

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 succinctement 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 $C = 1,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

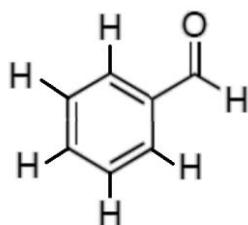
- 12- a) Exprimer la masse $m(A)_i$ d'alcool benzylique A initialement présente dans le volume V_0 en fonction de C , V_0 et de la masse molaire $M(A)$ de l'alcool benzylique.
b) Exprimer la masse $m(A)_{\text{exp}}$ d'alcool benzylique A obtenue expérimentalement à l'issue du traitement de la phase organique lors du TP de Chimie 02 en fonction de m_1 , m_2 et N (Rappel : lors du TP de Chimie 02, on a parfois regroupé le liquide L de N binômes lors de l'utilisation de l'évaporateur rotatif ...).
c) En déduire l'expression du rendement η_A d'extraction de l'alcool benzylique A en fonction de C , V_0 , $M(A)$, m_1 , m_2 et N (voir X- de la Fiche Technique 05). Faire l'application numérique.
- 13- a) Exprimer la masse $m(BH)_i$ d'acide benzoïque BH qu'on peut théoriquement espérer isoler du volume V_0 en fonction de C , V_0 et de la masse molaire $M(BH)$ de l'acide benzoïque.
b) Exprimer la masse $m(BH)_{\text{exp}}$ d'acide benzoïque BH obtenue expérimentalement à l'issue du traitement de la phase aqueuse lors du TP de Chimie 02 en fonction de m_3 et m_4 .
c) En déduire l'expression du rendement η_{BH} d'extraction de l'acide benzoïque BH en fonction de C , V_0 , $M(BH)$, m_3 et m_4 . Faire l'application numérique.

V- ETUDE SPECTROSCOPIQUE

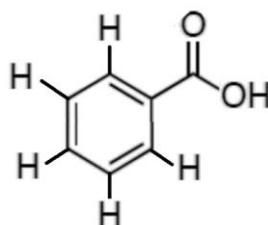
- 14- Spectres infrarouges : compléter la colonne de droite du tableau de données ci-dessous en indiquant quelle molécule parmi le benzaldéhyde X, l'acide benzoïque BH ou l'alcool benzylique A aura quelle bande dans son spectre infrarouge. Attribuer alors un spectre à chacune de ces molécules en surlignant les bandes prévues.

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Molécule concernée
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine	
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large	
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large	
C - H alcane	2800 - 3000	forte	
C - H aldéhyde	2700 - 2900	moyenne, double	
C = O ester	1700 - 1740	forte	
C = O amide	1650 - 1740	forte	
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte	
C = O acide	1680 - 1710	forte	

