

MC8 : Simulation et chimie expérimentale

Gabriel Balavoine ; Timothée Audinet

13 avril 2021

Table des matières

1	Commentaire généraux	2
2	Plan	2
3	Montage	2
3.1	Manipulation 1 : Titrage d'ion Al^{3+} par la soude	2
3.2	Manipulation 2 : Diagramme binaire durène/phénanthrène	4
3.3	Manipulation 3 : Réaction de Paterno-Bucci	6
3.4	Conclusion	10
4	Manipulation imposée : Synthèse de l'acide 4-(4-carboxyphényl) benzoïque	10

1 Commentaire généraux

- Les manipulations choisies étaient pertinentes et bien exploitées même si j'avais tendance à trop insister sur ce qui ne marchait pas plutôt que de valoriser mes résultats. De plus il manquait un message fort autour de chacune des manipulations pour préciser leur contexte et leurs intérêts.
- Dans un montage, et surtout pour celui-ci, une phase de manipulation sur ordinateur vaut autant qu'une "vraie" manipulation de chimie.

2 Plan

Le plan que j'avais choisi était :

1. Aspect pédagogique de la simulation
2. Confrontation théorie-expérience
3. Les simulations en chimie organique

Ce plan n'était pas très pertinent, il faisait beaucoup catalogue, sans réellement de lien entre les manipulation. On aurait pu garder les même manipulations avec un plan différent en insistant plus sur les aspects :

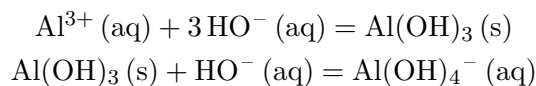
- Aspects prédictifs
- Aspects explicatifs
- Extraction d'informations
- Utilisation de la simulation avant ou après l'expérience.

3 Montage

3.1 Manipulation 1 : Titrage d'ion Al^{3+} par la soude

Manipulations : La solution titrée contient 20 mL d'une solution d' AlCl_3 à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On titre avec une solution de soude à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Réactions :



Il s'agit d'un titrage complexe : on a formation d'un solide qui se redissout après. D'où l'intérêt de la simulation.

Simulation :

Nous avons utilisé le logiciel Dozzaqueux qui est assez simple à appréhender. En effet lors de l'utilisation, on indique d'abord la concentration des espèces dans le bêcher ; puis de celles présentes dans la burette. Le logiciel permet d'avoir une électroneutralité de la solution en complétant automatiquement avec des ions Cl^{-} ou Na^{+} . Le logiciel nous indique ensuite toute les espèces que l'on peut avoir : il faut sélectionner celles qui nous intéressent (fig 1). Dans notre cas, on s'intéresse uniquement aux espèces où l'aluminium est au degré d'oxydation +III.

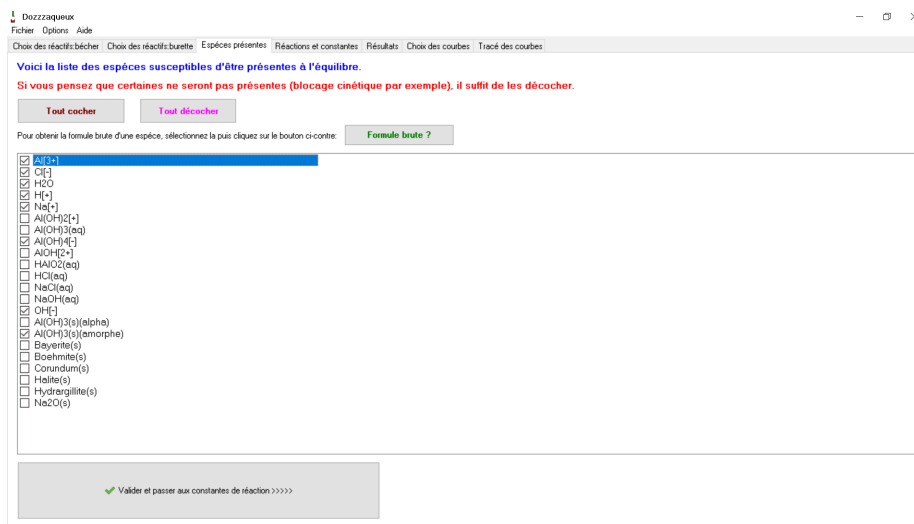


FIGURE 1 – Interface de Dozzaqueux pour le choix des espèces à considérer

Une fois les calculs réalisés, on peut tracer différentes courbes. Nous avons choisit de tracer l'évolution du pH de la solution en fonction du volume ainsi que les concentration des espèces en solution et la quantité de matière de solide formé (fig 2). Ainsi, on pouvait voir quelle espèce disparaissait à chaque équivalence ce qui permet de mieux se rendre compte des phénomènes en jeux dans le bêcher.

