

**EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE
- Pratique expérimentale -**

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N°3

Ce sujet comporte deux parties distinctes.

Première partie

La première manipulation est une étude de réactions de substitutions compétitives du butan-1-ol par des ions chlorure et bromure. L'analyse quantitative du mélange obtenu par chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet une interprétation de la réactivité des espèces impliquées.

Deuxième partie

La deuxième manipulation repose sur l'analyse quantitative d'un mélange par chromatographie liquide de haute performance (CLHP).

Ce brut est constitué d'environ 60 % de 2-nitrophénol et de 40 % de 4-nitrophénol. De façon à être analysé, il a été dissous dans du dichlorométhane et appelé mélange (M).

Il est conseillé de mener les manipulations simultanément

On attire l'attention sur les rubriques R41 et S37 des phrases de risque et de sécurité (pages 7/13 et 8/13).

1. Substitutions compétitives sur le butan-1-ol**1.1. Mode opératoire**

Dans un ballon bicol de 100 mL, ajouter 20 mL d'acide sulfurique à 95 % (*m / m*) sur 25 g de glace. Ajouter, tout en agitant vigoureusement, 5,35 g (100 mmol) de chlorure d'ammonium et 9,8 g (100 mmol) de bromure d'ammonium. Adapter une ampoule de coulée ainsi qu'un système permettant de piéger les vapeurs acides. Placer 8 mL de butan-1-ol (87 mmol) dans l'ampoule de coulée. Laisser couler à un rythme d'une goutte par seconde. Une fois l'addition terminée, mettre à reflux pendant 1 h 30. Laisser refroidir et transvaser dans une ampoule à décanter : attention, le système peut être triphasique. Eliminer la phase aqueuse (**faire confirmer par l'examinateur**) puis laver la(es) phase(s) organique(s) avec 10 mL d'eau. Recueillir les phases organiques et les laver avec 10 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 % (attention au dégagement gazeux). Laver avec 10 mL d'eau ; vérifier la neutralité. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium. Recueillir le liquide dans un petit flacon taré, propre et sec. Soit *m* la masse recueillie.

Q1. *Écrire les équations des deux réactions de substitution attendues ; préciser le rôle de l'acide sulfurique.*

Q2. *Indiquer l'intérêt du piège à gaz.*

Q3. *Donner la nature du dégagement gazeux observé lors du lavage par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.*

1.2. Analyses

1.2.1. Réaliser le spectre IR du mélange.

Q4. Que peut-on mettre en évidence sur ce spectre IR ?

1.2.2. Analyser le mélange par CPG sur colonne polaire.

L'analyse quantitative sera faire par la méthode de la normalisation interne (voir annexe 1, page 11/13).

Un chromatogramme de référence (étalon) est fourni par le centre d'examen.

On adoptera les notations suivantes :

- % : pourcentage,
- ét : étalon
- A : surface
- m : masse
- Les indices ROH, RCl et RBr sont relatifs à l'alcool, au composé chloré et au composé bromé.

Grandeurs utilisées

Etalon		Echantillon	
Pourcentages surfaciques	Pourcentages massiques	Pourcentages surfaciques	Pourcentages massiques
$\%A_{ROH}^{ét}$	$\%m_{ROH}^{ét}$	$\%A_{ROH}$	$\%m_{ROH}$
$\%A_{RCl}^{ét}$	$\%m_{RCl}^{ét}$	$\%A_{RCl}$	$\%m_{RCl}$
$\%A_{RBr}^{ét}$	$\%m_{RBr}^{ét}$	$\%A_{RBr}$	$\%m_{RBr}$

Q5. En déduire les pourcentages massique $\%m_i$ du mélange. Compléter la feuille de résultats.

Q6. Conclusion : on admet que la réaction de formation des halogénoalcane est une substitution nucléophile bimoléculaire. Indiquer, à partir de l'analyse chromatographique, quel est l'ion le plus nucléophile.