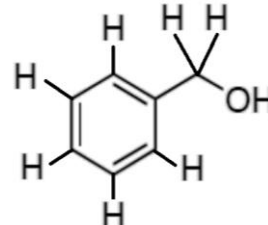
Benzaldéhyde X



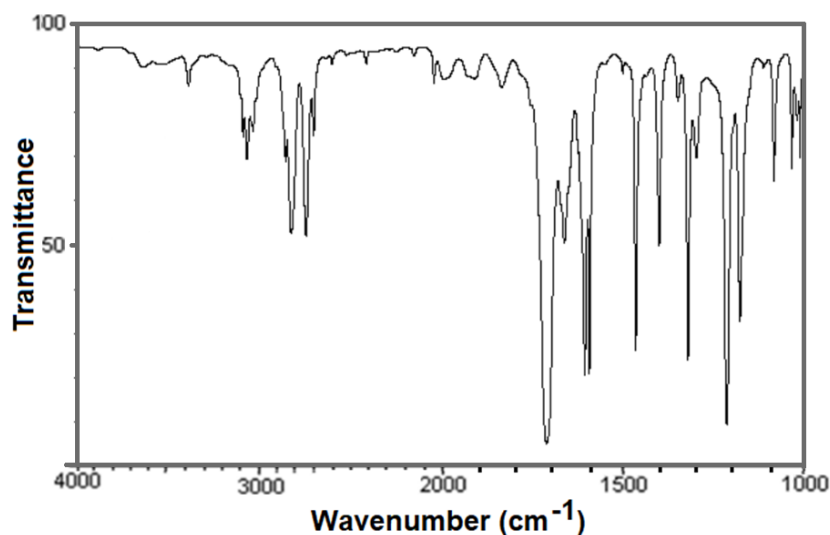
Acide benzoïque BH



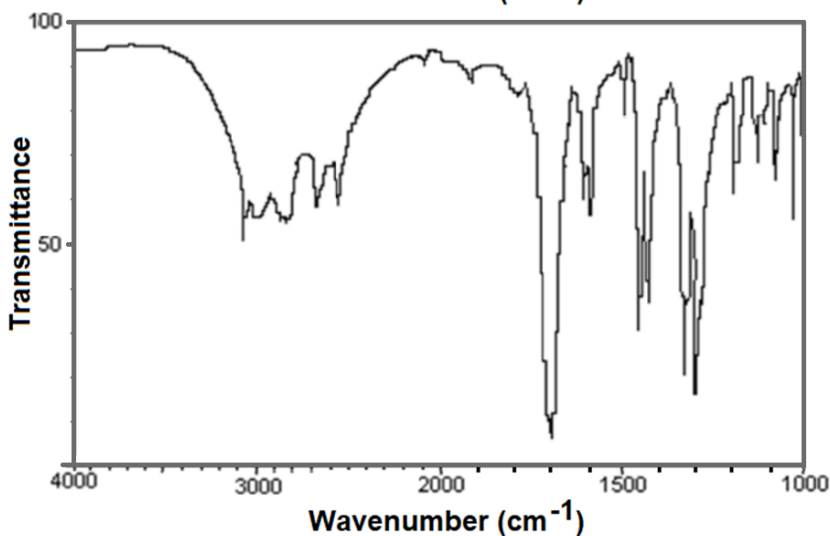
Alcool benzylique A



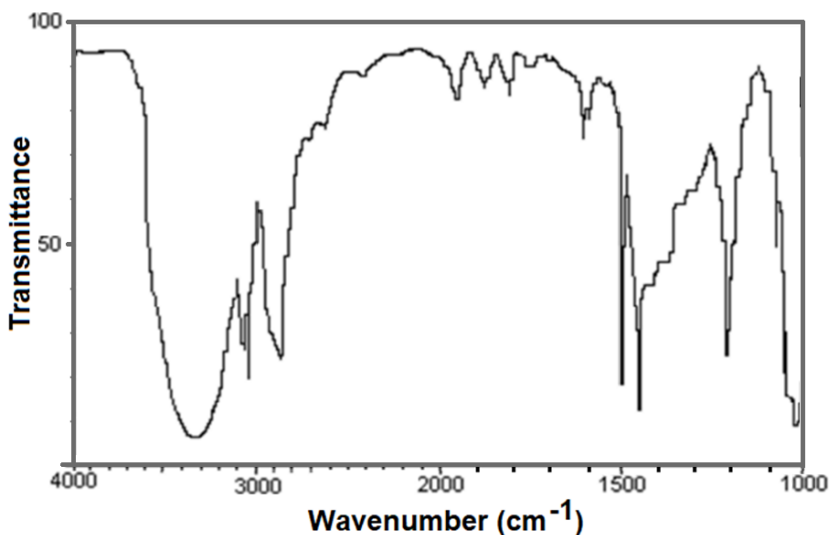
Spectre IR-1



Spectre IR-2

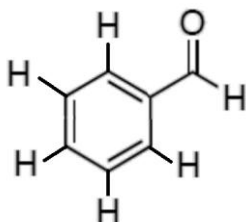


Spectre IR-3



- 15- **Spectres de RMN ^1H** : on considère que tous les protons du cycle appartiennent au même GPE et on fournit les données suivantes : $\delta(\text{Ar-H}) = 6,5-8,2$ ppm ; $\delta(\text{R-CH=O}) = 9,5-10,5$ ppm ; $\delta(\text{R-COOH}) = 10,5-12,5$ ppm. Pour chaque molécule, compléter le cadre d'explications puis attribuer un spectre de RMN ^1H parmi ceux proposés au verso en indiquant où se trouvent les signaux ❶, ❷ et ❸.

