

**UNE EXPERIENCE DE CHIMIE ORGANIQUE ANALYTIQUE
ADAPTEE AUX CLASSES DE PC ET PC* (1)**

Transformation et détermination de la structure d'un composé inconnu

Richard-Emmanuel Eastes

Ecole Normale Supérieure
75005 PARIS

L'expérience de chimie qui suit a été récemment plus qu'éprouvée, puisqu'elle a fait l'objet de l'épreuve de travaux pratiques du concours d'entrée de l'Ecole normale supérieure (groupe PC*) en juillet dernier.

Son sujet s'inspire d'une épreuve pratique proposée aux Olympiades internationales de chimie en 1997, et à cet égard, présente une certaine originalité. En effet, la manipulation est basée sur une expérience très simple, mais les candidats ne connaissent pas la nature du composé de départ qu'ils utilisent. Par suite, elle s'avère être d'une grande efficacité pour éduquer et affûter leur esprit critique, leur esprit d'observation et leurs facultés d'adaptation. En outre, les réactifs employés sont bon marché et peu dangereux, ce qui facilite la multiplication des postes de travail et l'utilisation du sujet en séance de travaux pratiques.

Conformément à l'esprit de l'enseignement de l'E.N.S., je me suis efforcé de faire effectuer aux candidats une démarche scientifique, proche de celle qu'un chercheur adopte chaque jour dans son laboratoire. Et de fait, plusieurs d'entre eux m'ont confié avoir eu l'impression de « faire de la recherche » lors de leur épreuve de travaux pratiques.

I. INTRODUCTION

L'expérience débute par la réduction du composé **A** inconnu (l'anhydride maléique en fait) par le zinc en milieu aqueux. Après hydrolyse acide, on obtient un composé **B** (l'acide succinique), dont on dose les deux fonctions simultanément par la soude, après l'avoir purifié et isolé.

Les élèves disposent en outre des pourcentages massiques des éléments constitutifs des deux composés, d'indications à propos des spectres de R.M.N correspondants, ainsi que du spectre infrarouge de **A**.

Enfin, tous les tests physico-chimiques disponibles (de la mesure du point de fusion ou du test de solubilité dans l'eau, au réactif de Jones) sont mis à la disposition de l'élève. Tout en enseignant les techniques correspondantes, le professeur peut également juger du bien-fondé du choix de tel ou tel test, et en discuter avec l'élève.

Il faut noter qu'une astuce vient compliquer le raisonnement, dans la mesure où la formule brute du diacide est de la forme $(C_2H_3O_2)_n$, et que l'on voit alors certains élèves rechercher désespérément la formule développée du composé $C_2H_3O_2$. Cependant, les nombreux renseignements qu'il est facile d'accumuler au cours de l'expérience - et notamment la détermination du nombre d'insaturations des composés **A** et **B** - permettent

d'éliminer rapidement cette possibilité, et nombre d'entre eux ont plus valeur de confirmation des hypothèses qu'une réelle importance dans la résolution du problème.

Dans la suite figurent :

- la liste du matériel et des réactifs nécessaires ;
- le texte de l'épreuve telle qu'elle fut donnée au concours de l'E.N.S ;
- les documents annexes fournis aux candidats lors de l'épreuve ;
- les modes opératoires des tests chimiques qui peuvent être proposés aux élèves, ainsi que les indications relatives aux synthèses des réactifs correspondants ;
- quelques remarques à propos de la synthèse et des manipulations annexes.

Par conséquent, le sujet est utilisable tel quel (« photocopillable »), pour une durée de travail de 3 à 4 heures.

II. MATERIEL

Les listes qui suivent décrivent de façon exhaustive les instruments et réactifs utilisables pour l'expérience. Elles peuvent cependant être allégées.