1.2.3. Mesurer l'indice de réfraction du mélange.

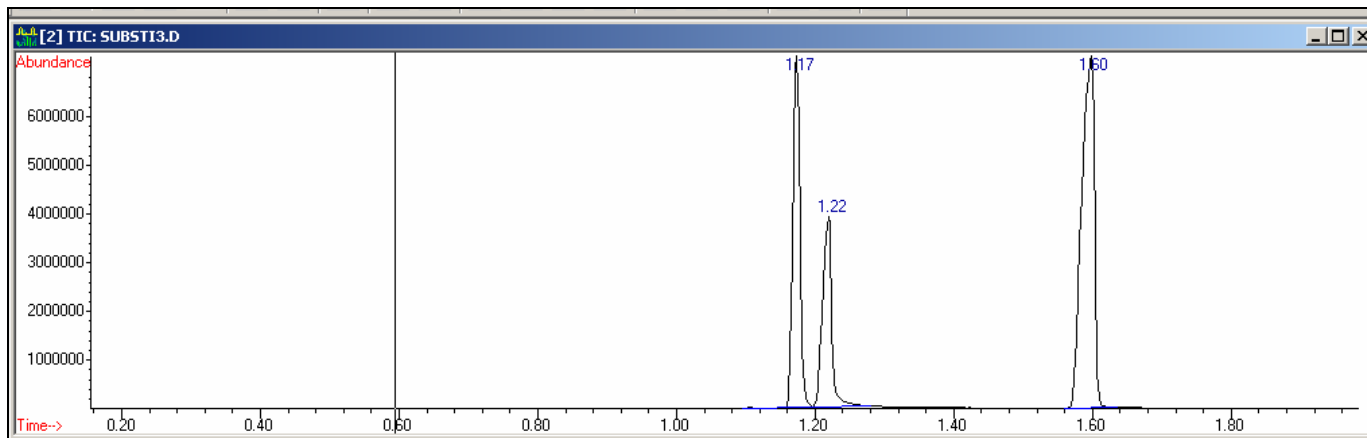
1.3. Analyse spectrale et chromatographique

L'analyse par couplage CPG-spectrométrie de masse (CPG en colonne **apolaire**, SM par impact électronique, analyseur quadripôle) du mélange nous donne le chromatogramme et les fragmentogrammes (spectres de masse) ci-dessous.

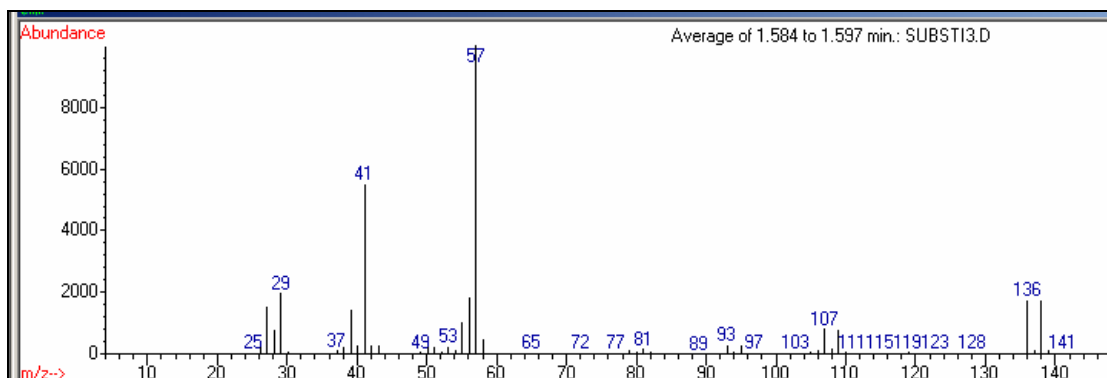
Q7. Identifier le fragmentogramme correspondant au 1-bromobutane.

En déduire à quels temps de rétention sortent le 1-chlorobutane et le 1-bromobutane sachant que le butan-1-ol sort à t_r (ROH) = 1,22 min.