Benzaldéhyde X



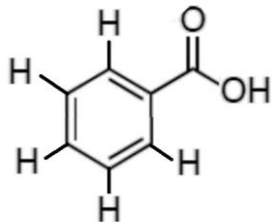
Cette molécule présente GPE différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant signaux.

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

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

➔ **Spectre de RMN ^1H attribué :**

Acide benzoïque **BH**



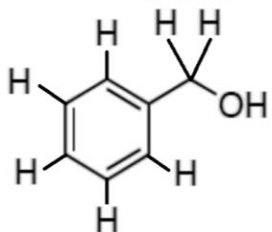
Cette molécule présente GPE différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant signaux.

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

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

➔ **Spectre de RMN¹H attribué :**

Alcool benzylique **A**



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

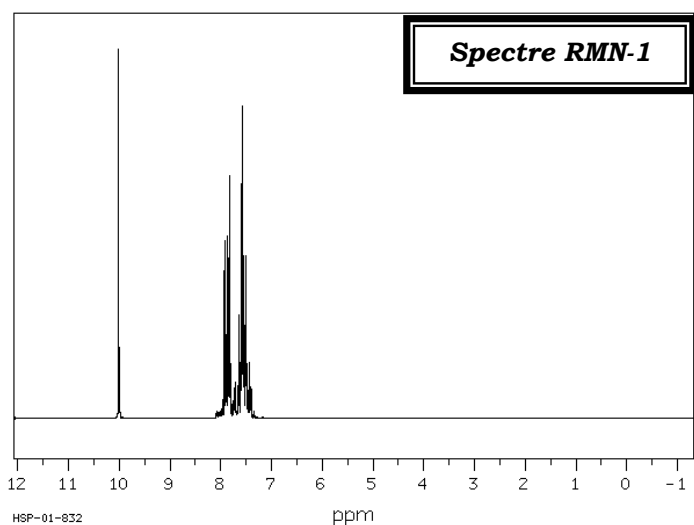
Le est lié à un hétéroatome. Le signal ❶ de ce GPE sera donc un d'intégration ...

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

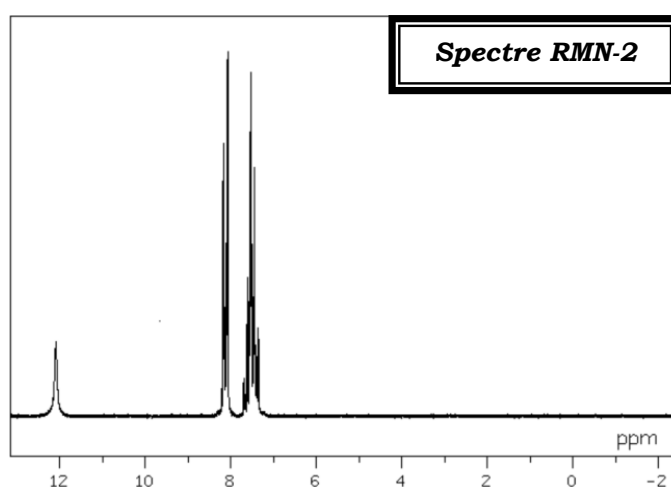
De même que pour le benzaldéhyde **X** et pour l'acide benzoïque **BH**, le signal ❸ concernant les admettra un déplacement chimique $\delta \approx$ ppm, sera d'intégration et ce sera un massif.