1. Synthèse

1 pistolet à chaleur (bec soufflant) ou 1 plaque chauffante	6 g d'anhydride maléique libellé A
1 support + pince + noix	6 g de zinc en poudre grossière
1 barreau aimanté	10 mL d'éther technique
1 support « Boy » (facultatif)	15 mL d'acide chlorhydrique concentré
1 agitateur magnétique	eau distillée
	glace
1 Erlenmeyer de 125 mL	
1 Erlenmeyer de 25 mL	
1 éprouvette graduée de 50 mL	
1 éprouvette graduée de 20 mL	1 grand verre de montre
1 pipette de 10 mL	1 fiole à vide de 100 mL + joint adapté
1 pipette de 25 mL	1 fritté (taille moyenne et faible porosité) ou un filtre Büchner
1 cristalliseur de 500 mL	

1 coupelle de pesée	1 cuve à C.C.M
1 spatule large	3 bandes de silice sur feuille d'aluminium ou de plastique
1 spatule fine	2 tubes capillaires
1 poire pour pipettes Pasteur	
1 poire propipette	2 piluliers
1 entonnoir à solide	1 pipette Pasteur

2. Tests physico-chimiques

1 burette graduée de 25 mL	<i>solution de nitrate d'argent ammoniacal</i>
1 Erlenmeyer de 50 mL	<i>solution fraîche de D.N.P.H</i>
1 coupelle de pesée	<i>eau de brome</i>
1 petit barreau aimanté	<i>liqueur de Fehling</i>
1 entonnoir	<i>solution d'hydrogénosulfite de sodium</i>
10 tubes à essais + portoir	<i>phénolphtaléine</i>
10 pipettes Pasteur	<i>réactif de Jones</i>
1 petite spatule	<i>solution de sel de cérium IV</i>
1 rouleau de papier indicateur de pH	<i>solution de soude titrée (0,50 mol.L⁻¹).</i>

III. TEXTE DE L'ÉPREUVE

ECOLE NORMALE SUPÉRIEURE, CONCOURS D/S 1997.

Chimie organique analytique :

détermination de la structure d'un composé inconnu.

L'objectif de ce sujet est de déterminer la structure et la nature d'un composé inconnu A.

Pour cela, A sera transformé en un second composé B selon une procédure bien définie, puis B sera dosé par colorimétrie.

Le candidat devra alors mettre en œuvre tous les tests qui lui paraîtront nécessaires pour déterminer les natures de A et de B.

Le texte du sujet suit une progression logique, mais la partie théorique et les manipulations pourront être traitées conjointement. Afin de disposer du temps nécessaire pour étudier le composé **B**, **il est impératif de commencer la synthèse avant d'effectuer les premiers tests.**

Il est rappelé que l'épreuve de travaux pratiques est une épreuve orale, et qu'en conséquence, **aucune réponse ne devra être rédigée.** Raisonnements, réflexions et observations seront notés au brouillon uniquement.

Une attention particulière sera portée à **l'utilisation de la verrerie appropriée**, à **la propreté de la paillasse**, ainsi qu'au **respect des règles de sécurité.**

A. Partie expérimentale.

Le composé organique inconnu **A** est converti en un acide **B**, selon la procédure suivante :

1. Synthèse.

Note préliminaire : toutes les observations qualitatives effectuées au cours de l'expérience devront être scrupuleusement consignées sur une page de brouillon, et présentées ensuite à l'un des examinateurs.

Placer 3,0 g de zinc en poudre grossière dans un Erlenmeyer de 125 mL, puis 25 mL d'eau distillée. Chauffer l'eau jusqu'à ébullition à l'aide d'un pistolet à chaleur.

*Arrêter le chauffage et placer un barreau aimanté dans l'Erlenmeyer. Ajouter 5,0 g de **A** par petites portions sur une période de 5 à 10 minutes, en agitant occasionnellement. Bien observer la façon dont la réaction se déroule.*

Une fois l'addition terminée, agiter pendant 5 minutes, puis, sans arrêter l'agitation, ajouter précautionneusement 10 mL d'acide chlorhydrique concentré sur une période de 10 minutes.

