

INITIATION A LA CHIMIE ORGANIQUE

Travail élève : savoirs et actions

Compétences attendues

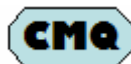
Au début du TP, quelques explications orales sur le déroulement de la séance, sur le matériel et les consignes de sécurité sont données.

Le compte rendu doit être complet pour se suffire à lui-même : objectifs, description et rôle des différentes étapes, choix des techniques d'analyse et interprétation des résultats : nature, quantité, pureté du produit obtenu et conclusion.

Le port de gants et de lunettes de sécurité est obligatoire pour toutes les manipulations de ce TP.



Savoir écouter, assimiler : s'appropriier le matériel mis à disposition et assimiler les consignes.



Rendre compte de façon écrite.

I- Objectifs

Vous disposez d'un mélange homogène contenant de l'acide benzoïque dissous dans de l'éthanoate d'éthyle. Après avoir recherché les caractéristiques physico-chimiques de chacune de ces espèces, proposer une méthode de séparation des deux constituants du mélange, puis une méthode de purification.

Après validation par le professeur, réaliser cette séparation - purification.

En utilisant les techniques d'analyse disponibles, conclure quant à la qualité de séparation des deux constituants du mélange.

II-Matériel et produits.

- Mélange d'éthanoate d'éthyle et d'acide benzoïque : on utilisera 25 mL
- Acide chlorhydrique concentré
- Solution de carbonate de sodium (à 10%)
- Eprouvette graduée de 25 mL
- Ampoule à décanter et son support
- Bouchon
- Büchner et filtre en papier
- Fiole à vide
- Spatule en verre à bout plat
- Erlenmeyers simple et rodé
- Grand bécher
- Papier pH
- Eau distillée
- Chauffe ballon agitateur
- Ballon bicol
- Pincettes et noix
- Support
- Support élévateur
- Réfrigérants droit et à boules
- Banc Köfler
- Colonne de Vigreux
- Ballon monocol
- Grains de pierre ponce
- Refractomètre d'Abbe
- Handbook

A *Proposer un protocole.*

CPD *Mettre en œuvre le dispositif expérimental.*

CMQ *Rendre compte de façon écrite.*

AMPOULE A DECANTER

1. Utilisation.

Elle est utilisée pour réaliser une extraction liquide - liquide, une décantation et le lavage d'une phase organique

👉 Vocabulaire

Décantation : procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer après avoir retiré le bouchon.

Extraction : l'extraction liquide - liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant à un autre. Cette opération réalisée par agitation est possible uniquement si les deux solvants sont très peu miscibles. Le but est de récupérer A dans un solvant S', on dit qu'on fait une extraction de A initialement présent dans un solvant S (cela n'est possible que si A est plus soluble dans S' que dans S).

Différence entre extraction et « lavage » d'une phase organique : lorsque le but est d'éliminer A de S, on dit qu'on réalise le lavage de la phase S par un solvant S'. Techniquement, on procède de la même façon que pour une extraction.

2. Manipulation

L'ampoule à décanter est fixée sur son support (anneau + pince), sa hauteur est ajustée pour que son extrémité inférieure soit au contact de l'erlenmeyer. Afin d'introduire les liquides, elle est munie d'un entonnoir à liquide. Penser à vérifier que le robinet est bien fermé, placer une poubelle dessous en cas de fuite.

Introduire le milieu réactionnel dans l'ampoule (en général une seule phase est présente à ce stade), ajouter le solvant d'extraction (ou de lavage). Boucher l'ampoule, la prendre dans la main : une main tenant le bouchon et la partie supérieure de l'ampoule, l'autre main permettra de manipuler le robinet pour les dégazages. Retourner rapidement l'ampoule en dirigeant son extrémité vers le mur, ouvrir aussitôt le robinet pour éviter les surpressions ou les dépressions qui pourraient entraîner des fuites ou l'éclatement de l'ampoule. Refermer le robinet, agiter, ouvrir à nouveau le robinet ...

Replacer l'ampoule sur son support et retirer le bouchon. Attendre quelques instants pour que les deux phases se séparent.

Résumé :



3. Questions fréquentes.

↳ Où se trouvent les phases aqueuse et organique ?