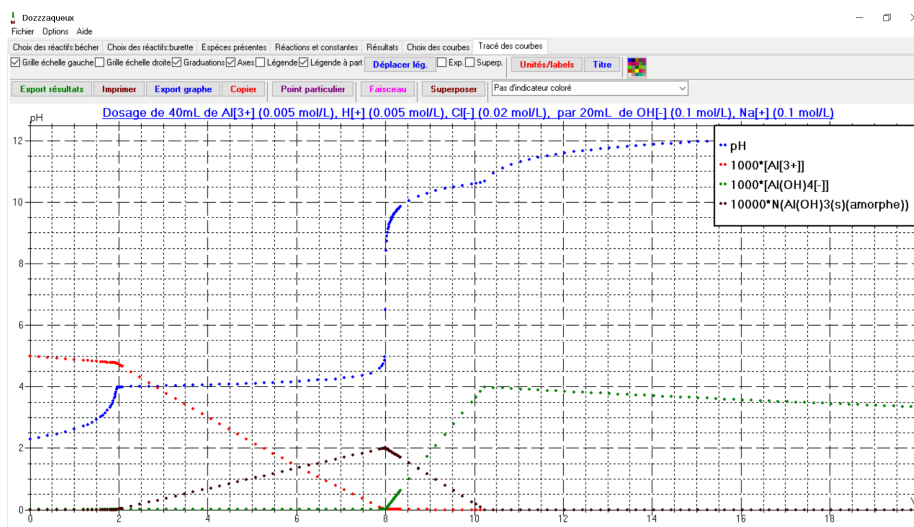


FIGURE 2 – Évolution du pH et des espèces présentes en fonction du volume de soude ajouté. Attention, étant donné qu'on travaille à faible concentration il faut multiplier par 100 ou 1000 les quantités pour pouvoir voir quelque chose.

Dans mon discours, il manquait un contexte pour ce titrage, a quoi peut cela peut être utile de connaître une concentration en aluminium : formation de bauxite dans l'industrie par exemple.

De plus, je me concentrais surtout sur la présence du point anguleux, dû à la formation de solide alors que c'est un point difficilement visible expérimentalement car il faudrait tomber pile poil dessus. Je suis également passé à côté de l'intérêt principal de la simulation qui est de permettre de savoir à quelle équivalence correspond la disparition des ions Al^{3+} et donc quel volume équivalent prendre en compte pour calculer la concentration. Enfin, la simulation permet de justifier pourquoi on peut aller plus vite après le point anguleux

car le pH varie peu dans cette zone.

Manipulation alternative :

Dans ce montage, on aurait pu également faire le dosage de l'acide aspartique suivi par pHmètrie, conductimètrie et colorimètrie et utiliser Dozzaqueux pour déterminer quelle méthode est la plus efficace et la réaliser devant le jury.

Dans un montage plus Outils numériques que simulation, on peut réaliser un calcul d'incertitude avec GUM-MC.

3.2 Manipulation 2 : Diagramme binaire durène/phénanthrène

Pour cette seconde manipulation nous avons cherché à simuler le diagramme binaire du mélange durène/phénanthrène grâce à un code Python que Joachim et Manon ont développé l'année dernière pour cette manipulation. Dans la suite, on considèrera l'évolution des températures en fonction des fractions molaires ou massique en durène.

Principe du code :

- Pour un composé i : on peut relier la température de l'équilibre du composé i dans la phase liquide et dans la phase solide en fonction de sa fraction molaire :

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_i^*} - \frac{R}{\Delta_{fus}H_i^o} \times \ln(x_i) \quad (1)$$

Avec T_i^* la température de fusion du composé i . Cette équation se déduit de l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans la phase solide et la phase liquide puis en intégrant l'équation de Gibbs-Helmoltz entre T_i^* et T .

