

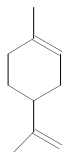
TP₃ : STEREOISOMERIE

Ce TP comporte 4 manipulations. Une feuille de préparation (téléchargeable sur le site alpha.univ-mlv.fr/S1) est à rendre en décembre. L'annexe (la notice du polarimètre) est disponible aussi sur ce site. Une fiche est à remplir pendant le TP et à rendre en fin de séance. Les courbes de dosage sont à rendre par email 48h après le TP.

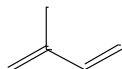
1. Etude du limonène : Mesure de pouvoirs rotatoires*Présentation*

Le limonène est le constituant majoritaire des huiles extraites des peaux d'agrumes. Il est liquide à température ambiante. Cette molécule chirale se présente sous forme de deux énantiomères. Ce constituant est le principal responsable de leur odeur caractéristique, qui varie selon les proportions relatives des deux énantiomères. Alors que le (+) limonène est l'un des principaux constituants de l'essence d'orange, de citron et de cumin, le (-) limonène se trouve majoritairement dans l'essence de menthe verte.

Le limonène a pour formule brute C₁₀H₁₆ et peut être représenté ainsi :



Il appartient à la famille des terpènes. Ces derniers n'ont pas un rôle métabolique important dans la plante. Ce sont des médiateurs chimiques : ils jouent un rôle dans la communication des plantes avec d'autres espèces comme les insectes qu'ils attirent, repoussent, ou paralysent. Ils exhalent aussi une variété de goûts et d'odeurs : beaucoup sont utilisés en cuisine comme saveurs et condiments, ou en parfumerie. Il est commode de considérer les molécules de la famille des terpènes comme formées de l'assemblage de deux ou plusieurs unités isopréniques (2-méthylbuta-1,3-diène), unités composées de cinq atomes de carbone selon l'arrangement suivant :



Les objectifs de votre travail sont la détermination des pouvoirs rotatoires spécifiques du (+)-limonène et d'une solution de (+)-limonène de concentration inconnue. On réalisera pour cela des mesures de pouvoir rotatoire avec un polarimètre.

Des explications sur la mesure du pouvoir rotatoire sont données en annexe (Polarimétrie). Il est important d'avoir lu ces explications avant d'effectuer la manipulation.

Protocole expérimental

Vous disposez de deux solutions :

Solution A : (+)-limonène de concentration C=10 % en volume (soit 100 mL/L de solution) dans l'éthanol absolu.

Solution B : (+)-limonène de concentration C₁ inconnue dans l'éthanol absolu ;

Données :

La longueur de la cuve est l = 20 cm.

Masse molaire du limonène : M = 136,24 g.mol⁻¹.

Masse volumique du limonène : ρ = 0,84 g.cm⁻³

- Rincer soigneusement la cuve avec de l'éthanol absolu.

- Remplir la cuve avec l'éthanol absolu (éviter les bulles d'air), puis régler le "zéro" du polarimètre ("égalité des pénombres") en vous aidant de la notice.

- Remplir la cuve avec la solution A contenant le (+)-limonène de concentration C connue, et faire la mesure du pouvoir rotatoire.

- Rincer la cuve avec l'éthanol absolu, et faire une nouvelle mesure pour la solution B de concentration C₁ inconnue.

Travail à faire

a/ Etablir la loi de Biot à l'aide des données (prendre soin de la compatibilité des unités).

b/ A l'aide des résultats obtenus sur A, calculer les pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène.

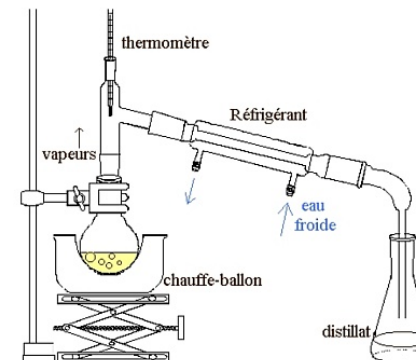
c/ A l'aide des résultats obtenus sur A et B, calculer la concentration inconnue C₁.

2. Etude de deux isomères de constitution : le propan-1-ol et le propan-2-ol
Mesures de différentes températures d'ébullition.

Le propan-1-ol et le propan-2-ol sont deux isomères de même formule brute. Certaines données expérimentales sont répertoriées ci-dessous :

	propan-1-ol	propan-2-ol
Formule brute	C ₃ H ₈ O	C ₃ H ₈ O
Masse molaire	60,10 g.mol ⁻¹	60,10 g.mol ⁻¹
Température d'ébullition	97 à 98 °C	82,6 °C
Masse volumique	0,8 g.cm ⁻³	0,8 g.cm ⁻³

Vous ferez un montage de distillation simple suivant le schéma ci-dessous pour mesurer la température d'ébullition d'un des deux alcools :



Dans ce schéma, il faudra ajouter une pince + statif pour maintenir le réfrigérant et remplacer l'erenmeyer par un ballon 50 mL pour recueillir le distillat. Graisser tous les rodages.