Si on connaît les densités des deux solvants utilisés, on peut facilement déduire quelle est la phase inférieure.

Dans le cas contraire, on réalise le test à la goutte d'eau : on fait couler une partie de la phase inférieure pour amener l'interface dans la partie cylindrique de l'ampoule, on ajoute une goutte d'eau, si la phase aqueuse est en-dessous, la goutte d'eau traverse la phase supérieure, si non elle reste dans la phase supérieure.

↳ Est-il préférable de réaliser une ou N extractions ?

Il vaut mieux procéder à N extractions successives avec un volume V de solvant à chaque extraction, plutôt qu'à une seule extraction avec un volume NV de solvant.

↳ Que faire si la séparation des phases est difficile ?

Il peut arriver que la surface de séparation entre les deux phases ne soit pas nette ou qu'il se forme une émulsion (fines goutelettes d'une phase suspendues dans l'autre phase). Pour rompre l'émulsion, on peut appliquer un léger mouvement de rotation à l'ampoule, ou rajouter dans l'ampoule une solution saturée de chlorure de sodium. Celui-ci diminue la solubilité des composés organiques dans la phase aqueuse, ils passent alors en phase organique par effet de **relargage**,

ANNEXE 2 :

Utilisation du HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS 86TH EDITION

↪ On s'intéresse à la rubrique Organic qui contient "physical constants of organic compounds"

✓ La page de gauche contient un tableau : chaque ligne correspond à une molécule, et chaque colonne à une propriété physique

N°	Name	synonym	Mol.Form		Mol.wt		mp/°C	bp/°C	den/ g.cm ⁻³	n _D	solubility
1.	2.		3.		4.		5.	6.	7.	8.	9.

1. référence dans le handbook
2. nom de la molécule
3. formule brute
4. masse molaire
5. **melting point** = température de fusion (on la relèvera lorsque le produit est solide à température ambiante)
6. **boiling point** = température d'ébullition (on la relèvera lorsque le produit est liquide à température ambiante)
7. densité (rq : ici on donne plutôt la masse volumique, la densité n'a pas d'unité ...)
8. indice de réfraction. D indique raie D du sodium, et 1,0015²⁰ indique que la valeur a été mesurée à 20°C
9. solubilité dans différents solvants

✓ La page de droite donne les écritures topologiques des molécules de la page de gauche

✓ Le classement est fait par ordre alphabétique, par ex si on cherche l'acide benzoïque, on pourra directement chercher à benzoïc acid. Parfois la recherche est plus complexe, alors on utilise « molecular formula index of organic compounds » situé à la fin du chapitre. On y trouve la formule brute de la molécule cherchée et les références de tous les isomères de constitution, ainsi que leurs noms.

✓ Les différentes éditions sont légèrement différentes. Dans 74th edition , la rubrique organic n'est pas clairement repérée, il faudra ouvrir le livre et chercher en haut des pages "physical constants of organic compounds", on y trouve les mêmes propriétés que dans la version récente, mais présentées dans un ordre différent. A la fin du chapitre on trouve « formula index for organic compounds » , mais on n'y trouve que les réf des isomères de constitution, pas leurs noms ...

DETERMINATION D'UNE TEMPERATURE DE FUSION AVEC UN BANC KÖFLER

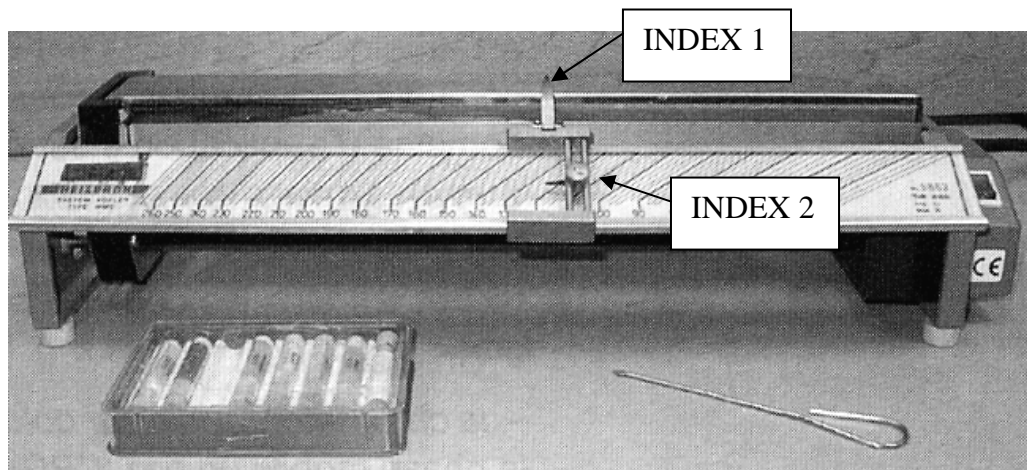
1. Utilisation.