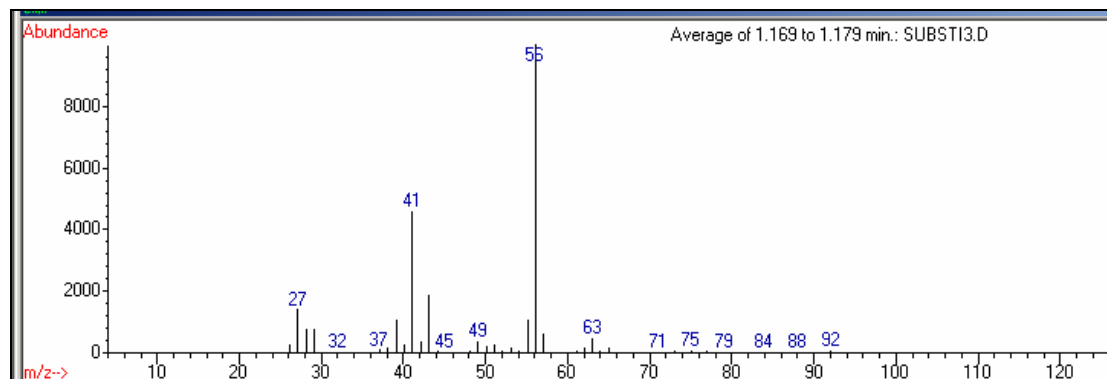
Chromatogramme sur colonne apolaire



Fragmentogramme A à 1,60 min



Fragmentogramme B à 1,17 min



2. Etude d'un brut

La composition du mélange (M) est de l'ordre 13 g.L^{-1} en 2-nitrophénol et 8 g.L^{-1} en 4-nitrophénol dans le dichlorométhane.

2.1. Analyse du mélange par CCM

On veut mettre en évidence la présence des deux produits par CCM. Celle-ci sera réalisée sur plaque de silice (avec révélateur fluorescent à 254 nm) avec le dichlorométhane comme éluant. La révélation se fera par UV. On utilisera comme références les solutions de 2-nitrophénol et 4-nitrophénol dissous à 1 % dans le dichlorométhane.

Q8. Justifier l'ordre dans lesquels les constituants du mélange sont élués.

Q9. Pourquoi, en révélation à 254 nm, les taches des produits apparaissent sombres sur fond vert ?

Q10. On souhaite réaliser la séparation des différents constituants du mélange par chromatographie sur colonne de silice. L'éluant utilisé est le dichlorométhane. Quel sera l'ordre de sortie des différents constituants du mélange ?

2.2. Analyse du mélange par CLHP

Le mélange va être dosé par CLHP en phase inverse. L'éluant est constitué de 40 % (V/V) d'acétonitrile et de 60 % d'eau. La colonne est en C18. L'acétonitrile est un solvant polaire et non protique.

Q11. Donner la formule de l'acétonitrile, de nom « officiel » éthanenitrile.

Q12. Que signifie CLHP en phase inverse ?

Q13. Que signifie C18 ?

Le dosage des produits se fait par la méthode de l'étalon interne (voir annexe 2, page 11/13). L'étalon interne choisi est de la caféine.

Le mélange (M) doit être dilué pour être analysé. On fournit une solution (M') préparée ainsi : un volume de 1,0 mL du mélange (M) a été placé dans une fiole jaugée de 20 mL ; on y a ajouté 2,0 mL de la solution d'étalon interne à $\sim 1 \text{ g.L}^{-1}$; on a complété au trait de jauge avec de l'acétonitrile afin d'obtenir la solution (M').

Injecter un volume de 20 μL de la solution (M') dans la boucle d'injection de la chaîne CLHP.

Un chromatogramme de référence (étalon) est fourni par le centre d'examen.

On adoptera les notations suivantes :

- % : pourcentage
- ét : étalon
- A : surface
- ρ : concentration massique
- n : quantité de matière
- Les indices ArOH et EI sont relatifs aux alcools aromatiques (ArOH = {2-nitrophénol ; 4-nitrophénol}) et à l'étalon interne (EI).

Grandeurs utilisées :

Etalon		Echantillon	
Pourcentages surfaciques	Concentrations massiques	Pourcentages surfaciques	Concentrations massiques
$\%A_{\text{ArOH}}^{\text{ét}}$ $\%A_{\text{EI}}^{\text{ét}}$	$\rho_{\text{ArOH}}^{\text{ét}}$ $\rho_{\text{EI}}^{\text{ét}}$	$\%A_{\text{ArOH}}$ $\%A_{\text{EI}}$	ρ_{ArOH} ρ_{EI}

Q14. Analyser le chromatogramme ; en déduire les concentrations massiques des constituants du mélange (M') et compléter les 2 tableaux de la feuille de résultats en indiquant les relations utilisées.