- Ainsi, la formule pour le durène permet de simuler la courbes à gauche de l'eutectique et inversement pour le phénanthrène.
- On cherche l'eutectique au point où les 2 courbes se rejoignent, c'est à dire que l'on recherche numériquement quand $T_d - T_p$ s'annule. On peut le faire grâce à la fonction "fsolve" de Python. On trouve l'eutectique pour une fraction molaire en durène de 0.54 soit une fraction massique de 0.47.
- On trace ensuite le palier de l'eutectique à la température $T_d = T_p$ correspondante. On obtient alors le diagramme simulé (fig 3).

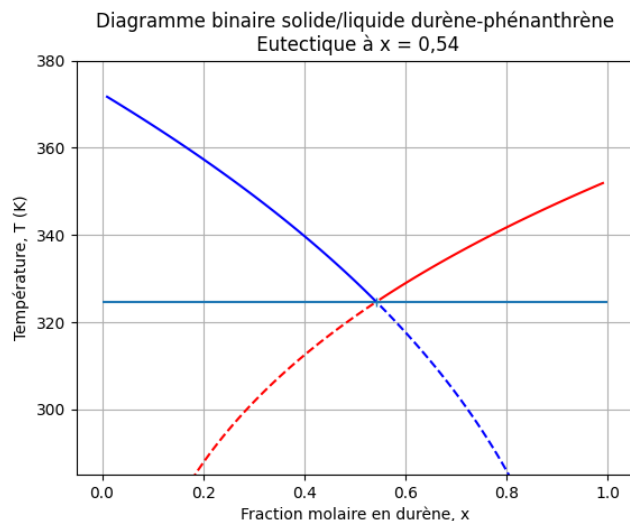


FIGURE 3 – Diagramme simulé avec Python

Remarque : la partie des courbes en pointillé n'a pas de réalité physique car il n'y a plus d'équilibre liquide-solide.

Partie expérimentale :

1. On prépare, dans des tubes à essai, des échantillons de mélange durène/phénanthrène dans les proportions :

m_D/g	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.47	0.6	0.7	0.8	0.9	1
m_P/g	1	0.9	0.8	0.7	0.6	0.53	0.4	0.3	0.2	0.1	0

2. Pour chaque échantillon, on fait fondre le solide dans un bain d'huile puis on mesure la courbe d'analyse thermique du refroidissement. Pour cela, on mesure la température à partir de $T = 110^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que la température atteigne 50°C en prenant un point toute les 10 secondes (fig 4 et 5).

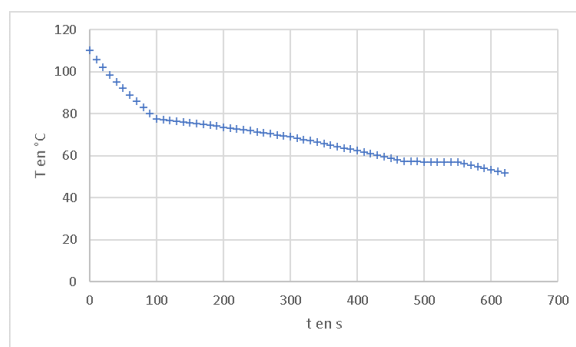


FIGURE 4 – Courbe de refroidissement pour une fraction massique en durène de 0.1.

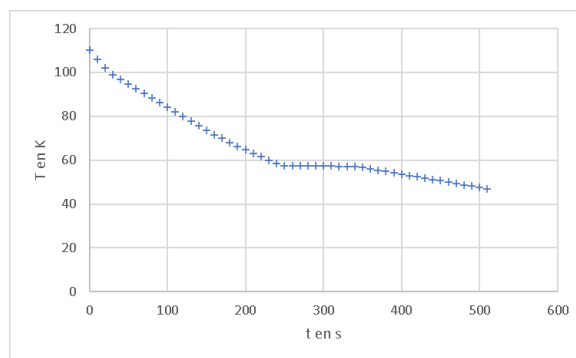


FIGURE 5 – Courbe de refroidissement pour une fraction massique en durène de 0.47, soit la composition attendue de l'eutectique.

