

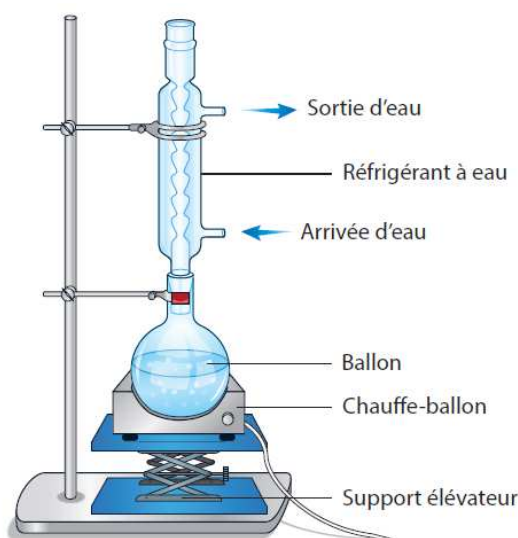
Partie 1 : Montage de chauffage à reflux

Le montage de chauffage à reflux permet de chauffer le milieu réactionnel tout en évitant les pertes de matière par vaporisation grâce au réfrigérant qui liquéfie les vapeurs.

VIDEOS :

- 1^{ère} spécialité Hachette : lycee.hachette-education.com/pc/1re (Chapitre 08 - Vidéo Les bons gestes - Le montage de chauffage à reflux).
- Blablareau : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo montage de chauffage à reflux).

SCHEMA DU MONTAGE :



1. Pourquoi le support élévateur doit-il être en position haute ?

Pour pouvoir éloigner rapidement la source de chaleur.

2. Pourquoi ajoute-t-on parfois de la pierre ponce dans le ballon ?

Pour avoir une ébullition régulière.

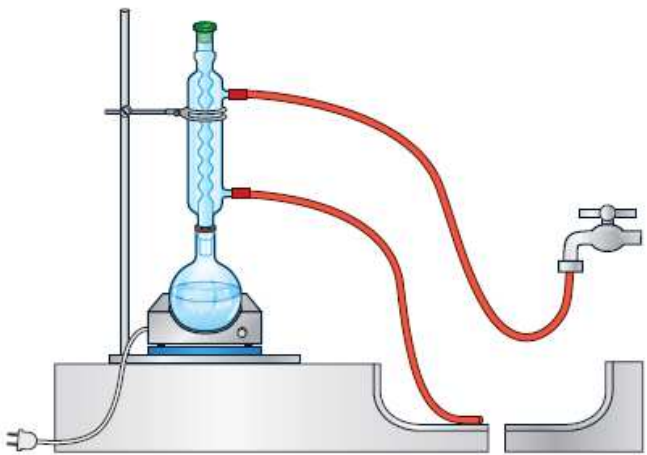
3. Quel(s) intérêt(s) y a-t-il à réaliser la manipulation à une température supérieure à la température ambiante ?

Pour accélérer la réaction + solubiliser les solides s'il y en a.

4. Une fois la transformation chimique terminée, pourquoi refroidit-on le milieu réactionnel ?

Pour recondenser les vapeurs et pouvoir démonter le montage en toute sécurité.

Exercice d'application n°1 : Corriger le schéma ci-dessous.

	• Brancher le chauffe ballon. • Inverser l'alimentation en eau du réfrigérant. • Il manque la pince 2 doigts pour tenir le ballon. • Ne pas boucher le réfrigérant. • Ajouter un support élévateur.
---	---