Q15. Pourquoi le mélange (M) doit-il être dilué ?

2.3. Hydrodistillation du mélange (M)

Réaliser l'hydrodistillation de 50 mL du mélange en ajoutant 50 mL d'eau (ballon de 250 mL). Récupérer dans un premier temps le dichlorométhane, puis changer le flacon récepteur et collecter l'hydrodistillat. Laisser refroidir. Analyser par CCM le contenu du ballon (dépôt **B**) ainsi que le solide recueilli par hydrodistillation (dépôt **H**) ; éluant et solvant sont le dichlorométhane.

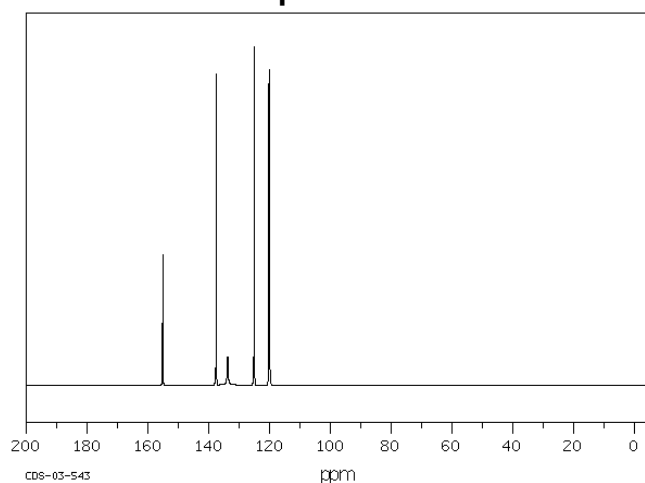
Q16. Commenter et interpréter les CCM.

Q17. Que contient l'hydrodistillat ?

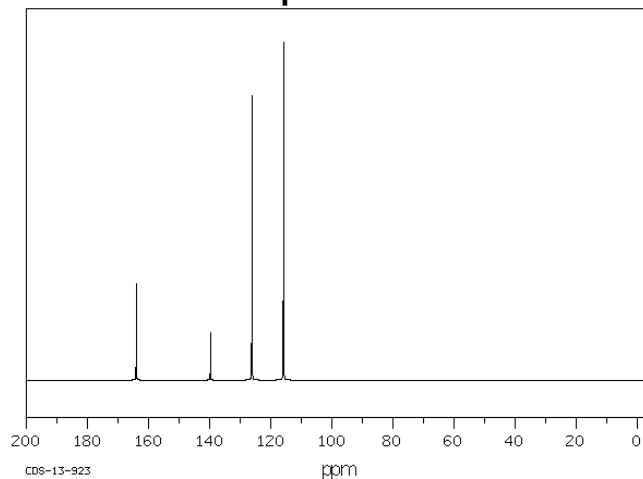
2.4. Analyse spectrale

Q18. Identifier parmi les spectres **D** et **E** les spectres RMN ^{13}C du 2-nitrophénol et du 4-nitrophénol.