3. On observe généralement plusieurs ruptures de pentes : la première correspond à la température où on commence à former un solide puis un plateau horizontal qui correspond au plateau de l'eutectique. On peut alors représenter le diagramme binaire expérimental (fig 6).

Commentaires

- Le choix des composé est pertinent : en effet, leurs températures de fusion sont suffisamment différentes de la température de l'eutectique pour avoir un joli diagramme.
- La simulation expérimentale permet de prédire la composition de l'eutectique

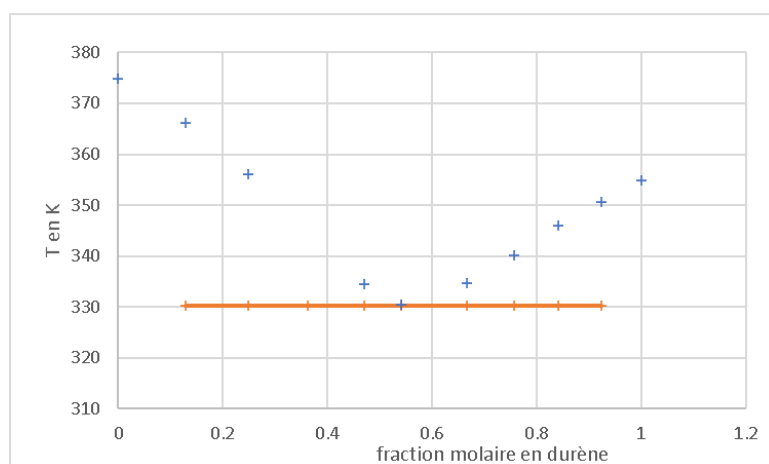


FIGURE 6 – Diagramme binaire du mélange durène phénanthrène obtenu à partir des courbes d’analyses thermiques. Les point bleu correspondent aux températures d’apparition du solide tandis que la courbe jaune correspond à la température des paliers.

- Dans notre modélisation on a considéré qu’on avait un mélange idéal. L’accord entre la simulation et l’expérience permet de confirmer cette hypothèse. Les deux composés réalisant des interactions similaires ce résultat est cohérent.
- Si le mélange en phase liquide n’était pas idéal, on pourrait remonter à la valeur des coefficients d’activités mais c’est très compliqué à faire, on peut juste en parler si on nous pose la question.
- Je n’ai pas insisté la-dessus mais on doit pouvoir remonter à certaines grandeurs thermodynamiques à partir du diagramme, comme les chaleur latente de fusion.
- La longueur des paliers est due aux transferts thermiques avec l’extérieur. On peut relier ces transferts à la différence de température entre le mélange et l’extérieur. Ils ne sont donc pas constant au cours de la manip, il est difficile de dégager des informations de la longueur des paliers.

3.3 Manipulation 3 : Réaction de Paterno-Bucci

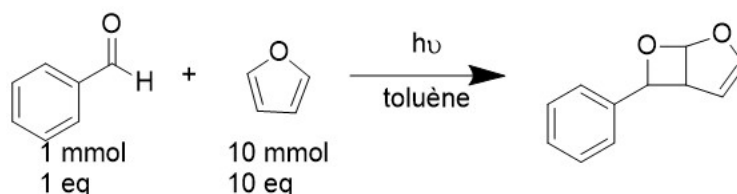


FIGURE 7 – Réaction de Paterno-Bucci

Pour la 3^{ème} manipulation, nous avons voulu tester une réaction de cycloaddition 2+2 de Paterno-Bucci entre le benzaldéhyde et le furane. De manière générale, ces réactions sont interdites par les règles de Woodward par voie thermique car l’approche supra-antara est trop difficile.

En revanche, par voie photochimique, on aura une approche supra-supra plus favorable.

Simulation : Si on raisonne selon une approche orbitale, on peut comprendre la différence de réactivité : en effet, nous avons simulé les orbitales frontières des réactifs avec le logiciel Gaussian au niveau de calcul AM1. Les énergies des orbitales indiquent que le

benzaldéhyde interagit en tant qu'électrophile par sa LUMO et le furane réagit en tant que nucléophile par sa HOMO.

