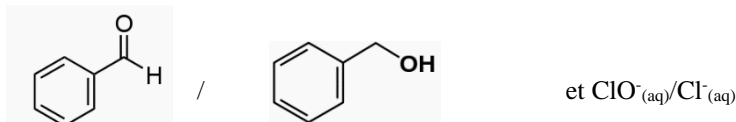


TP de chimie : comment le chimiste, au laboratoire de chimie organique, juge-t-il que la synthèse chimique, qu'il a débutée, est terminée ?



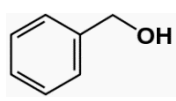

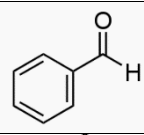





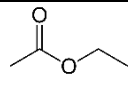


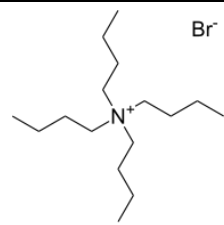

Document 1 : Synthèse du benzaldéhyde

Le benzaldéhyde est un liquide incolore à odeur d'amande amère. Il a été isolé par deux chimistes allemands, Friedrich Wöhler et Justus Liebig en 1832. Il est utilisé aujourd'hui dans le kirsch fantaisie (note de noyau), la colle blanche et le traitement des vins. Il est présent dans les pêches, le raisin, les fraises et les framboises et est responsable de l'odeur des airelles.

Une voie de synthèse possible de cette espèce chimique est l'oxydation ménagée de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par un oxydant relativement « doux », l'ion hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ présent dans la solution aqueuse d'eau de Javel. Les couples sont les suivants :



Document 2 : données

Nom		caractéristiques physiques	pictogrammes de sécurité
ion hypochlorite	ClO^-	soluble dans l'eau insoluble dans l'acétate d'éthyle et dans le cyclohexane concentration effective dans l'eau de Javel utilisée : $[\text{ClO}^-]_{\text{Javel}} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$	(visibles sur les berlingots actuel:  
alcool benzylique		Liquide non miscible à l'eau Miscible à l'acétate d'éthyle et avec le cyclohexane densité $d_{\text{alc benz}} = 1,05$ $M_{\text{alc benz}} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$	
benzaldéhyde		Liquide non miscible à l'eau Miscible à l'acétate d'éthyle et avec le cyclohexane densité $d_{\text{benzal}} = 1,05$	
cyclohexane		Non miscible à l'eau Miscible avec l'acétate d'éthyle	  
acétate d'éthyle		non miscible à l'eau, miscible avec le cyclohexane densité $d_{\text{ac eth}} = 0,90$	 
Bromure de tétrabutylammonium : un ion bromure et un ion tétrabutylammonium		Soluble dans ?	

Document 3 : rôle du solvant dans une synthèse organique (à retenir)

Le solvant est souvent indispensable dans une synthèse organique. Il permet de mettre en contact les réactifs si ceux-ci sont miscibles/solubles dans le même solvant de façon « douce » ce qui évite des réactions brutales et donc potentiellement dangereuses. C'est en effet un formidable réservoir d'énergie (sous forme d'énergie thermique essentiellement) qui peut soit en fournir si la transformation (endo énergétique) en requiert soit la capter rapidement si la transformation est exoénergétique. La chimie sans solvant est cependant recherchée car les solvants sont souvent polluants et des étapes de traitement sont nécessaires pour les séparer des produits désirés.