La température de fusion est une propriété physique utilisable comme caractéristique d'un corps pur. La détermination du point de fusion permet donc de contrôler la qualité du produit, en comparant son point de fusion d'un produit solide à celui d'un échantillon de référence. Le banc Köfler permet de déterminer cette température de fusion après étalonnage de celui-ci. La précision est de l'ordre du degré Celsius.

2. Description.

Cet appareil est constitué d'une plaque métallique chauffée de manière à produire un gradient de température (la température augmente de droite à gauche et varie de 40°C à 250°C).

Attention : Le banc Köfler s'utilise sans gants.



Afin d'être fiable, on ne pourra entreprendre la détermination d'une température de fusion qu'après avoir :

- branché au moins une heure avant l'appareil pour que l'équilibre du gradient thermique soit atteint.
- étalonné l'appareil avec une substance de référence dont la température de fusion est parfaitement connue.

3. Etalonnage.

On choisit la substance étalon qui a la température de fusion la plus proche de la substance à analyser. La substance est toujours déposée dans la partie la plus froide du banc (à droite) et poussée lentement vers la gauche.

Attention : ces substances étalons sont très coûteuses il convient de les manipuler avec précaution, de ne pas les souiller avec des impuretés et d'en utiliser très peu.

Deux techniques de manipulation sont possibles :

- ① Soit on déplace les cristaux en diagonale (ce qui évite de faire fondre tout le solide en même temps et ainsi permet de faire une détermination de la température de fusion plus précise).
- ② Soit avec une première fraction de solide on détermine grossièrement la zone où le solide fond. Puis avec une seconde fraction, on effectue un déplacement plus lent du solide autour de la zone de fusion pour un repérage précis.

On déplace alors le curseur le long de l'échelle de telle sorte que l'index (1) se trouve exactement sur la limite entre la partie fondue et la partie non fondue lorsque celui-ci est abaissé.

On déplace alors l'index (2) jusqu'à ce que la pointe se trouve sur la valeur correspondant à la température de fusion de la substance étalon.

Attention : une fois le banc étalonné, ne plus toucher à l'index (2).

Nettoyer le banc Köfler avec un coton. Le nettoyage se fait toujours de la gauche vers la droite, soit des températures élevées vers les faibles températures afin d'éviter de carboniser les substances et ainsi faire des traces sur le banc.

4. Détermination de la température de fusion du solide synthétisé

- On procède de la même façon que pour déterminer la température de fusion de la substance étalon.
- On dépose **quelques cristaux** de la substance dont on souhaite déterminer la température de fusion.
- On les déplace à l'aide d'une petite spatule jusqu'à fusion du solide.
- On déplace l'index 1 et on lit la température de fusion avec l'index 2.
- On n'oublie pas de nettoyer le banc comme précédemment.

Source : http://www.educnet.education.fr/rnchimie/di/nc/fiche_kofler.pdf

DETERMINATION D'UN INDICE DE REFRACTION AVEC UN REFRACTOMETRE

1. Utilisation.

L'indice de réfraction est une grandeur physique caractéristique d'un corps pur.

La détermination d'un indice de réfraction permet de contrôler la pureté d'un produit synthétisé, en comparant son indice de réfraction à la valeur donnée dans le Handbook.