➔ **Spectre de RMN¹H attribué :**

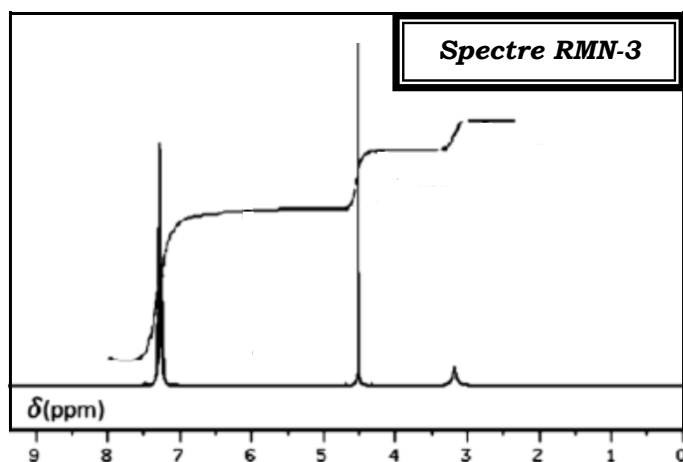
Spectre RMN-1



Spectre RMN-2



Spectre RMN-3



Caractérisation des produits à l'issue d'une synthèse - CORRIGE

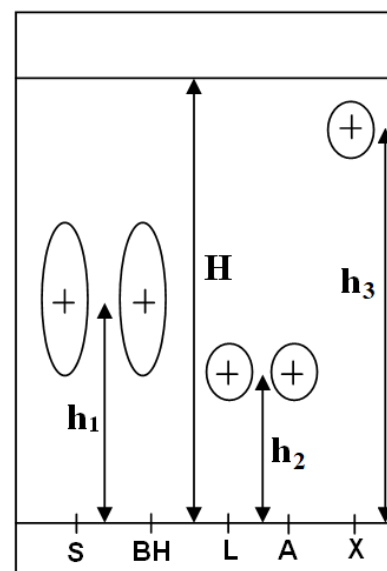
1- L'acide benzoïque obtenu à l'issue du traitement de la phase aqueuse est solide. On aurait pu le prévoir car la température ambiante (environ 20 °C) est inférieure à la température de fusion de l'acide benzoïque qui est de 122 °C.

2- L'alcool benzylique obtenu à l'issue du traitement de la phase organique est liquide. En effet, la température ambiante de la salle de TP est comprise entre la température de fusion de l'alcool benzylique (- 15 °C) et de sa température d'ébullition (205 °C).

3- Les dépôts réalisés sur la CCM sont de deux natures :
 # Les espèces à analyser : il s'agit du solide S obtenu à l'issue du traitement de la phase aqueuse et le liquide L obtenu à l'issue du traitement de la phase organique ;
 # Les espèces témoins, c'est-à-dire celles susceptibles d'être présentes dans les espèces à analyser : on dépose donc de l'acide benzoïque BH (susceptible de constituer le solide S), de l'alcool benzylique A (susceptible de constituer le liquide L) et du benzaldéhyde X qui est le réactif qui a été utilisé pour synthétiser A et BH (voir équation au début du TP de Chimie 02).

4- La lampe UV permet de faire apparaître les taches sur la plaque de chromatographie.

5- Le chromatogramme obtenu a l'allure suivante :
S- Solide issu du traitement de la phase aqueuse
BH- Acide benzoïque commercial
L- Liquide issu du traitement de la phase organique
A- Alcool benzylique commercial
X- Benzaldéhyde



- On constate que le produit analysé S :
- Est pur car on ne voit qu'une seule tache sur le chromatogramme.
 - Contient une espèce chimique identique à l'espèce chimique BH puisque les taches correspondantes sont situées à la même hauteur sur la plaque. C'est donc cohérent avec le fait que notre produit est de l'acide benzoïque.
 - Ne contient pas les espèces chimiques A et X puisque les taches des composés A et X sont situées à une hauteur différente de l'espèce chimique S : notre produit S ne contient donc pas d'alcool benzylique ni de benzaldéhyde.

On constate d'autre part que le produit analysé L :

- Est pur car on ne voit qu'une seule tache sur le chromatogramme.
- Contient une espèce chimique identique à l'espèce chimique A puisque les taches correspondantes sont situées à la même hauteur sur la plaque. C'est donc cohérent avec le fait que notre produit est de l'alcool benzylique.
- Ne contient pas les espèces chimiques BH et X puisque les taches des composés BH et X sont situées à une hauteur différente de l'espèce chimique L : notre produit L ne contient donc pas d'acide benzoïque ni de benzaldéhyde.