En tant normal, la symétrie des orbitales imposent une approche supra-antara.

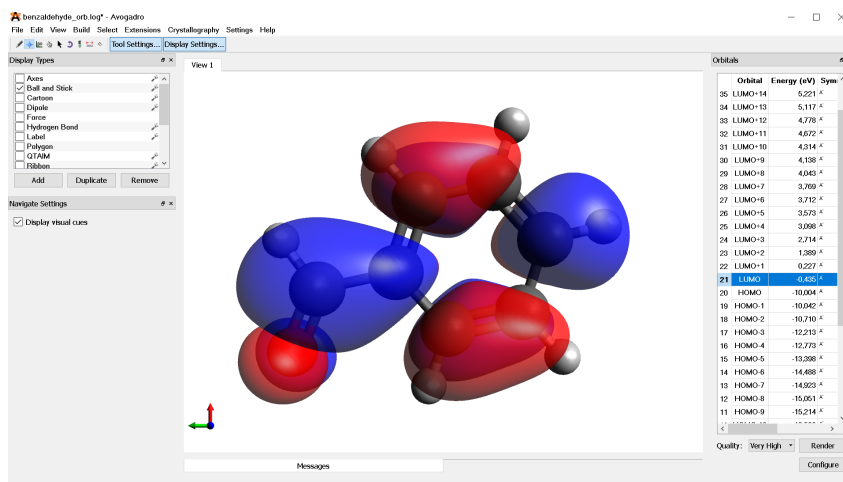


FIGURE 8 – LUMO du benzaldéhyde simulée au niveau AM1 avec Gaussian visualisée sur Avogadro

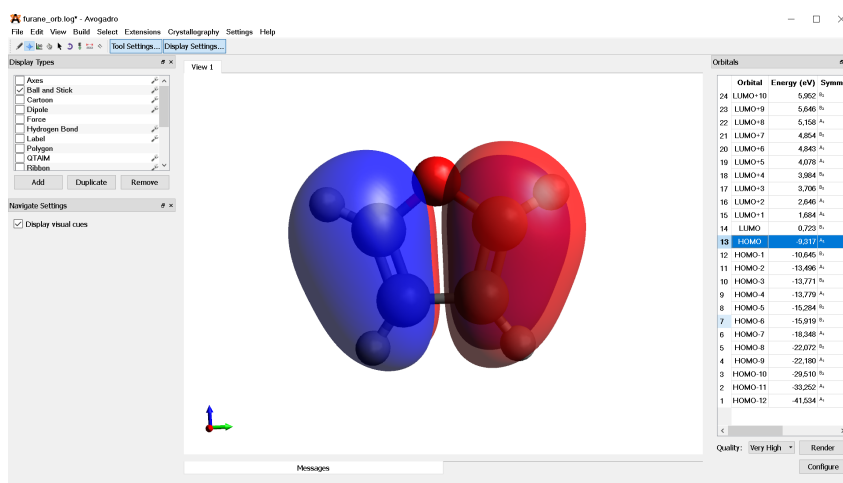


FIGURE 9 – LUMO du furane simulée au niveau AM1 avec Gaussian

En revanche, par voie photochimique, on réalise une transition de la HOMO du furane vers sa LUMO : on change ainsi la géométrie de l'orbitale frontière : l'approche supra-supra est possible.

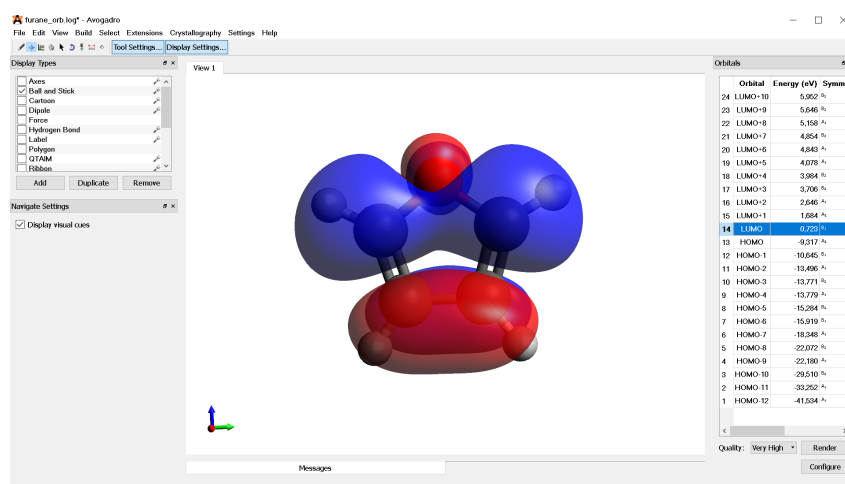


FIGURE 10 – LUMO du furane simulée au niveau AM1 avec Gaussian

Protocole expérimental :