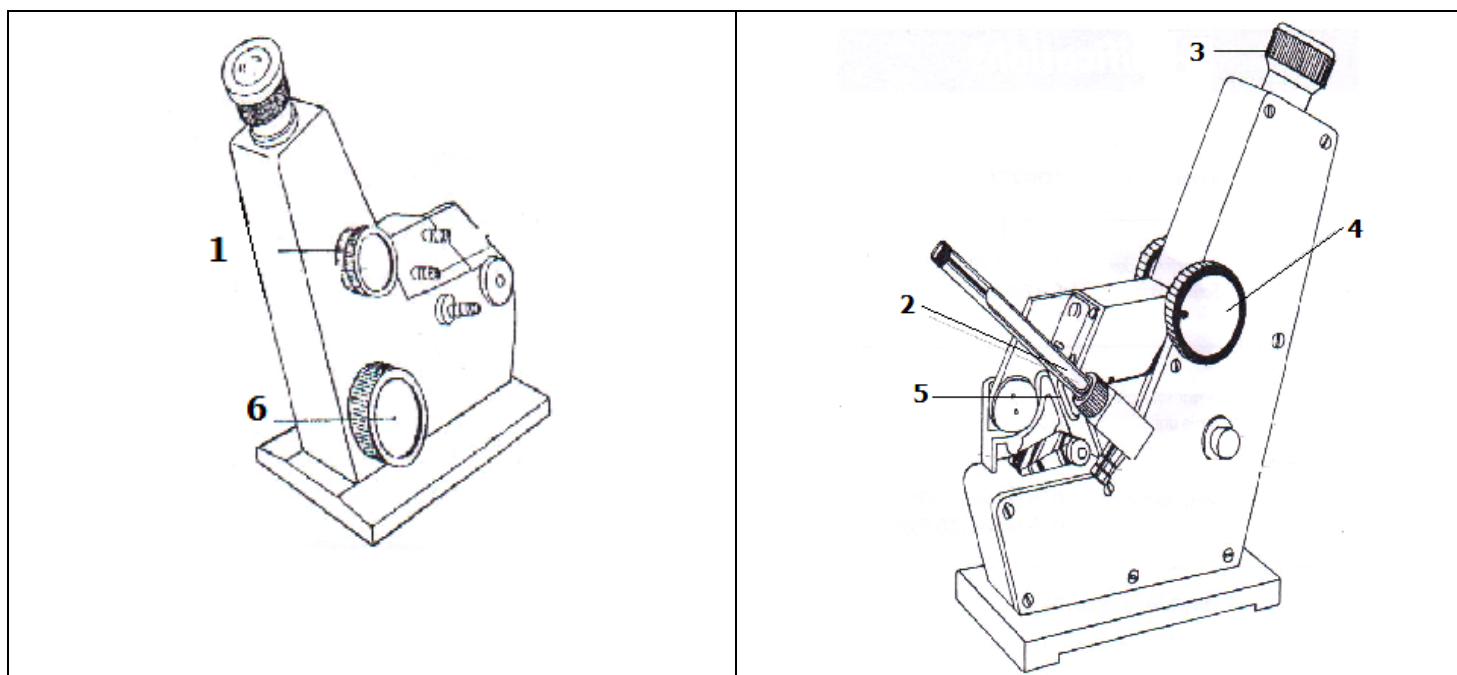
Le réfractomètre d'Abbe est un appareil qui permet de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide, mesuré pour la raie D du sodium, à une température T donnée.

La précision de la mesure de l'indice de réfraction est de l'ordre de 10^{-3} , voire 10^{-4} , selon le type d'appareil utilisé.

2. Notation de l'indice de réfraction.

Afin de préciser la température et la longueur d'onde de mesure, on fait suivre l'indice de réfraction n d'un exposant représentant la température et d'un indice indiquant la nature de la radiation monochromatique de référence considérée. Dans la littérature, l'indice de réfraction est souvent donné à 20°C , à la longueur d'onde de référence de la raie D du sodium (589 nm), il s'écrit donc n_D^{20} .

3. Description du réfractomètre d'ABBE.



1. **Bouton moleté** faisant tourner le système compensateur (série de prismes compensateurs) permettant de déterminer l'indice de réfraction équivalent à la raie D du sodium et de supprimer les colorations que peut présenter la limite de séparation entre la plage sombre et la plage claire si on utilise une lampe polychromatique.
2. **Prisme mobile** d'éclairage.
3. **Oculaire** : permet de voir à la fois le réticule et l'échelle de lecture.
4. Bouton de serrage du prisme mobile sur le prisme réfractométrique.
5. **Prisme réfractométrique** fixe sur lequel on dépose une goutte du liquide dont on veut déterminer l'indice de réfraction.
6. **Bouton moleté** permettant d'amener la limite de séparation dans le réticule de l'oculaire.