Une fois le montage réalisé et vérifié par l'enseignant, verser 20 mL d'alcool (ce volume est déjà préparé dans un flacon sur la paillasse) et 3 grains de pierre ponce dans le ballon de 50 mL destiné à être placé dans le chauffe-ballon, puis fixer dessus la colonne à distiller.

Noter la température avant de mettre le chauffe-ballon en marche.

Noter la température une fois que la première goutte est tombée, puis 4 min après, arrêter ensuite le chauffage et laisser refroidir.

Travail à faire

a/ **Donner les formules topologiques des deux alcools. Quelle relation lie ces deux stéréoisomères ?**

b/ **Dessiner le montage de distillation simple à la main. Vous annoterez les différents éléments.**

c/ **Donner vos résultats et vos interprétations. Comment expliquez-vous les différences de température d'ébullition ?**

3. Etude de deux stéréoisomères : l'acide fumarique et l'acide maléique **Etude de quelques différences : solubilité et acidité**

L'acide but-2-ènedioïque HOOC-CH=CH-COOH possède deux stéréoisomères : le stéréoisomère Z est appelé acide maléique et le stéréoisomère E est appelé acide fumarique. Certaines données expérimentales sont répertoriées ci-dessous :

	Acide maléique	Acide fumarique
Formule brute	C ₄ H ₄ O ₄	C ₄ H ₄ O ₄
Masse molaire	116,07 g.mol ⁻¹	116,07 g.mol ⁻¹
pK _A	pK _{A1} = 1,83	pK _{A1} = 3,03
	pK _{A2} = 6,59	pK _{A2} = 4,44
Température de fusion	131°C	287°C (tube fermé)
Solubilité dans l'eau à 25°C	780 g.L ⁻¹	6,3 g.L ⁻¹
Masse volumique à 20°C	1,59 g.cm ⁻³	1,64 g.cm ⁻³

3.1 Solubilité dans l'eau

Dans un tube à essai, mettre 1 mL d'eau avec une pipette Pasteur et ajouter 2 pointes de spatule d'acide maléique. Agiter.

Dans un autre tube à essai faire de même avec l'acide fumarique. Conclure.

Travail à faire

Donner vos observations expérimentales. Conclusion (qualitative) sur la solubilité de chacun de ces acides dans l'eau.

L'eau est-elle un solvant polaire?

Interpréter la différence de solubilité des deux acides dans l'eau.

3.2 Dosage pH-métrique

Vous disposez de deux solutions d'acide maléique et d'acide fumarique de concentration apportée C = 2,5.10⁻² mol.L⁻¹.

Vous allez faire un dosage pH-métrique de chacun de ces deux acides par la soude (= hydroxyde de sodium : Na⁺ + HO⁻). Le protocole est identique pour les deux acides.

- ✓ Etalonner le pH-mètre (cf Notice, l'étalonnage n'est fait qu'une fois pour les deux dosages).
- ✓ Prélever **précisément** à l'aide d'une pipette jaugée, un volume V_a = 5,00 mL de la solution d'acide fumarique et l'introduire dans un bécher de 100 mL. Ajouter 50 mL d'eau distillée à l'aide d'une éprouvette graduée.
- ✓ Remplir la burette avec la solution de soude de concentration apportée C = 2.10⁻² mol.L⁻¹.
- ✓ Ajouter un barreau aimanté et placer le bécher sur l'agitateur magnétique.
- ✓ Placer l'électrode de verre combinée et la burette graduée pour effectuer le dosage pH-métrique et mettre en marche l'agitation magnétique.
- ✓ Verser la solution de soude (jusqu'à 25 mL) en notant le pH pour chaque volume V_B versé. *Faire des mesures tous les 1 mL.*

Recommencer toute la manipulation (sauf l'étalonnage) avec la solution d'acide maléique.

Travail à faire

Tracer, sur deux feuilles, les deux courbes de dosages en utilisant un tableur (Regressi ou excel ou autre....). Ces courbes comporteront les axes, les échelles, les unités, le titre. Vous joindrez à votre travail, les courbes mais aussi les tableaux de valeurs.

Quelle grande différence y a-t-il entre ces deux courbes ?

Calculer pour chacun des acides, la différence entre les deux pKa (pKa₁ et pKa₂). Sachant que si la différence entre ces deux pKa est trop petite, les deux « acidités » sont dosées simultanément, justifier l'allure de chacune de ces courbes.

Ecrire la (ou les) réaction(s) de dosage pour chacun des acides.