Attention : le port des gants et lunettes de protection est obligatoire lors de la manipulation de l'acide chlorhydrique concentré.

Lorsque tout le zinc est dissous, chauffer la solution à ébullition avec le pistolet à chaleur jusqu'à ce qu'elle soit claire. Placer ensuite l'Erlenmeyer dans un bain de glace, jusqu'à l'apparition de cristaux blancs.

*Filtrer par succion la solution froide, et rincer les cristaux de **B** avec très peu d'eau glacée.*

*Contrôler la pureté du produit brut par chromatographie sur couche mince (élution à l'éther, révélation sous la lampe à U.V.) en comparant les cristaux obtenus à ceux de **A**.*

*Recrystalliser **B** dans l'eau si cela semble nécessaire.*

Sécher le solide obtenu à l'étuve.

Peser les cristaux.

En faire enregistrer immédiatement un spectre infrarouge par l'un des techniciens.

2. Analyses.

a. Analyses préliminaires.

A et **B** ont été soumis à la technique de microanalyse ; les pourcentages massiques des éléments qui les constituent sont les suivants :

	A	B
C	48,98 %	40,68 %
H	02,04 %	05,08 %
O	48,98 %	54,24 %

En outre, le spectre R.M.N. de **A** n'est constitué que d'un seul signal, alors que celui de **B** indique la présence de deux types de protons différents.

b. Analyse de **A**.

Effectuer tous les tests physico-chimiques pouvant paraître utiles pour déterminer la nature du composé **A**.

Consigner soigneusement tous les résultats sur une page de brouillon, et les présenter à l'un des examinateurs.

Remarques :

- Si le matériel nécessaire à l'un ou plusieurs des tests envisagés ne se trouve pas sur la paillasse ou dans le laboratoire, le candidat pourra en faire la demande auprès de l'un des examinateurs.
- Ces derniers disposent en outre des modes opératoires des tests les plus courants, au cas où leur mise en oeuvre ne serait pas tout à fait connue.
- Il est conseillé de bien réfléchir à l'utilité des tests entrepris, et à leur intérêt relativement au temps qu'ils nécessitent.
- Le spectre infrarouge de **A** est fourni (voir documents annexes).

c. Analyse de **B**.

i. Dosage.

Dans un premier temps, peser avec exactitude environ 0,5 g de **B**, et les dissoudre dans le minimum d'eau distillée. Titrer la solution ainsi obtenue avec la solution de soude 0,5 M fournie (faire un premier dosage approximatif pour repérer le volume équivalent, puis un second pour le déterminer avec précision).

ii. Tests physico-chimiques.

Dans un deuxième temps, effectuer tous les tests physico-chimiques pouvant paraître utiles pour déterminer la nature du composé **B**.

Consigner soigneusement tous les résultats sur une page de brouillon, et les présenter à l'un des examinateurs.

Remarques :

- Mêmes remarques qu'au paragraphe b.
- Le spectre infrarouge de **B** a normalement été enregistré à la fin de la synthèse.

B. Partie théorique.**1. Questions préliminaires.**

- a. Quels sont les nombres d'insaturation possibles des composés **A** et **B** ?
Quelles informations peut-on en déduire ?
- b. Quel est selon vous le rôle du zinc dans la synthèse de **B** ?
- c. Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ajouté ensuite ?
- d. Comparer les spectres infrarouges de **A** et de **B** ;
 - i. Peut-on évaluer la pureté des cristaux de **B** obtenus ?
 - ii. Quelles fonctions caractéristiques peut-on déceler dans chacun des deux composés grâce à ces spectres ? (Le candidat pourra s'inspirer des tables jointes en annexe).

2. Natures de A et B.

A l'aide des résultats obtenus dans la partie expérimentale et des réponses aux questions ci-dessus,

- déterminer les masses molaires des composés **A** et **B**,
- calculer le rendement de la transformation de **A** en **B**,
- identifier **A** et **B** (structures et noms),
- interpréter complètement les spectres infrarouges de **A** et **B**.