Certains réfractomètres sont parfois équipés :

- d'un thermomètre pour repérer la température lors de la mesure de l'indice de réfraction.
- d'un système de régulation de la température.

4. Lecture de l'indice de réfraction.

↪ Réglages préliminaires :

- Mettre en marche le système de régulation de la température, si toutefois le réfractomètre considéré en possède un.
- Diriger le réfractomètre vers la lumière ou éclairer le système de prismes fixe et mobile à l'aide d'une lampe.
- Relever le prisme mobile et nettoyer soigneusement les deux faces apparentes des prismes à l'aide coton hydrophile imbibé d'alcool.

↪ Mise en place de la substance

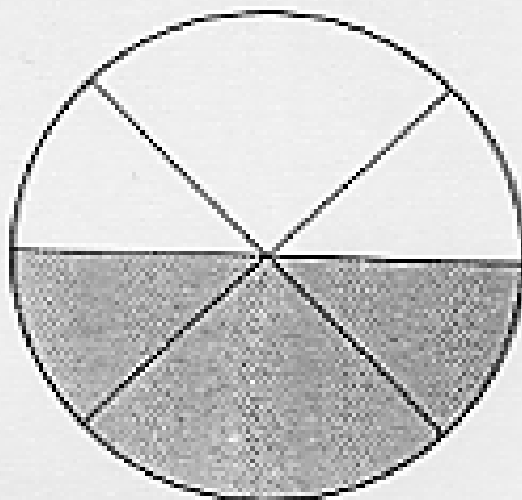
- Déposer le liquide en quantité suffisante à l'aide d'une pipette sur la face horizontale du prisme réfractométrique.
- Attention de ne pas rayer la face du prisme lors de ce dépôt !
- Rabattre doucement le prisme mobile.

↪ Mesure

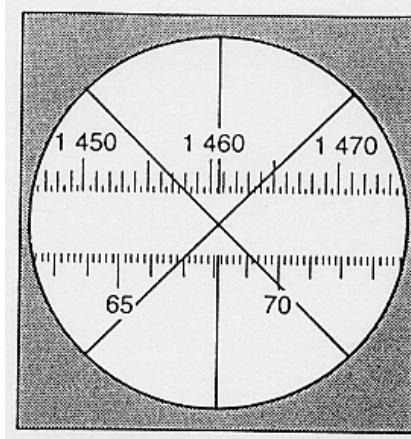
- En agissant sur un des boutons moletés, amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones claire et obscure. Cette ligne de séparation est plus ou moins nette : des irisations sont observées lorsque l'on travaille en lumière polychromatique.
- En agissant sur l'autre bouton moleté (qui commande la rotation du système compensateur), obtenir un maximum de contraste entre les deux plages et une ligne de séparation aussi nette que possible, par suppression des irisations. Ce réglage n'est pas à effectuer en lumière monochromatique.

Enfin, ajuster cette ligne de séparation à l'intersection du réticule, en agissant à nouveau sur le bouton moleté de droite.

Position des zones claire et obscure après réglage



Une fois ces opérations effectuées, il suffit de lire l'indice de réfraction :



Exempl
e de

lecture : $n_D^{20} = 1,4606$

5. Influence de la température.

Lorsque le réfractomètre ne dispose pas de système de régulation de température, il est possible de ramener la valeur de l'indice de réfraction mesuré pour un liquide à une température T , en degré Celsius, à la valeur tabulée à 20°C , on peut utiliser une relation affine valable pour de faibles écarts de température :

$$n^{20} = n^T + 0,00045 \cdot (T - 20) \text{ où } T \text{ est la température exprimée en degré Celsius.}$$

Sources : http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/XML/db/csphysique/metadata/LOM_CSP_Refractometre.xml

FILTRATION SUR FILTRE BÜCHNER

1. Principe.

La méthode de filtration sur filtre Büchner permet de séparer un liquide d'un solide. On récupère le solide sur le filtre. La filtration est facilitée en réalisant le vide dans la fiole de filtration.

