif.

14- On donne ci-dessous les spectres infrarouge et de RMN ^1H du benzaldéhyde **X**, de l'acide benzoïque **BH** et de l'alcool benzylique **A**. A l'aide de la réponse à la question 13-, attribuer chaque spectre à sa molécule.

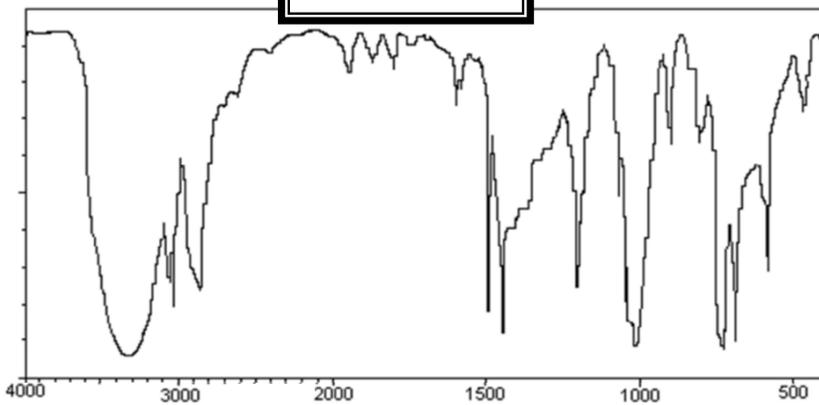
Spectre IR-1



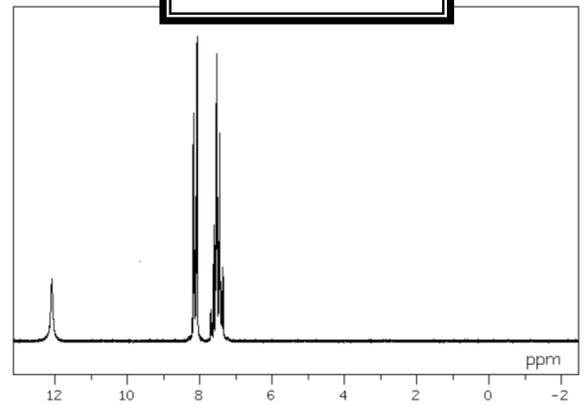
Spectre RMN-4



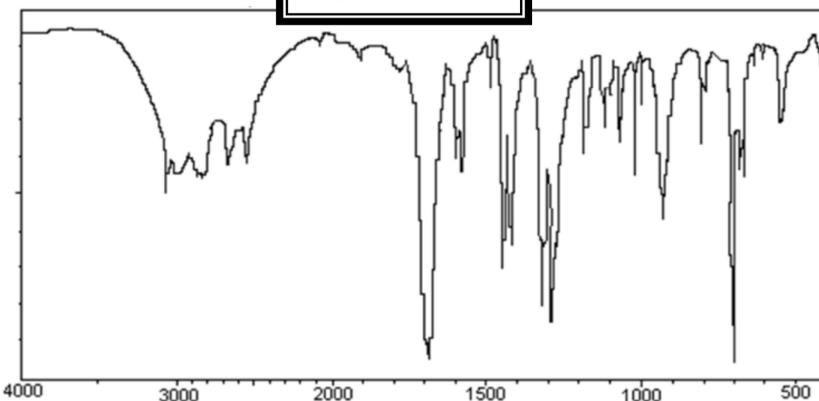
Spectre IR-2



Spectre RMN-5



Spectre IR-3



Spectre RMN-6