3. Autres questions théoriques et pratiques.

- a. Ecrire l'équation bilan de la synthèse de **B**.
- b. Quel est le rôle du chauffage de l'eau à ébullition avant l'addition de **A** ?
- c. Quel est le principe de la chromatographie sur couche mince ?

- d. Quel est le principe de la recristallisation ?
- e. A l'aide des tables jointes en annexe, prévoir les allures des spectres R.M.N. de **A** et de **B**.
- f. Le composé **A** possède une fonction que l'on pourrait également obtenir à partir du composé **B** (on obtiendrait un composé **C**). Pourtant cette fonction, dans **C**, serait beaucoup plus réactive que dans **A** ; interpréter. Connaissiez-vous des composés analogues à **A** de ce point de vue ?

IV. DOCUMENTS ANNEXES

I. Spectre infrarouge de **A**. (voir page suivante)

II. Table des fréquences d'absorption des groupes fonctionnels classiques en spectroscopie infrarouge (cf VI).

III. Table des déplacements chimiques des groupes fonctionnels classiques en spectroscopie de RMN (cf VI).

IV. Tests caractéristiques : préparations et modes opératoires (cf VI).

- Test de Tollens.
- Test des alcènes au dibrome.
- Réactif de Jones.
- Test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine.
- Test à l'hydrogénosulfite de sodium.

V. QUELQUES REMARQUES

- * Très peu d'élèves savent déterminer le nombre d'insaturations d'une molécule à partir de sa formule brute. C'est pourtant une connaissance très utile dans ce genre de problème. Quelques uns seulement savent de mémoire qu'une molécule de formule $C_xH_yN_zO_t$ possède $(2x + 2 - y + z) / 2$ insaturations.
- * **A** fond dès son contact avec l'eau chaude (d'où l'utilité du chauffage), vient au contact du zinc et réagit immédiatement en donnant naissance à une coloration jaune, qui disparaît ensuite.

En général, les élèves ont beaucoup de mal à décrire simplement leurs observations, souvent par mauvaise maîtrise de l'expression orale. Très peu pensent à réessayer le début de la synthèse sans chauffage sur des quantités réduites, pour vérifier que la réaction ne se produit pas dans ce cas.