Document 4 : protocole de la synthèse

- préparer la cuve à élution en y mettant 10 mL d'éluant (mélange 50% acétate d'éthyle et 50% cyclohexane, en volume) préparé par le laboratoire (rappels : recouvrir avec l couvercle à l'envers et lui trouver une place au calme, elle doit rester à cette place)
- préparer la plaque CCM en y prévoyant 5 dépôts (rappels : petits coins inférieurs à découper, s'assurer qu'elle rentrera dans la cuve, préparer la ligne de dépôt à un peu plus d'1 cm, au-dessus de la surface de l'éluant dans la cuve)
- dans un ballon tricol contenant une olive, introduire 25 mL d'acétate d'éthyle mesurés avec ...
- ajouter 2,0 mL d'alcool benzylique avec ...
- agiter doucement 1 à 2 minutes pour dissoudre l'alcool dans l'acétate d'éthyle
- faire un premier dépôt sur la plaque CCM- ce dépôt sera celui de la date $t = 0$
- ajouter dans le ballon environ 40 mL de la solution aqueuse d'eau de Javel ...
- ajouter ensuite environ 0,6 g de bromure de tétrabutylammonium (ce catalyseur est cher !)
- fixer le ballon tricol
- fermer le ballon avec le réfrigérant à air
- démarrer une agitation assez vigoureuse et déclencher le chronomètre (il doit y avoir des éclaboussures dans le ballon) ; le début de l'agitation fixe la date $t = 0$; tant qu'il n'y a pas d'agitation, la réaction ne peut commencer
- réaliser le premier prélèvement (utiliser une ouverture latérale du ballon) à la date $t = 2$ min (arrêter l'agitation mettre le chronomètre sur pause, laisser les deux phases se séparer et prélever dans la phase organique avec un capillaire) ; faire le dépôt sur la plaque CCM (dépôt n°2)
- remettre en route l'agitation et le chronomètre
- procéder de même pour les autres dépôts aux dates $t = 5$ min, 10 min et 20 min
- mettre la plaque à éluer
- lorsque l'éluant est assez haut (au moins 2/3 de la plaque), sortir la plaque pour aller la révéler
- révéler la plaque sous la lampe à ultraviolets (**lunettes de protection UV obligatoires**) ; seuls les produits organiques apparaissent
- Vider le contenu du ballon dans le bidon de récupération après avoir ôté l'olive.

Après avoir lu les documents, suivre le protocole et mettre en place la synthèse tout en répondant aux questions entre chaque prélèvement/dépôt.

- 1) Indiquer la signification de chaque pictogramme ; sont-ils tous aux normes 2013 ?
 - 2) Déterminer l'équation de la réaction. Quels sont les réactifs ? Les produits ?
 - 3) Pourquoi le choix d'un unique solvant, pour cette synthèse, parmi les trois possibles (eau, acétate d'éthyle, cyclohexane) pose-t-il un problème ?
 - 4) Quels sont finalement les solvants utilisés ? Parmi les réactifs et produits, lesquels va-t-on trouver dans l'un ? dans l'autre ?
 - 5) Quel est le rôle précis du bromure de tétrabutylammonium (appelé « catalyseur de transfert de phase ») ? Comment agit-il au niveau microscopique ?
 - 6) Quel est le rôle de l'agitation ?
 - 7) Schématiser les deux phases du milieu réactionnel en cours de réaction (en imaginant l'arrêt de l'agitation) en indiquant les espèces présentes dans chacune d'elles en justifiant la place relative des phases.
 - 8) Justifier les phrases : *le début de l'agitation fixe la date $t = 0$; tant qu'il n'y a pas d'agitation, la réaction ne peut commencer*
 - 9) Montrer que l'alcool benzylique est le réactif limitant de la transformation.
 - 10) Interprétation du chromatogramme
Seules les espèces organiques sont mises en évidence par les UV dans cette CCM.
 - a) Combien d'espèces voit-on à chaque date ? Quelles sont leurs natures ? Justifier
 - b) Remplir le tableau ci-dessous et indiquer pour chaque tache si sa taille augmente (\nearrow) ou diminue (\searrow) ; écrire 0 si la tache n'est pas visible.
- | date (en min) | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 |
|------------------|---|---|---|----|----|
| nombre d'espèces | | | | | |
| tache en haut | | | | | |
| tache plus bas | | | | | |
- c) La réaction est-elle terminée à 20 min ? Justifier.
 - d) Répondre à la question du titre de ce TP.
- 11) Quelles sont les étapes qui devront suivre ? Proposer notamment une méthode d'identification du benzaldéhyde.

Bonus : si une troisième tache est visible sur le chromatogramme pour les derniers dépôts, avec vos souvenirs de 1S, quelle pourrait-être la nature de l'espèce chimique mise en évidence ? Justifier.