Spectre D

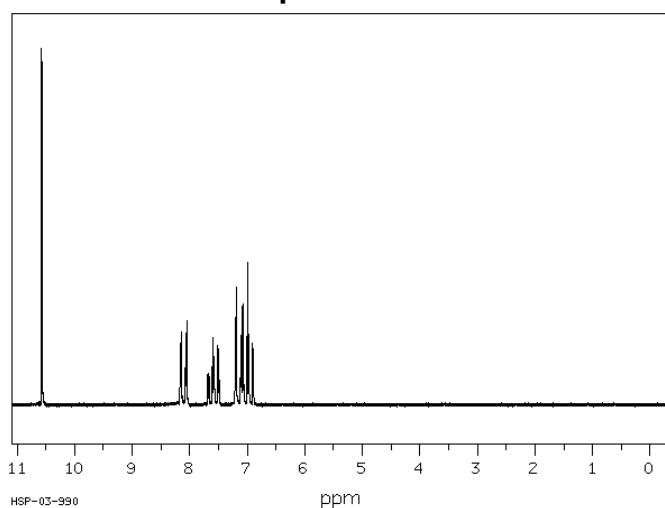


Spectre E

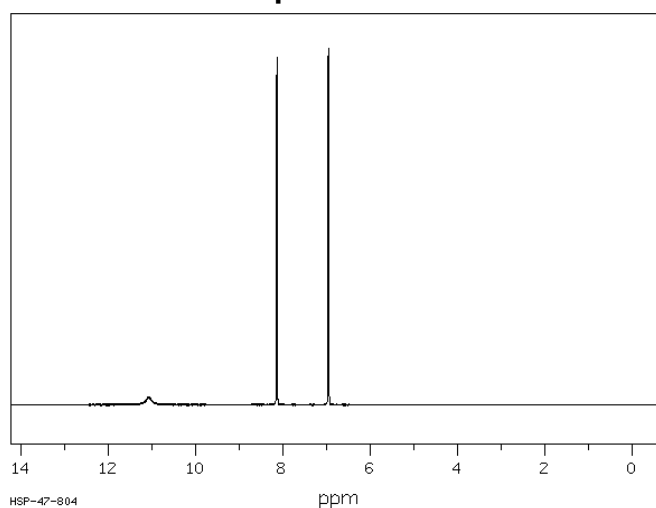


Q19. Identifier parmi les spectres **F** et **G** les spectres RMN ^1H du 2-nitrophénol et du 4-nitrophénol.

Spectre F



Spectre G









Q20. Attribuer à l'aide des tables d'incrémentes de l'annexe 3, page 12/13, chaque signal des spectres de RMN ^1H et ^{13}C du 4-nitrophénol aux atomes correspondants.

	$\delta_{\text{calculé}}$	δ_{exp}
	$\delta_{\text{calculé}}(\text{H2}) =$	
	$\delta_{\text{calculé}}(\text{H3}) =$	

	$\delta_{\text{calculé}}$	δ_{exp}
	$\delta(\text{C1}) =$	
	$\delta(\text{C2}) =$	
	$\delta(\text{C3}) =$	
	$\delta(\text{C4}) =$	






Données physico-chimiques

(toutes les températures de changement d'état sont données sous une pression de 1,013 bar)

	M / g.mol ⁻¹	pureté	d	T _{éb} / °C	Indice n _D ²⁰	Phrases R et S
Acide sulfurique 	98,1	95%	1,84	-	-	R : 36/38, 35, 14, 37, 34, 10 S : 24/25, 26, 37/39, 30, 45, 2, 8, 16, 43A, 7/8
Chlorure d'ammonium 	53,5	-	-	-	-	R : 22, 36, 36/37/38 S : 22, 26, 37/39
Bromure d'ammonium 	97,9	-	-	-	-	R : 36 S : 24/25
Butan-1-ol 	74,1	-	0,81	117	1,3990	R : 10, 22, 37/38, 41, 67 S : 7/9, 13, 26, 37/39, 46
Sulfate de magnésium	-	-	-	-	-	S : 24/25
1-chlorobutane 	92,6	-	0,89	77-78	1,4024	R : 11 S : 9, 16, 29
1-bromobutane 	137	-	1,27	100-104	1,4390	R : 10, 36/37/38, 20/21/22 S : 16, 26, 37/39, 28

Le butan-1-ol est très peu soluble dans l'eau. Le 1-chlorobutane et le 1-bromobutane sont insolubles dans l'eau.

Br : M = 79,9 g.mol⁻¹, avec une composition isotopique de 50,7 % en ⁷⁹Br et 49,3 % en ⁸¹Br.

	M / g.mol ⁻¹	T _f / °C	T _{éb} / °C	pK _A	R _f / SiO ₂ / CH ₂ Cl ₂	Solubilité dans l'eau en g / 100 g, à 20°C	Phrases R et S
2-nitrophénol  Xn - Nocif	139,1	45-46	214	7,2	0,8	1	R : 20/21/22, 33 S : 36/37, 45
4-nitrophénol  Xn - Nocif	139,1	113- 114	279	7,2	0,15	1,6	R : 20/21/22, 33 S : 28A
Dichlorométhane  Xn - Nocif	84,9	-	39-40	-	-	-	R : 40 S : 23, 24/25, 36/37
Acétonitrile   Xn - Nocif F - Facilement inflammable	41,1	-	81,5	-	-	-	R : 11, 20/21/22, 36 S : 16, 36/37

Le 2-nitrophénol forme un hétéroazéotrope avec l'eau dont les caractéristiques sont :

T_{az} = 99,4°C ; 17,2 % (m/m) en 2-nitrophénol.