2. Montage.



- ① Fixer la fiole à vide
- ② Brancher le tuyau à vide
- ③ Placer le papier filtre dans le filtre Büchner puis l'humidifier avec le solvant approprié (permet d'obtenir une bonne adhérence du filtre sur l'entonnoir)

3. Manipulation.

- Verser le mélange sur le filtre
- Créer un vide dans la fiole en ouvrant le robinet à fond
- Laver le récipient qui contenait le solide avec un peu de solvant de façon à récupérer la totalité du solide dans le Büchner.
- Laver le solide avec un peu de solvant froid (lavage avec mise en suspension donc il faut « casser le vide » (en débranchant le tuyau entre la fiole à vide et la trompe à eau), pour cette étape)
- Essorer pour éliminer le maximum de solvant en pressant le solide à l'aide d'un objet à bout plat (tampon ou spatule) après avoir de nouveau, crée le vide.
- « Casser le vide »
- Recueillir le solide dans une coupelle préalablement tarée

SECHAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE

1. Utilisation.

Afin d'éliminer les traces d'eau restant dans la phase organique obtenue après une extraction liquide/liquide, «on sèche» la phase organique en y ajoutant un agent desséchant solide.

2. Description.

Un agent desséchant est un solide ionique et se trouvant initialement anhydre. L'ajout de l'agent desséchant à la phase organique contenant des traces d'eau entraîne l'hydratation de ce sel et la disparition progressive des molécules d'eau dans le solvant organique. Les principaux sels desséchants sont donnés ci-contre.

Nom	Formule
Sulfate de magnésium anhydre	$MgSO_4$
Sulfate de sodium anhydre	Na_2SO_4
Sulfate de calcium anhydre	$CaSO_4$

Exemple : le sulfate de magnésium anhydre forme des hydrates en s'entourant de 7 molécules d'eau : $MgSO_4 + 7 H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O$

3. Réalisation.

- Prélever une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre ($MgSO_4$).
- Introduire le sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique.
- Agiter (doucement) quelques instants. L'hydrate formé prend en masse et colle au fond de l'erenmeyer.
- En rajouter jusqu'à ce qu'une partie de l'agent desséchant reste sous forme de suspension fine au dessus des hydrates agglomérés.
- Filtrer pour enlever le solide sur papier plissé.

DISTILLATION FRACTIONNEE: UNE METHODE DE PURIFICATION ET DE CARACTERISATION DES LIQUIDES

1. Utilisation

La température d'ébullition est une propriété physique utilisable comme caractéristique d'un corps pur.

La distillation est une méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide, basée sur les différences de température d'ébullition des divers constituants de ce mélange.

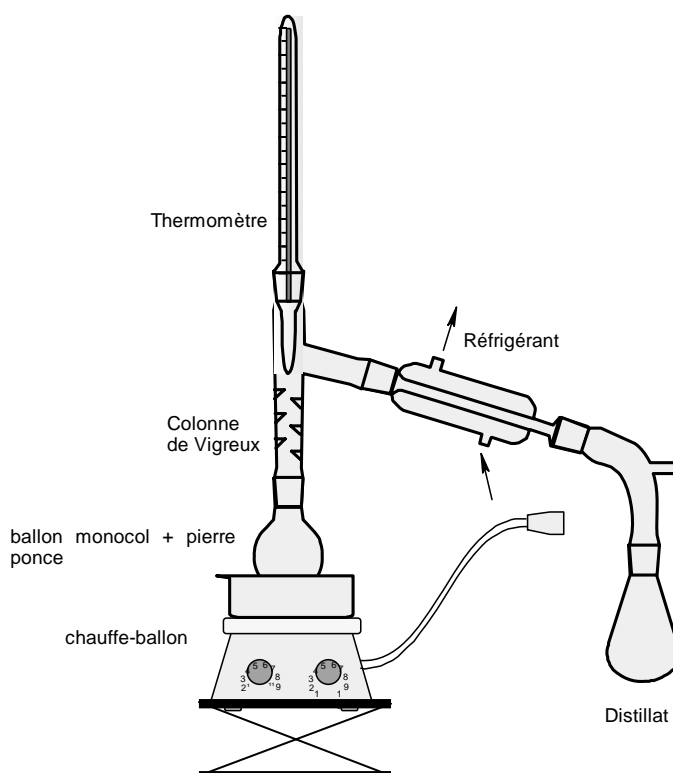
La distillation permet de purifier un composé liquide et de le caractériser par sa température d'ébullition.