Nous avons utilisé une lampe UV 365 nm ; la réaction a été réalisée dans un ballon en quartz car la verrerie classique absorbe les UV.

Sécurité :

- Afin de se protéger le plus possible des rayons ultraviolets, nous avons protégé la lampe par une bâche en plastique, recouvert la vitre de la hotte avec une toile noire et l'expérimentateur portait des lunettes anti-UV tant que la lampe était allumée.
- Le furane étant classé CMR, il a été prélevé avec une seringue

1. On place les réactifs dans le ballon que l'on bouche.
2. On irradie pendant 2h en suivant la réaction par CCM (Ether de pétrole / acétate d'éthyle : 5 :1)
3. Au bout de 2h, on voit l'apparition d'une tache qui ne migre pas qui n'est pas présente dans les réactifs. En revanche, la CCM indique toujours la présence de benzaldéhyde : il aurait fallu poursuivre la réaction quelques heures mais faute de temps, nous allons nous contenter de ce mélange.
4. On évapore le toluène à l'évaporateur rotatif (bain à 70°C)
5. On solubilise le produit dans 40 mL de dichlorométhane.
6. On lave avec de l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse soit limpide : en préparation nous avons eu besoin de 10 fois 20 mL d'eau.

Phase de manipulation :

J'ai montré une de ces phases de lavage : pour le premier, on a une émulsion assez prononcée : après décantation on a récupéré ce qu'il m'a semblé être des billes de solides dans mon erlenmeyer mais en réalité il s'agissait juste d'une émulsion assez particulière. J'ai continué de faire passer cela dans l'ampoule même avec cette ambiguïté. Cependant il vaut mieux d'abord s'assurer que ce n'est pas un solide pour éviter de boucher l'ampoule.

Résultat : Nous avons caractérisé le produit par RMN. En effet, cette réaction a les mêmes problématiques de régiosélectivité et de stéréosélectivité qu'une réaction de Diels Alder. Si notre appareil RMN ne nous permettrait pas de conclure sur la stéréosélectivité, on devrait pouvoir facilement différencier les 2 régioisomères (fig 11).