Le 2-nitrophénol et le 4-nitrophénol sont très solubles dans le dichlorométhane.

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	m
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters) C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C-N	Élongation	1020-1220	m
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation Déformation Déformation	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation Déformation Déformation	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes
C _{tet} -Cl	Élongation	600-800	F
C _{tet} -Br	Élongation	500-750	F
C _{tet} -I	Élongation	~ 500	F

C_{tet} : C tétragonal

C_{tre} : C trigonal >C=

C_{di} : C digonal -C≡

SPECTROSCOPIE DE RMN DU PROTON

Domaines de déplacements chimiques de divers protons.

type de proton	δ / ppm	type de proton	δ / ppm
>C(cycle)=CH ₂	4,6	-CO-OH	8,5-13
>C=CH ₂	5,3	>C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	PhH	7,2
-C=CH- (cyclique)	5,3	R-OH	0,5-5,5
R-C≡C-H	3,1	Ar-OH	4,0-7,5
Ar-H	7,0-9,0	Ar-OH (avec liaison H intramoléculaire)	5,5-12,5
>C=CH-CO-	5,9	R-NH-	0,5-3,0
-CH=C-CO-	6,8	Ar-NH	3,0-5,0
R-CHO	9,9	R-CO-NH-	5,0-8,5
Ar-CHO	9,9	CHCl ₃	7,2
H-CO-O-	8,0	H ₂ O	≈5,0
H-CO-N<	8,0		

SPECTROSCOPIE DE RMN DU CARBONE

Domaines de déplacements chimiques de quelques atomes de carbone

Type de carbone	δ / ppm	Type de carbone	δ / ppm
RCH ₃	5-35	RCH ₂ NH ₂	20-70
R ₂ CH ₂	15-50	RCH ₂ OH et RCH ₂ OR'	50-90
R ₃ CH	30-60	RNO ₂	60-80
R ₄ C	25-40	RC≡N	110-130
R ₂ C=CR ₂	100-150	RCONH ₂	150-170
RC≡CR	50-95	RCOCl et RCO-O-COR	150-170
aromatiques	110-175	RCO ₂ R'	150-180
RCH ₂ I	10-40	RCO ₂ H	160-190
RCH ₂ Br	20-40	RCHO et RCOR'	190-220
RCH ₂ Cl	25-90		

ANNEXE 1

Méthode de la normalisation interne

Calcul des coefficients de réponse relatifs : $K_{RY/RCl} = \frac{\% m_{RY}^{et}}{\% m_{RCl}^{et}} \cdot \frac{\% A_{RCl}^{et}}{\% A_{RY}^{et}}$, avec $Y = \{Br ; OH\}$.

Calcul des pourcentages massiques :

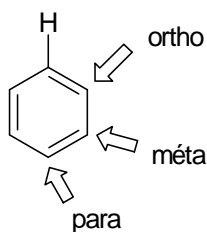
$$\% m_{RCl} = \frac{\% A_{RCl}}{\% A_{RCl} + K_{ROH/RCl} \cdot \% A_{ROH} + K_{RBr/RCl} \cdot \% A_{RBr}} ; \% m_{RBr} = \frac{K_{RBr/RCl} \cdot \% A_{RBr}}{\% A_{RCl} + K_{ROH/RCl} \cdot \% A_{ROH} + K_{RBr/RCl} \cdot \% A_{RBr}}$$

ANNEXE 2

Méthode de l'étalon interne

Calcul de la concentration massique : $\rho_{ArOH} = \rho_{ArOH}^{et} \cdot \frac{\% A_{EI}^{et}}{\% A_{ArOH}^{et}} \cdot \frac{\% A_{ArOH}}{\% A_{EI}}$.