Partie 2 : Filtration sous vide

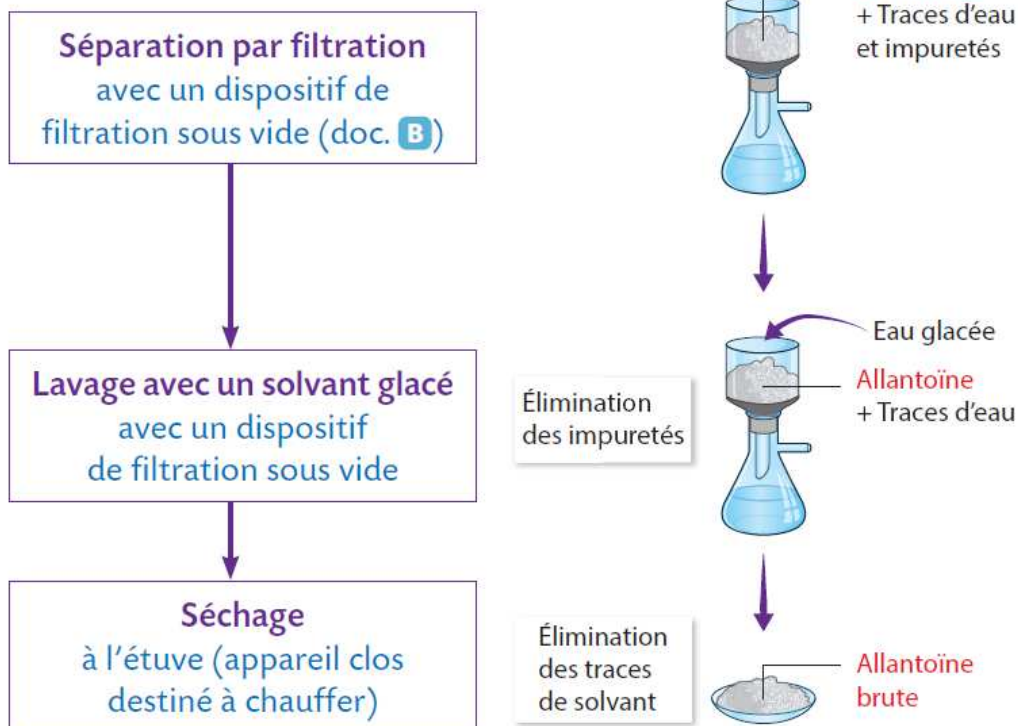
Une fiole à vide munie d'un entonnoir Büchner permet une filtration rapide et un essorage efficace sous pression réduite.

VIDEOS :

- 1^{ère} spécialité Hachette : lycee.hachette-education.com/pc/1re (Chapitre 08 - Vidéo Les bons gestes - Filtration).
- Blablareau : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo extraction solide-liquide).

DIFFÉRENTES ÉTAPES :

Exemple : Isolement de l'allantoïne.



1. Dans quel but refroidit-on une solution avant de la filtrer ?

Pour baisser la solubilité et faire précipiter le maximum de solide.

2. Pourquoi faut-il « casser le vide » avant le rinçage du solide ?

Pour que le solvant ne soit pas directement aspiré et pour avoir le temps de « triturer » le solide.

3. Pourquoi le solvant de lavage doit-il être glacé ?

Dans un solvant glacé le solide se dissout peu. On évite ainsi de solubiliser du solide qui serait alors perdu.

4. Pourquoi laisse-t-on parfois le solide fragmenté sous courant d'air pendant plusieurs minutes ?

Pour qu'il sèche au maximum. Ainsi, s'il est bien sec, il est plus facile de le récupérer que s'il était pâteux.

5. Dans quel but place-t-on le solide à l'étuve ? Quel est l'ordre de grandeur de la température maximale à laquelle doit être portée l'étuve ?

Pour enlever les traces de solvant. Il ne faut faire fondre le solide (régler l'étuve au moins 10 °C avant T_{fus}).