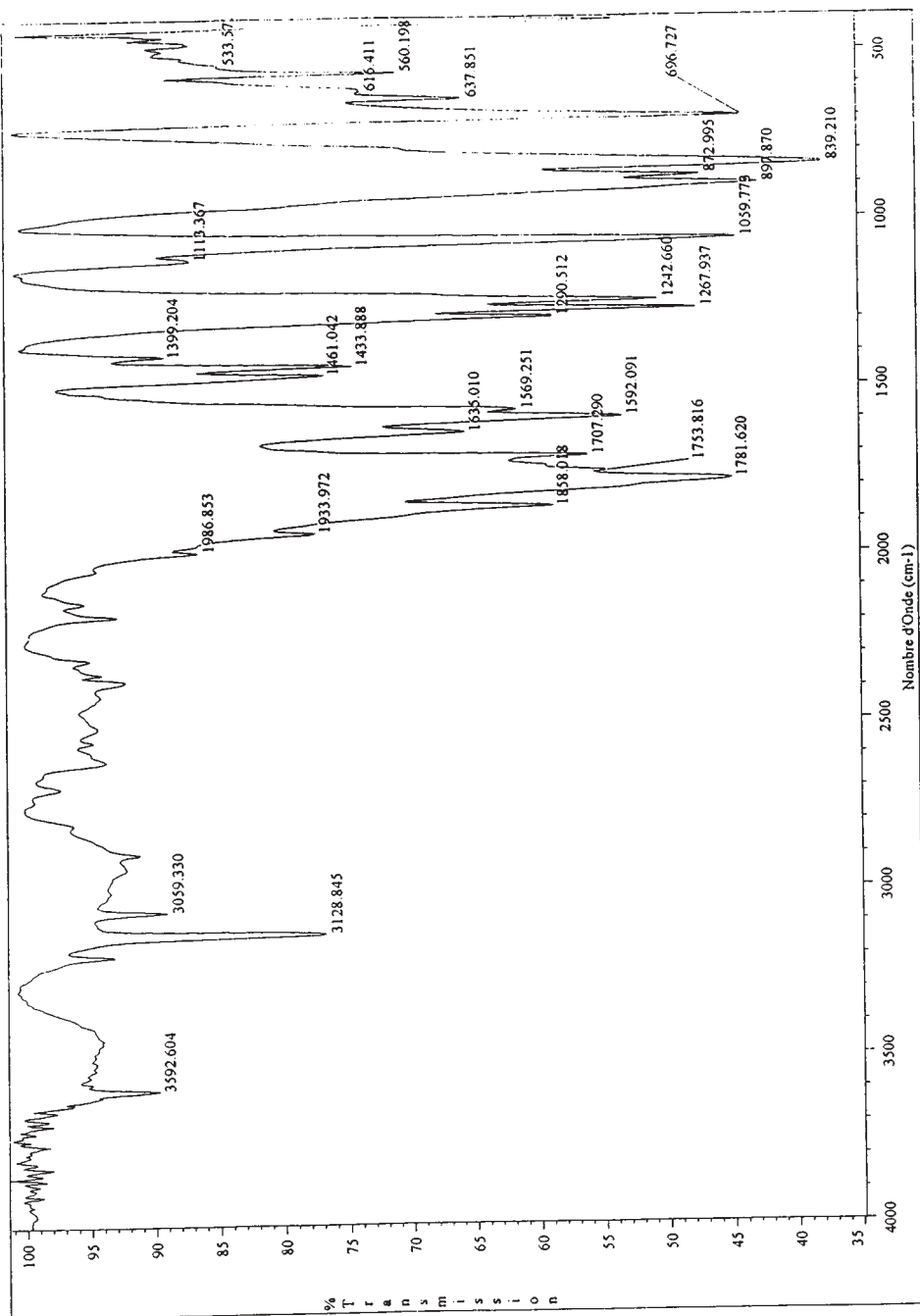
- * **A**, contrairement à **B**, n'est pas soluble dans l'eau. Peu d'élèves pensent à le vérifier.

- * La mesure des pH des solutions aqueuses de **A** et **B** apporte rapidement des renseignements utiles.
- * **A** et **B** ont des points de fusion respectifs de 54-56°C et 188-189°C.
- * **B** est invisible en CCM, quel que soit le moyen que l'on utilise pour révéler la plaque. Cependant **A** est très facile à voir, ce qui permet de vérifier que la réaction est terminée.
- * **B** est obtenu avec un très bon degré de pureté ; sa recristallisation est généralement inutile.
- * Il est possible de rajouter aux tests celui de Lucas ou des méthylcétones. Ces derniers ne figurent pas dans la liste fournie, car une accumulation de tests n'est pas utile.
- * La masse généralement obtenue est d'environ 4 g (rendement = 66 %).
- * Les tests chimiques donnent les résultats que l'on attend au vu des différentes fonctions présentes sur les deux molécules. Peu de tests sont positifs, ce qui permet de déterminer les fonctions présentes dans **A** et **B** par élimination.
- * La dernière question théorique est subsidiaire et hors programme. Certains candidats cependant parviennent à saisir l'importance du terme entropique dans l'enthalpie libre d'activation de la réaction d'hydrolyse de la fonction anhydride.
- * Le spectre infrarouge de **B** figure page suivante.

VI. BIBLIOGRAPHIE

Les tables et les modes opératoires des tests chimiques qui figurent dans la partie « Documents annexes » sont extrait de l'ouvrage suivant :

M. Chavanne, A. Jullien, G.J. Beaudoin et E. Flamand ; *Chimie Organique Expérimentale* ; Belin, Paris ; **1986**.



Spectre infrarouge de B.