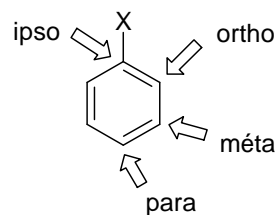
Protons aromatiques



$$\delta = 7,27 + S_{ortho} + S_{méta} + S_{para}$$

Substituant	Incrément			Substituant	Incrément		
	S_o	S_m	S_p		S_o	S_m	S_p
—CH ₃	-0,19	-0,13	-0,23	—OCOCH ₃	-0,23	-0,03	-0,13
—CH=CH ₂	0,05	-0,04	-0,11	—NH ₂	-0,75	-0,24	-0,64
—C ₆ H ₅	0,36	0,19	0,09	—N(CH ₃) ₂	-0,63	-0,14	-0,64
—F	-0,27	-0,03	-0,22	—NO ₂	0,95	0,21	0,35
—Cl	0,02	-0,06	-0,10	—CHO	0,57	0,21	0,28
—Br	0,20	-0,11	-0,03	—COCH ₃	0,63	0,11	0,25
—I	0,39	-0,23	-0,02	—COOH	0,84	0,17	0,26
—OH	-0,53	-0,14	-0,41	—COOCH ₃	0,73	0,09	0,20
—OCH ₃	-0,46	-0,09	-0,41	—CONH ₂	0,60	0,09	0,16

Carbones aromatiques



$$\delta = 128,5 + Z_{ipso} + Z_{ortho} + Z_{méta} + Z_{para}$$

Substituant	Incrément				
	X	Z_i	Z_o	Z_m	Z_p
—CH ₃		9,3	-0,1	0,7	-3,0
—CH ₂ CH ₃		14,9	-1,3	-0,7	-3,3
—i—C ₃ H ₇		20,3	-0,2	-0,1	-2,6
—t—C ₄ H ₉		21,8	-3,9	-0,9	-3,6
—CH=CH ₂		9,1	-2,4	-0,2	-0,9
—C ₆ H ₅		13,0	-1,1	0,5	-1,0
—F		35,5	-14,4	0,9	-4,4
—Cl		6,4	0,2	1,0	-2,0
—Br		-5,9	3,0	1,5	-1,5
—I		-32,3	9,9	2,6	-0,4
—OH		26,6	-12,8	1,6	-7,1
—OCOCH ₃		23,0	-6,4	1,3	-2,3
—NH ₂		20,2	-14,1	0,6	-9,6
—NHCH ₃		21,9	-16,4	0,6	-12,6
—N(CH ₃) ₂		22,2	-15,8	0,5	-11,8
—NHCOCH ₃		11,1	-9,9	0,2	-5,6
—NO ₂		20,6	-4,3	1,3	6,2

- **N. Platzer, 2003** - Constantes des spectres RMN - *Techniques de l'Ingénieur*, traité Constantes physico-chimiques, K-1005.

FEUILLE DE RESULTATS

(à rendre avec la copie)

NOM du candidat :

Prénom :

Poste :

N° d'inscription :

1. Substitution nucléophile compétitive

Masse du mélange	$m =$	g
Aspect		
Indice	$n_D^{20} =$.

CPG	$K_{RY/RCI}$	Chromatogramme de référence			Chromatogramme du mélange		
		t_r / min	%A _i	%m _i	t_r / min	%A _i	%m _i
RCI	1						
RBr							
ROH							

2. Dosage des composés nitrés du phénol

CLHP	Chromatogramme de référence			Chromatogramme du mélange (M')		
	t_r / min	%A _i	$\rho_i / \text{mg.L}^{-1}$	t_r / min	%A _i	$\rho_i / \text{mg.L}^{-1}$
Etalon interne (caféine)						
4-nitrophénol						
2-nitrophénol						

CLHP	Concentrations de la solution (M)		Proportions massiques	Proportions molaires
			%m _i	%n _i
4-nitrophénol	$\rho_{p\text{-}(\text{NO}_2)\text{PhOH}} =$	g.L^{-1}		
2-nitrophénol	$\rho_{o\text{-}(\text{NO}_2)\text{PhOH}} =$	g.L^{-1}		

La feuille de résultats doit être accompagnée de :

- 2 CCM,
- 2 chromatogrammes (1 de CPG, 1 de CLHP).