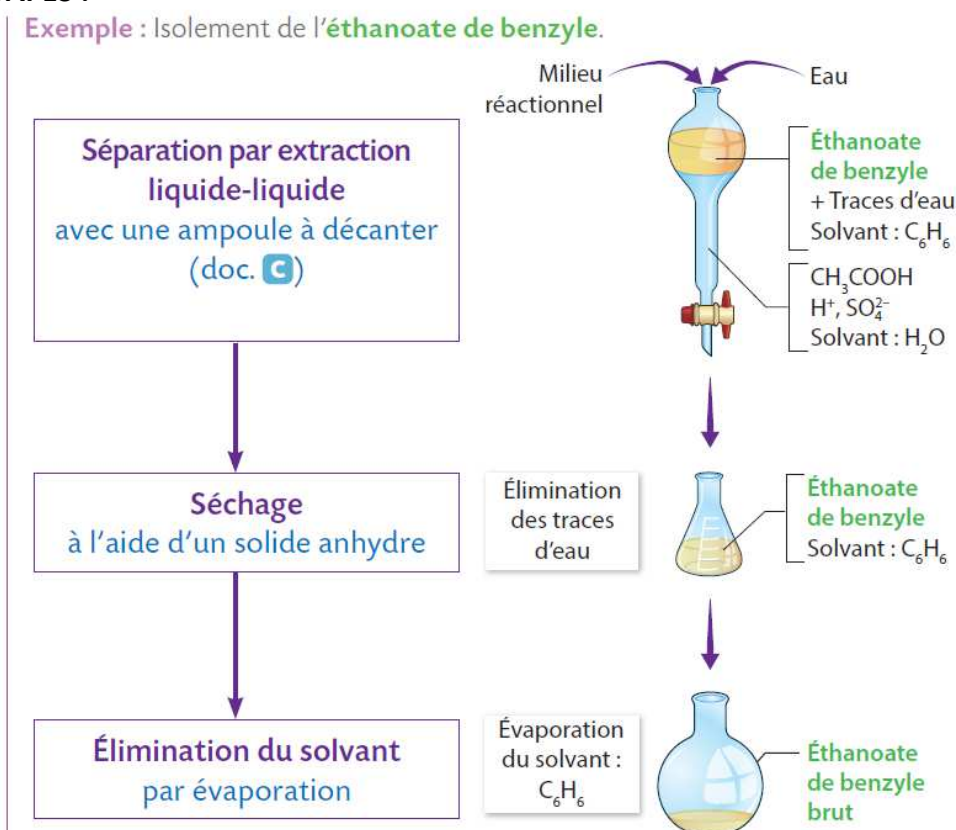
Partie 3 : Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide permet de transférer sélectivement des espèces présentes dans un solvant vers un autre solvant, non miscible au premier, dans lequel elles sont plus solubles.

VIDEOS :

- 1^{ère} spécialité Hachette : lycee.hachette-education.com/pc/1re (Chapitre 08 - Vidéo Les bons gestes – Extraction liquide-liquide ET Vidéo de cours Extraction liquide-liquide).
- Blablareau : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo extraction liquide-liquide).

DIFFÉRENTES ÉTAPES :



1. Comment peut-on prévoir si une espèce est soluble en phase aqueuse ou en phase organique ?

En phase organique : les espèces à longue chaîne carbonée.

En phase aqueuse : les ions et les espèces à courte chaîne carbonée faisant des liaisons H avec H₂O.

2. En général, comment sont disposées les phases dans l'ampoule à décanter ?

Phase organique en haut (sauf si le solvant est le dichlorométhane) ; phase aqueuse en bas.

3. Pourquoi agite-t-on l'ampoule à décanter ? Pourquoi faut-il dégazer de temps en temps ?

On agite pour accélérer les vitesses de transfert des espèces d'une phase à l'autre.

On dégaze car du solvant organique s'évapore et cela crée des surpressions.

4. Lors de la décantation, l'ampoule est-elle ouverte ou fermée ? Pourquoi ?

On laisse l'ampoule ouverte pour plusieurs raisons : ça accélère la décantation, le bouchon risque de sauter à cause des surpressions, car quand on ouvre le robinet les liquides ne s'écouleraient pas.