6- • Rapport frontal de l'acide benzoïque :

On le calcule en divisant la distance h_1 entre la ligne de dépôt et le centre de la tache de BH par la distance H entre la ligne de dépôt et la ligne de front de l'éluant.

On obtient ici $R_f(\text{BH}) = h_1 / H$, soit $R_f(\text{BH}) = 3,9 / 7,9$, ce qui donne $R_f(\text{BH}) = 0,49$.

• Rapport frontal de l'alcool benzylique :

On le calcule en divisant la distance h_2 entre la ligne de dépôt et le centre de la tache de A par la distance H entre la ligne de dépôt et la ligne de front de l'éluant.

On obtient ici $R_f(\text{A}) = h_2 / H$, soit $R_f(\text{A}) = 2,6 / 7,9$, ce qui donne $R_f(\text{A}) = 0,33$.

• Rapport frontal du benzaldéhyde :

On le calcule en divisant la distance h_3 entre la ligne de dépôt et le centre de la tache de **X** par la distance **H** entre la ligne de dépôt et la ligne de front de l'éluant.

On obtient ici $R_f(X) = h_3 / H$, soit $R_f(X) = 7,0 / 7,9$, ce qui donne **$R_f(X) = 0,89$** .

7- On mesure la température de fusion d'un solide à l'aide d'un **banc Köfler**.

8- Parmi les différentes espèces chimiques étalons disponibles au laboratoire, **il faut étalonner l'appareil avec celle dont la température de fusion est la plus proche de celle du produit analysé** par la suite.

Dans notre cas, la température de fusion de l'acide benzoïque valant 122 °C, on choisit d'étalonner le banc Köfler avec l'**acétanilide** dont la température de fusion vaut 114,5 °C.

9- On obtient une température de fusion de 122 °C, identique à celle attendue pour l'acide benzoïque. **Le produit analysé semble donc bien être de l'acide benzoïque**.

NB : si la température de fusion obtenue expérimentalement avait été inférieure à celle attendue, c'est le signe que le produit analysé est impur. En revanche, si la température de fusion obtenue expérimentalement est supérieure à celle attendue, c'est souvent le signe que le produit analysé n'est pas parfaitement sec.

10- On mesure l'indice de réfraction d'un liquide avec un **réfractomètre**.

11- On obtient un indice de réfraction égal à 1,533, au lieu de l'indice 1,5384 mentionné dans les tables. Nous ne sommes pas très éloignés du résultat attendu, signe que **le liquide obtenu est bien de l'alcool benzylique**.

12- a) La masse $m(A)_i$ d'alcool benzylique initialement présent dans $V_0 = 35$ mL de mélange réactionnel à la concentration molaire C vaut :

$$m(A)_i = n(A)_i \times M_A \quad (\text{avec } n(A)_i \text{ la quantité de matière associée à } m(A)_i)$$

$$\text{Soit } m(A)_i = C \times V_0 \times M_A.$$

b) La masse d'alcool benzylique obtenue expérimentalement $m(A)_{\text{exp}}$ s'obtient en soustrayant la masse du ballon vide (masse m_1) à la masse du ballon contenant l'alcool benzylique après évaporation du solvant (masse m_2).

$$\text{Soit } m(A)_{\text{exp}} = m_2 - m_1 \quad (\text{résultat à éventuellement diviser par } N \text{ si un ballon contenait la phase organique de } N \text{ binômes})$$

c) Le rendement d'extraction η_A de l'alcool benzylique s'obtient en divisant la masse obtenue expérimentalement après extraction par la masse initialement présente dans le volume V_0 de mélange réactionnel, soit **$\eta_A = [m_2 - m_1] / [C \times V_0 \times M_A]$** .

$$\text{AN : } \eta_A = [124,96 - 121,11] / [1,20 \times 0,035 \times 108] \quad \eta_A = 0,85 \quad \text{soit } \eta_A = 85 \%$$