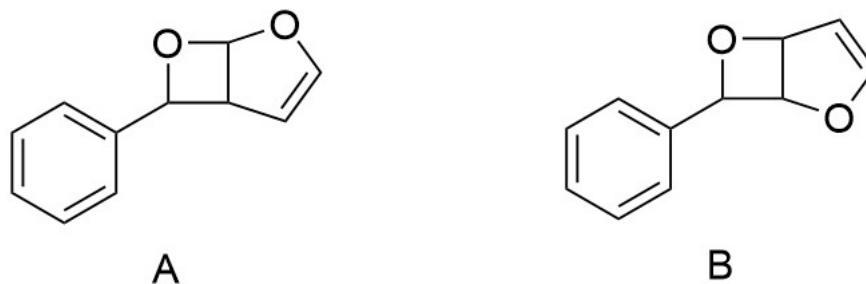


FIGURE 11 – Structure des 2 régioisomères possibles

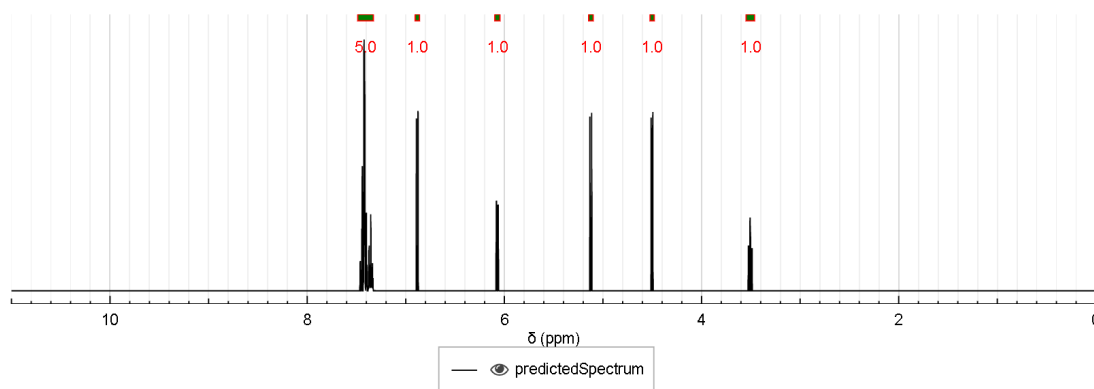


FIGURE 12 – Spectre RMN simulé du régioisomère A

Notre spectre RMN était assez difficile à interpréter, notamment à cause de la présence de benzaldéhyde, nous nous sommes aidés de la simulation des spectres RMN des 2 régioisomères grâce à nmrdb (fig 12 et fig 13). (<https://www.nmrdb.org/>)

En effet, dans le régioisomère B, on a 3 protons en α d'un oxygène qui sortent à un déplacement similaire : cela correspond au pic qui intègre à 3 protons à 4.4 ppm. Sur notre spectre on ne voit clairement pas ce pic : on peut donc estimer que l'on ne produit pas cet isomère.

En revanche, notre spectre correspond assez mal au spectre simulé du régioisomère A, il peut exister certains facteurs qui justifient cette différence de déplacement chimique. On peut quand même faire une attribution mais on aurait besoin d'expériences RMN supplémentaires comme la COSY pour avoir plus d'information.

Remarque :

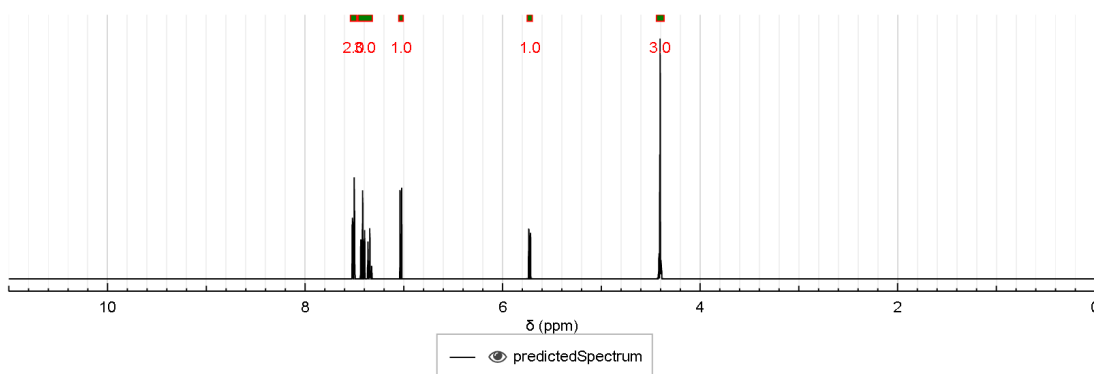


FIGURE 13 – Spectre RMN simulé du régioisomère B

- C'était bien de faire une manipulation d'orga dans ce montage, la manip était intéressante : on a beaucoup de chose à dire même si elle est complexe théoriquement.
- Plutôt présenter l'effet de la photochimie a posteriori : on sait que la manip marche et on explique pourquoi.
- J'ai beaucoup raisonné sur la symétrie des orbitales mais il faudrait regarder la symétrie des états électroniques en entier. Après, peut-être que l'on peut simplifier par "intérêt pédagogique" pour des étudiants de L3.
- La taille des lobes des orbitales ne permet pas de conclure sur la régiosélectivité car on a des interactions à 3 orbitales (on oublie pas l'électron qui est resté dans la HOMO du furane) ce qui rend le problème beaucoup plus complexe.
- Le niveau de calcul AM1 peut avoir des erreurs. On pourrait essayer de la DFT mais les calculs risquent de prendre plus de temps. On peut essayer de s'en sortir avec Hückel.
- La manip est à conserver pour un montage sur des réactions péricycliques, la manip d'addition 2+2 que l'on utilise d'habitude étant moins convaincante que celle-ci.