5. Dans quel but lave-t-on la phase organique à l'eau ?

Pour purifier la phase organique (enlever les traces de produits qui auraient pu se solubiliser dans la phase aqueuse).

6. Dans quel but réalise-t-on une extraction de la phase aqueuse à l'aide de solvant organique ?

Pour récupérer les traces de produit organique resté solubilisé en phase organique.

7. Indiquer le rôle du sulfate de magnésium anhydre. Expliquer pourquoi il n'est plus nécessaire d'ajouter du sulfate de magnésium anhydre quand il reste de la poudre fine au fond de l'ermeneyer.

Ce solide anhydre permet de sécher la phase organique. Lorsqu'il reste de la poudre fine c'est signe que la phase organique est sèche.

8. Quel est l'intérêt d'évaporer les solvants sous pression réduite ?



Doc. 4 L'évaporateur rotatif permet d'éliminer les solvants sous pression réduite.

Sous pression réduite la température d'ébullition du solvant est abaissée. Cela permet de l'évaporer plus vite.

Exercice d'application n°2 :

Isoler l'éthanoate d'éthyle

Extraire et exploiter des informations ; élaborer un protocole ; faire un schéma.

L'éthanoate d'éthyle est utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles. Pour réaliser sa synthèse, on chauffe à reflux pendant 30 minutes un mélange d'acide éthanoïque, d'éthanol et d'acide sulfurique concentré.

- Élaborer un protocole expérimental permettant d'isoler l'éthanoate d'éthyle $C_4H_8O_2(l)$ du milieu réactionnel à la fin de la synthèse. Schématiser et légender le dispositif expérimental.



Données

Espèce chimique	Acide éthanoïque	Éthanol	Acide sulfurique	Éthanoate d'éthyle
Masse volumique ($g \cdot mL^{-1}$)	1,05	0,79	1,84	0,93
Solubilité dans l'eau salée ($d = 1,1$)	Très grande	Très grande	Très grande	Très faible
Solubilité dans l'éthanoate d'éthyle	Plus soluble dans l'eau que dans l'éthanoate d'éthyle			–

Dans la phase organique (phase supérieure) : l'éthanoate d'éthyle ($CH_3CO_2CH_2CH_3$) qui possède 5 atomes de carbone.

Dans la phase aqueuse (phase inférieure) : l'acide sulfurique ($2 H^+ SO_4^{2-}$) composé d'ions ainsi que les restes d'éthanol (CH_3CH_2OH) et d'acide éthanoïque (CH_3COOH) qui sont des molécules à courte chaîne carbonée effectuant des liaisons H avec H_2O .

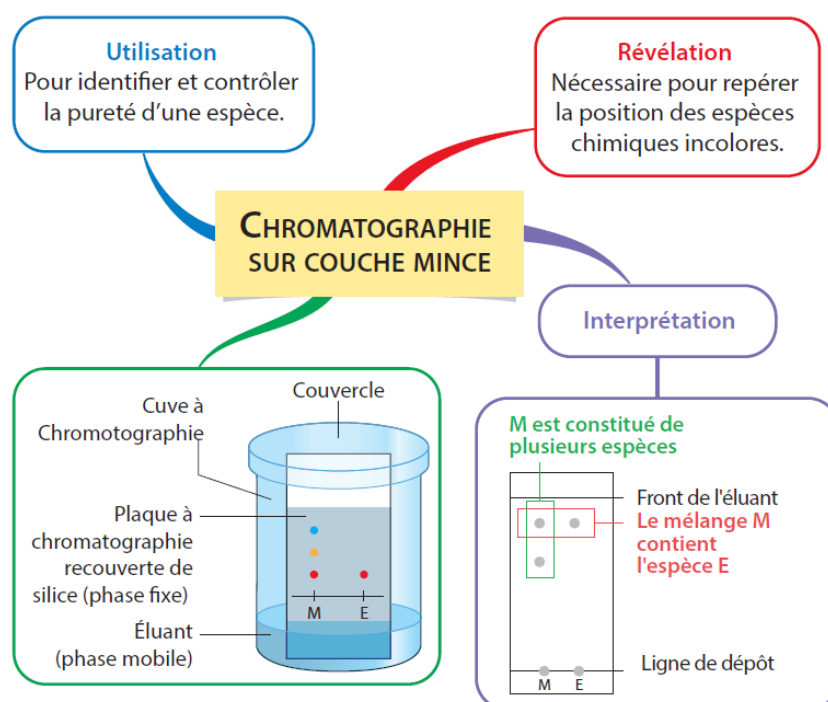
Protocole : introduire le mélange dans une ampoule à décanter ainsi que de l'eau salée, séparer les phases, éventuellement laver la phase organique à l'eau, sécher avec du sulfate de magnésium anhydre la phase organique. Si on n'a pas introduit de solvant organique, inutile de passer à l'évaporateur rotatif.