13- a) La masse $m(BH)_i$ d'acide benzoïque qu'on peut extraire du volume $V_0 = 35$ mL de mélange réactionnel vaut :

$$m(BH)_i = n(BH)_i \times M_{BH} \quad (\text{avec } n(BH)_i \text{ la quantité de matière associée à } m(BH)_i)$$

Or, la totalité de l'acide benzoïque BH est issue de l'ion benzoate B^- qui était à la concentration molaire C dans le volume V_0 ; donc $n(BH)_i = C \times V_0$, et finalement :

$$m(BH)_i = C \times V_0 \times M_{BH}.$$

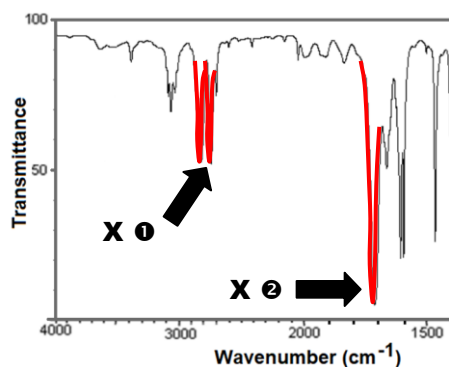
b) La masse d'acide benzoïque obtenue expérimentalement $m(BH)_{\text{exp}}$ s'obtient en soustrayant la masse de l'enveloppe vide (masse m_3) à la masse de l'enveloppe contenant l'acide benzoïque (masse m_4).

$$\text{Soit } m(BH)_{\text{exp}} = m_4 - m_3$$

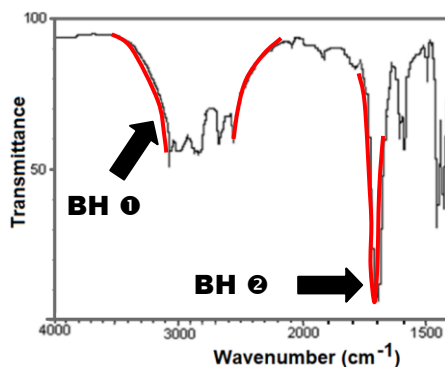
c) Le rendement d'extraction η_{BH} de l'acide benzoïque s'obtient en divisant la masse obtenue expérimentalement après extraction par la masse qu'on pouvait extraire du volume V_0 de mélange réactionnel, soit **$\eta_{BH} = [m_4 - m_3] / [C \times V_0 \times M_{BH}]$** .

$$\text{AN : } \eta_{BH} = [9,04 - 5,16] / [1,20 \times 0,035 \times 122] \quad \eta_{BH} = 0,76 \quad \text{soit } \eta_{BH} = 76 \%$$

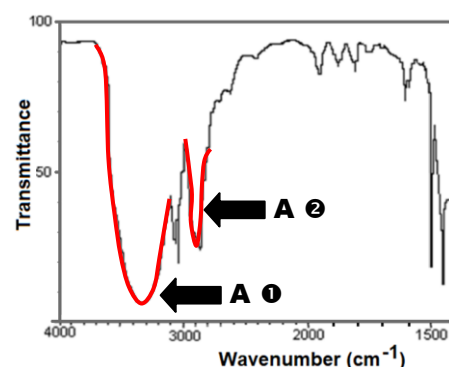
14- Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Molécule concernée
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine	A ①
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large	A ①
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large	BH ①
C - H alcane	2800 - 3000	forte	A ②
C - H aldéhyde	2700 - 2900	moyenne, double	X ①
C = O ester	1700 - 1740	forte	/
C = O amide	1650 - 1740	forte	/
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte	X ②
C = O acide	1680 - 1710	forte	BH ②



Spectre IR-1 = Benzaldéhyde

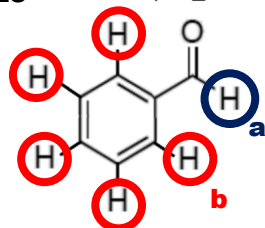


Spectre IR-2 = Acide benzoïque

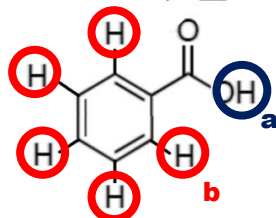


Spectre IR-3 = Alcool benzylique

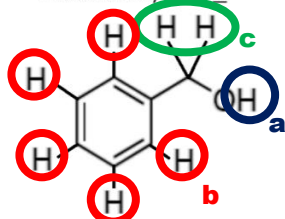
15- Benzaldéhyde X



Acide benzoïque BH



Alcool benzylique A



Cette molécule présente **2 GPE** différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant **2 signaux**.