3.4 Conclusion

- J'ai conclu en rappelant le plan et en ouvrant sur la simulation de sites actifs de catalyseur pour faciliter l'élaboration de structure.
- On aurait pu ouvrir sur la théorie de Marcus qui est une théorie qui a été prouvée par l'expérience, ce qui est assez rare en chimie. Attention, on s'expose ainsi aux questions du jury.

4 Manipulation imposée : Synthèse de l'acide 4-(4-carboxyphényl)benzoïque

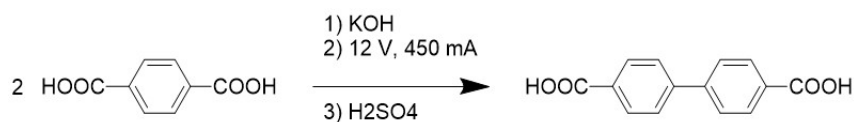


FIGURE 14 – Bilan de la réaction

Protocole :

Ref BUP janvier 2015

1. Dans 60 mL d'eau distillé, on dissout environ 1,63g de potasse et 1,46 g d'acide benzène-1,4-dicarboxylique dans un bêcher. La potasse a 2 rôles : déprotoner l'acide et faciliter le transport de charge dans la solution.
2. On réalise ensuite une électrolyse de la solution. Idéalement, il faudrait avoir une tension de l'ordre de 11V, une intensité de l'ordre de 450 mA pendant 45 minutes. A cause d'un souci technique, nous avons utilisé des voltages et des intensités plus élevés pour gagner du temps sur l'électrolyse. On voit l'apparition d'un solide dans le bêcher.
3. On refroidit le bêcher dans un bain de glace puis on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à avoir un pH de 1. On récupère une pâte blanche.

4. On lave la pâte avec 2 fois 10 mL d'eau froide puis on place le produit à l'étuve jusqu'à avoir une masse constante.

Purification :

5. On va réaliser ensuite une purification assez originale : une estérification du produit obtenu avec le propan-2-ol. D'après l'article de la manipulation, le réactif réagit plus rapidement que le produit qui va alors rester solide mais les correcteurs semblent penser le contraire.
6. On purifie environ 0.4g de produit dans 30 mL de propan-2-ol. Par souci de temps, on a chauffé à reflux pendant 30 minutes au lieu d'1 heure.
7. On récupère le solide puis on le lave avec 2 fois 10mL de propan-2-ol.
8. On le place à l'étuve jusqu'à avoir une masse constante.

Phase de manipulation :

1. Lavage du solide obtenue après estérification
2. Comme le produit à une structure très similaire à celle des réactifs, une CCM ou un spectre infrarouge n'apporterait pas d'information utile. La seule caractérisation pertinente est une mesure d'un point de fusion. Nous avons oublié d'allumer le banc Koffler lors du montage donc on a pas pu faire cette mesure. J'ai juste expliqué ce que j'aurais du faire : principe de l'étalonnage et de la mesure.

Remarques :

- Il manquait une contextualisation : est-ce que cette réaction aurait pu être fait autrement ? NON ou alors pas aussi simplement qu'une électrolyse dans l'eau.
- Il manquait une discussion autour de l'intérêt pédagogique de la manipulation : c'est un point qu'il faut amener soi-même pour une manipulation imposée.
- La manipulation n'est pas prioritaire dans un cursus car elle n'illustre pas vraiment de point de cours : c'est plus une curiosité. On pourrait la présenter dans une formation ayant beaucoup de TP.
- L'estérification est totale car le propan-2-ol est le solvant : pas besoin d'éliminer l'eau.
- Les problématiques de sécurité concernent plus l'intensité que la tension : on a travaillé avec des intensités bien plus intense que le seuil d'un disjoncteur (30 mA).
- Le banc Koffler n'était pas allumé : être plus affirmatif concernant l'impossibilité de mesurer une température de fusion.
- Je n'étais pas très enthousiaste dans la conclusion : j'aurais du insister sur l'originalité de la manip plutôt que sur l'absence de caractérisations.