Partie 4 : Chromatographie sur couche mince

VIDEOS :

- 1^{ère} spécialité Hachette : lycee.hachette-education.com/pc/1re (Chapitre 08 - Vidéo de cours Chromatographie).
- Blablareau : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo chromatographie sur couche mince).

CARTE MENTALE :



1. Quelles sont les précautions à prendre lorsqu'on réalise une CCM ?

Précautions : préparer la cuve avec l'éluant bien à l'avance et la fermer pour saturer la cuve en vapeurs d'éluant ; tracer la ligne de dépôt au-dessus du niveau de l'éluant dans la cuve ; ne pas gratter la silice avec le crayon lorsqu'on prépare la plaque ; la cuve doit rester fermée lors de l'élution ; ne pas bouger la cuve lors de l'élution ; penser à retirer la plaque avant que l'éluant n'atteigne le haut de la plaque ; bien marquer le front de l'éluant dès qu'on sort la plaque de la cuve.

2. Citer 2 méthodes de révélation utilisées en CCM.

Lampe UV ou révélation chimique avec une solution de permanganate de potassium.

3. Qu'est-ce qu'un rapport frontal R_f ? Quel est l'effet de l'augmentation de la polarité de l'éluant sur les R_f ?

$R_f = h/H$; avec H la distance entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant et h la distance entre la ligne de dépôt et le milieu de la tache.

Si on augmente la polarité de l'éluant toutes les espèces migrent plus haut donc les R_f augmentent.

4. Comment justifier les positions relatives des espèces chimiques sur la plaque chromatographique ?

Plus les espèces font de fortes interactions avec la silice plus elles sont retenue. Par exemple une espèce qui effectue de nombreuses liaisons H avec la silice a un faible R_f .

Exercice d'application n°3 :

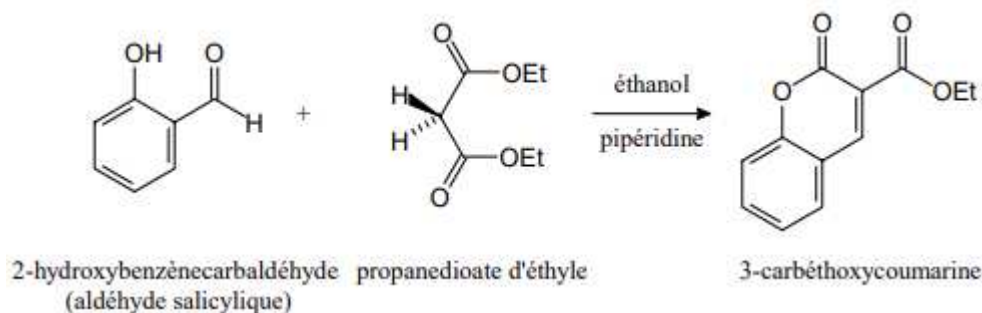
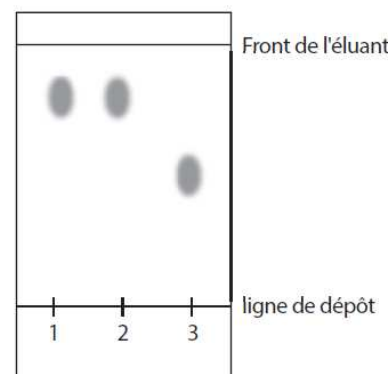
Analyse d'un solide par chromatographie

■ Exploiter des résultats.