2. Principe de la distillation fractionnée :

Une distillation *fractionnée* consiste à réaliser une succession de distillations élémentaires grâce à l'utilisation d'une colonne à distiller dont le principe est fondé sur une succession de cycles vaporisation/condensation. Au fur et à mesure de l'ascension de la vapeur, celle-ci devient plus riche en composé possédant la température d'ébullition la plus basse. Le liquide obtenu est appelé distillat, ce qui reste dans le ballon est appelé résidu.

3. Montage :

- Support élévateur
- Dispositif de chauffage (chauffe-ballon)
- Thermomètre
- Pierre ponce
- Dispositif de fixation (barre, noix, pinces)
- Ballon
- Colonne à distiller (en général colonne de Vigreux)
- Réfrigérant droit pour condenser les vapeurs
- Erlenmeyer pour récupérer les différentes fractions
- Graisse pour rodage
- Allonge



4. Manipulation

- Introduire le mélange à distiller dans le ballon (utiliser pour cela un entonnoir à liquide).
- Mettre en route la circulation d'eau dans le réfrigérant.
- Vérifier l'étanchéité du montage.
- Mettre en route le chauffage.
- Surveiller la température en tête de colonne.
- Recueillir d'abord la fraction de tête (la température en haut de la colonne n'est pas encore constante).
- Récupérer ensuite la fraction principale appelée aussi fraction de cœur (correspond à une température constante en haut de la colonne égale à la température d'ébullition du corps pur en question).
- Réguler le système de chauffage afin de recueillir une à deux gouttes de distillat par seconde, si le débit est plus important, la séparation ne sera pas bonne.
- Lorsque pratiquement tout le composé est distillé, la température en haut de la colonne diminue, on change à nouveau de récipient pour récupérer la fraction de queue. On recueille alors de la même façon l'autre (ou les autres) constituants.

Remarque importante : le ballon contenant le mélange à distiller ne doit jamais être chauffé à sec, il convient donc d'arrêter la distillation quand il ne reste plus que quelques millilitres de mélange.

RECRISTALLISATION : UNE METHODE DE PURIFICATION DES SOLIDES

1. Principe :

La préparation d'un produit solide conduit souvent à un mélange du produit P recherché et d'impuretés diverses I. Le but est de trouver un solvant S (ou plus généralement un mélange de solvants) qui réponde aux conditions suivantes :

- S solubilise P à chaud, mais pas à froid. La température d'ébullition de S doit être inférieure à la température de fusion de P et S ne doit réagir ni avec P, ni avec I.
- Les Impuretés sont soit :
 - Solubles à Froid et solubles à chaud : ISF
 - Insolubles à Chaud et insolubles à froid : IIC

Un solvant unique satisfait rarement à toutes ces conditions, et le choix dépend du type d'impuretés présentes.

2. En pratique :

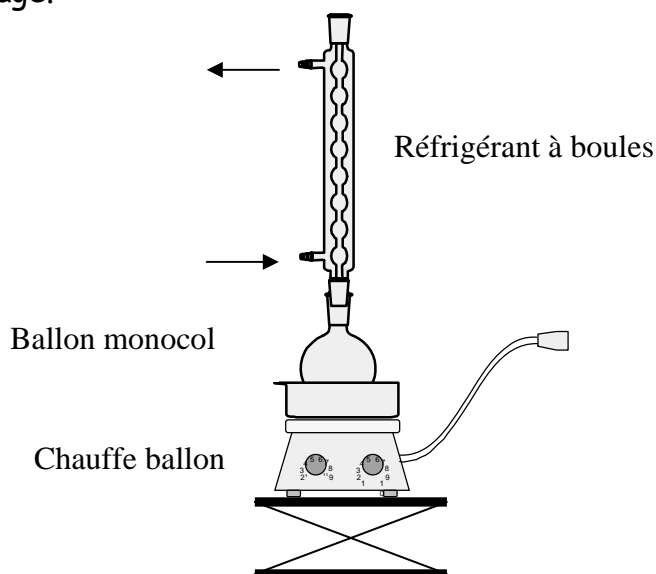
- Ajouter au solide brut, finement divisé, le minimum de solvant chaud pour en dissoudre l'essentiel (il ne reste alors que la solution dans S de P et des ISF, les IIC étant non dissoutes)
- Filtrer à chaud : les IIC restent dans le filtre, le filtrat contient P et les ISF
- Laisser refroidir le filtrat : le produit P précipite, les ISF restant en solution dans S
- Filtrer : le produit P reste dans le filtre et les ISF sont en solution dans le filtrat.