Le **H_a** n'a pas de H voisin. Le signal **①** de ce GPE sera donc un **SINGULET** d'intégration **1** pour un déplacement chimique aux alentours de **$\delta \approx 8,5-10,5 \text{ ppm}$** car c'est un H de type **R-CH=O**.

Le signal **②** concernant les **H_b** admettra un déplacement chimique **$\delta \approx 6,5-8,2 \text{ ppm}$** (car ce sont des H de type Ar-H) et il sera d'intégration **5**. Ces H n'étant pas strictement équivalents, le signal observé est un **massif** (signal avec un nombre de pics non déterminable).

Cette molécule présente **2 GPE** différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant **2 signaux**.

Le **H_a** est lié à un hétéroatome. Le signal **①** de ce GPE sera donc un **SINGULET** d'intégration **1** pour un déplacement chimique aux alentours de **$\delta \approx 10,5-12,5 \text{ ppm}$** car c'est un H de type **R-COOH**.

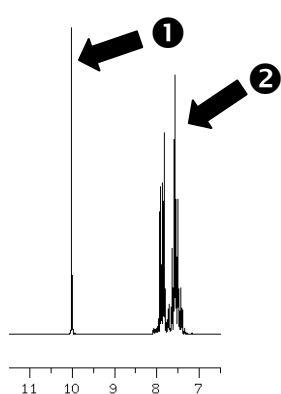
De même que pour le benzaldéhyde X, le signal **②** concernant les **H_b** admettra un déplacement chimique **$\delta \approx 6,5-8,2 \text{ ppm}$** , sera d'intégration **5** et ce sera un massif.

Cette molécule présente **3 GPE** différents (les entourer et les identifier par une lettre). On s'attend donc à un spectre contenant **3 signaux**.

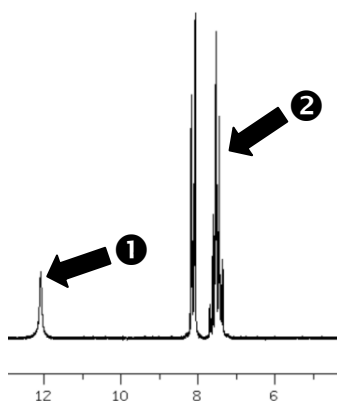
Le **H_a** est lié à un hétéroatome. Le signal **①** de ce GPE sera donc un **SINGULET** d'intégration **1**.

Les **H_c** n'ont pas de H voisin. Le signal **③** de ce GPE sera donc un **SINGULET** d'intégration **2**.

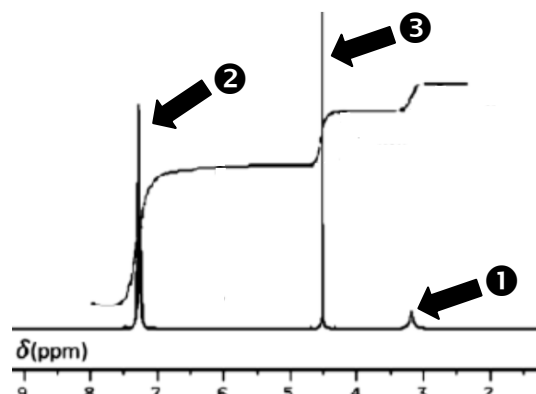
De même que pour le benzaldéhyde X et l'acide benzoïque, le signal **②** concernant les **H_b** admettra un déplacement chimique **$\delta \approx 6,5-8,2 \text{ ppm}$** , sera d'intégration **5** et ce sera un massif.



Spectre RMN-1 = Benzaldéhyde



Spectre RMN-2 = Acide benzoïque



Spectre RMN-3 = Alcool benzylique