On synthétise la 3-carbetoxy coumarine à partir d'aldéhyde salicylique et de propanedioate d'éthyle. Pour analyser le produit obtenu, on réalise une chromatographie sur couche mince en déposant une solution :

- de 3-carbetoxy coumarine en 1 ;
- du produit obtenu en 2 ;
- d'aldéhyde salicylique en 3.

- Interpréter le chromatogramme obtenu.



Le produit obtenu et déposé en 2 est pur (1 seule tache). C'est bien de la 3-carbetoxy coumarine car elle a le même rapport frontal que la tache correspondant au dépôt 1 (qui est de la 3-carbetoxy coumarine de référence). On remarque que $R_f(\text{aldéhyde salicylique}) < R_f(3\text{-carbetoxy coumarine})$ car l'aldéhyde salicylique avec son groupement OH effectue des liaisons H avec la silice.

Partie 5 : Mesure de la température de fusion

VIDEOS : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo Fusion).



1. Citer 4 des précautions à prendre lors de la manipulation du banc Köfler.

Ne pas manipuler le banc Köfler avec des gants ; allumer le banc Köfler au moins 1h avant ; ne pas déposer de grosses quantités de solide sur le banc Köfler ; déposer le solide 20 °C avant la température de fusion du solide ; nettoyer au coton sec entre l'étalonnage et la prise du point de fusion ; nettoyer avec un coton imbibé d'éthanol une fois que tout le monde a pris sa mesure.

2. Quelle est l'influence de la présence d'impuretés sur la température de fusion d'un solide ?

La présence d'impuretés abaisse T_{fus} quel que soit la T_{fus} des impuretés.

3. Quelle est la précision de cet appareil ?

La précision est de 1 °C. Le solide est considéré pur si $T_{fus} - 1 < T_{mesurée} < T_{fus} + 1$.

Partie 6 : Recristallisation

La **recristallisation** est une méthode de purification des solides fondée sur la différence de solubilité du produit et des impuretés dans un solvant.

VIDEOS : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo La recristallisation).

1. Pourquoi le solvant utilisé pour la recristallisation doit-il être porté à l'ébullition ?

Pour solubiliser le solide et les impuretés (une augmentation de T augmente la solubilité).

2. Comment choisit-on le solvant de recristallisation ?

Bon solvant à chaud et mauvais solvant à froid pour le solide.

3. Pourquoi introduit-on un minimum de solvant de recristallisation ?

Pour limiter les pertes de solide à froid dans le solvant (même à froid la solubilité est non nulle).

4. Pourquoi la cristallisation doit-elle être lente ?

Pour ne pas emprisonner les impuretés.

Partie 7 : Distillation fractionnée

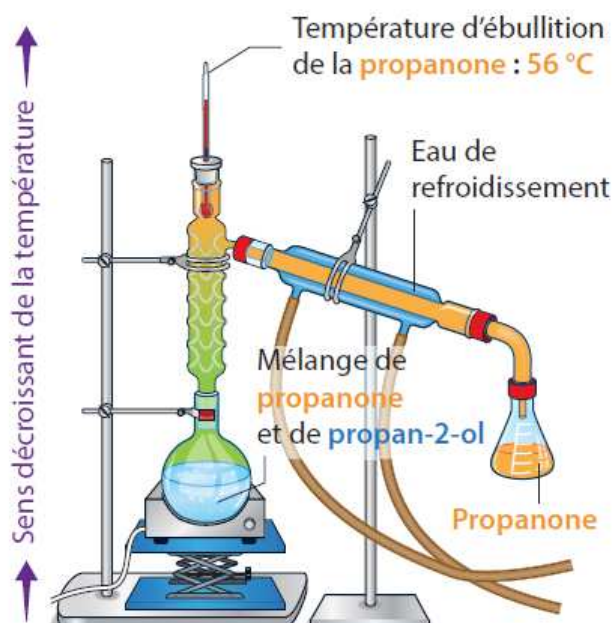
Une **distillation fractionnée** permet de séparer les constituants d'un mélange de liquides miscibles ayant des températures d'ébullition nettement différentes. Le liquide le plus volatil est le **distillat**.