On pratique en général plusieurs recristallisations successives, jusqu'à température de fusion constante. L'augmentation de la pureté se traduit par une perte de matière, il faut donc être raisonnable.

3. Manipulation

1° étape : dissolution du solide dans un minimum de solvant de recristallisation.

- Diviser finement le solide à recristalliser, le placer dans le ballon (entonnoir à solide), verser (entonnoir en verre) la quantité minimale de solvant pour humidifier le solide et voir apparaître un peu de liquide surnageant. Ajouter l'olive aimantée.
- Terminer le montage.



- Chauffer à ébullition en agitant puis ajouter par le haut du réfrigérant, à l'aide d'un entonnoir en verre, de petites quantités de solvant chaud, en ramenant, sous agitation, le solvant à ébullition jusqu'à observer la dissolution totale du solide.

L'ajout de solvant chaud par le haut du réfrigérant peut représenter un danger, surtout si le solvant est inflammable ; on évitera donc cet ajout en mettant suffisamment de solvant au départ.

2° étape : refroidissement

Le refroidissement rapide favorise l'apparition de multiples tous petits cristaux qui sont souvent très difficiles à filtrer, alors que le refroidissement progressif favorise l'apparition de cristaux assez grands faciles à filtrer.

On peut alors opérer de deux manières :

- On laisse la solution dans le ballon (sans démonter le réfrigérant) à température ambiante à l'air, puis on plonge le ballon dans une capsule d'eau, puis dans de la glace.
On récupère le ballon.
Le solvant et les cristaux forment alors une calotte compacte : on fend le bloc solide avec une spatule, puis on la décolle en tapotant le fond du ballon, l'ajout d'un peu de solvant froid peut aider à la récupération du solide.
 - ↪ Avantage : pas d'ouverture du montage chaud
 - ↪ Inconvénient : il n'est pas très facile de récupérer la totalité du solide.

- La solution légèrement refroidie est transférée dans un bécher préchauffé par un tout petit peu de solvant chaud, pour un refroidissement complet progressif, à l'air, puis dans l'eau, puis dans la glace.
 - ↪ Avantage : récupération aisée de la totalité du solide
 - ↪ Inconvénient : ouverture d'un montage encore chaud d'où les vapeurs s'échappent : danger en cas de solvant inflammable

Que faire si le solide n'apparaît pas, même après refroidissement poussé ?

Il est possible de créer des points de germination des cristaux organiques :

- Autour des aspérités créées en frottant la paroi de verre avec une baguette en verre
- Autour d'un germe cristallin composé du produit pur que l'on ajoute

3° étape : filtration

- Filtrer sur Büchner

- Pour récupérer tous les cristaux, un peu de filtrat est utilisé (on est sûr que le solide n'y est pas soluble)

- Un lavage unique du solide sera effectué avec un peu de solvant glacé, avec mise en suspension (on « casse le vide »), sur le büchner.

4° étape : séchage

- Essorer soigneusement les cristaux
- Répartir le solide dans un grand verre de montre (par ex), diviser les blocs, pour lui permettre de sécher plus rapidement.
- Placer l'ensemble dans l'étuve réglée de telle sorte que le solide ne fonde pas !
Le séchage est terminé lorsque la masse de l'ensemble est constante, ie ne varie plus entre deux pesées espacées d'au moins cinq minutes, une fois le produit revenu à température ambiante.