Exemple : Le propan-2-ol peut être obtenu à partir de la propanone. Si à la fin de la synthèse, il reste encore quelques traces de propanone, on peut les éliminer par distillation.

En s'élevant dans la colonne à distiller, le mélange s'enrichit en constituant le plus volatil :

la **propanone** ($T_{\text{éb}} = 56\text{ °C}$).

Le liquide dans le ballon s'enrichit en constituant le moins volatil : le **propan-2-ol** ($T_{\text{éb}} = 82\text{ °C}$).



VIDEOS : <https://blablareau-chimie.fr/enseignement-superieur/techniques-experimentales/> (Vidéo Distillation version courte).

Partie 8 : Calcul du rendement d'une synthèse

MÉTHODE :

Calculer le rendement d'une synthèse.

Réflexe 3

- Calculer si nécessaire les quantités initiales de chaque réactif.
- En déduire le réactif limitant.
- Calculer la quantité maximale n_{max} de produit attendu.
- Calculer ou repérer dans l'énoncé la quantité n_p de produit effectivement obtenu, puis en déduire le rendement η de la synthèse : $\eta = \frac{n_p}{n_{\text{max}}}$.

→ Ex. 18, p. 150

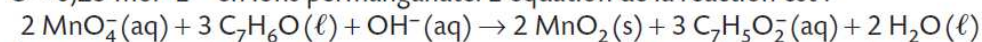
VIDEOS : lycee.hachette-education.com/pc/1re (Chapitre 08 - Vidéo de cours Rendement).

Exercice d'application n°4 :

Le rendement d'une synthèse

| Effectuer des calculs.

Pour synthétiser des ions benzoate $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- (\text{aq})$, on mélange un volume $V = 2,5 \text{ mL}$ de benzaldéhyde $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} (\ell)$ avec un volume $V' = 150 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions permanganate. L'équation de la réaction est :



À la fin de la synthèse, on obtient une quantité $n_p = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions benzoate.

- Calculer le rendement de cette synthèse.

Données

• $\rho(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) = 1,04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et $M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) = 106,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



> Les ions benzoate sont utilisés comme conservateur dans de nombreux sodas.

Soit n_1 la quantité de matière d'ions permanganate et n_2 la quantité de matière de benzaldéhyde :

$$n_1 = C \times V' = 0,25 \times 0,15 = 0,0375 \text{ mol} \Rightarrow n_1/2 = 0,0188 \text{ mol}$$

$$n_2 = \rho \times V / M = 1,04 \times 2,5 / 106,1 = 0,025 \text{ mol} \Rightarrow n_2/3 = 0,00817 \text{ mol}$$

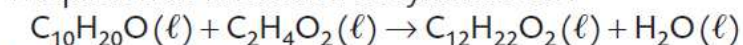
Le benzaldéhyde est donc limitant et $x_{\text{max}} = 0,00817 \text{ mol}$

Soit n_{max} la quantité maximale d'ion benzoate que l'on peut obtenir : $n_{\text{max}} = 3 \times x_{\text{max}} = 0,025 \text{ mol}$.

$$\text{Donc } \eta = n_p / n_{\text{max}} = 1,9 \times 10^{-2} / 0,025 = 76\%.$$

Exercice d'application n°5 :

Un ester de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ peut être préparé à partir d'une quantité $n_1 = 0,193 \text{ mol}$ d'acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ et d'une quantité $n_2 = 0,100 \text{ mol}$ de menthol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. L'équation de la réaction de synthèse est :



Dans ces conditions, on obtient une masse $m = 12,0 \text{ g}$ d'ester.

1. Identifier le réactif limitant.
2. Calculer le rendement de la synthèse.

1. $n_2/1 < n_1/1$ donc l'acide éthanoïque est limitant.

$$2. x_{\text{max}} = n_2/1 = 0,100 \text{ mol}.$$

$$m_{\text{max}} = x_{\text{max}} \times M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2)$$

$$\text{donc } m_{\text{max}} = 0,100 \times 198 = 19,8 \text{ g}$$

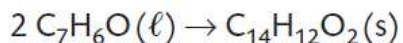
$$\eta = m / m_{\text{max}} = 12,0 / 19,8 = 61 \%$$

Exercice d'application n°6 :

19 Utiliser un rendement

| Effectuer des calculs.

La benzoïne $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ peut être préparée à partir de benzaldéhyde $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :



- En admettant que le rendement de la réaction est de 80 %, calculer la quantité de matière de benzaldéhyde nécessaire pour obtenir 0,037 mol de benzoïne.

$$\eta = n / n_{\text{max}} \text{ donc } n_{\text{max}} = n / \eta$$

$$n_{\text{max}} = 0,037 / 0,80 = 0,046 \text{ mol}$$

$n_{\text{max}} = x_{\text{max}}$ et $x_{\text{max}} = n_1/2$ avec n_1 la quantité de matière de benzaldéhyde.

$$\text{Donc } n_1 = 2x_{\text{max}} = 2n_{\text{max}} = 0,046 \times 2$$

$$\text{Donc } n_1 = 0,092 \text{ mol}.$$

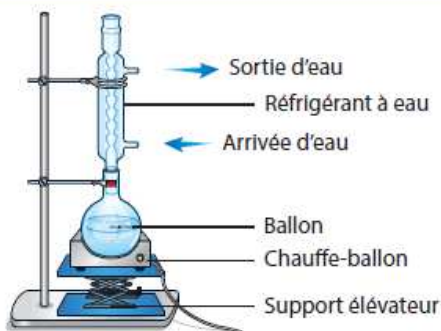
Partie 9 : Schéma général

Étape 1 : Prélèvement des réactifs

Avant de prélever les réactifs, rechercher les **pictogrammes de danger** et suivre les consignes de sécurité pour les prélèvements.



Étape 2 : Transformation chimique



> Montage de chauffage à reflux

- Utiliser un **montage de chauffage à reflux** permet :
 - de chauffer le milieu réactionnel pour accélérer la transformation chimique et favoriser la dissolution des solides ;
 - d'éviter les pertes par vaporisation grâce au réfrigérant.
- À la fin de la transformation, **refroidir** le milieu réactionnel permet de liquéfier les vapeurs éventuellement toxiques et favorise éventuellement la précipitation du solide.

Étape 3 : Isolement

Produit solide

- Réaliser :
- une filtration (le plus souvent sous vide) ;
 - un lavage avec un solvant glacé ;
 - un séchage à l'étuve.

Produit liquide

- Réaliser :
- une extraction liquide-liquide ;
 - un séchage avec un solide anhydre ;
 - la vaporisation du solvant s'il y en a un.

Étape 4 : Analyse

Produit solide

Mesurer une température de fusion.

Produit liquide ou solide

- Réaliser :
- une chromatographie sur couche mince (CCM) ;
 - un spectre infrarouge (IR).

Produit liquide

- Mesurer :
- une température d'ébullition ;
 - une masse volumique ;
 - un indice de réfraction.

Étape 5 : Éventuelle purification

Produit solide

Recristallisation

Produit liquide

Distillation

Exercice d'application n°7 :

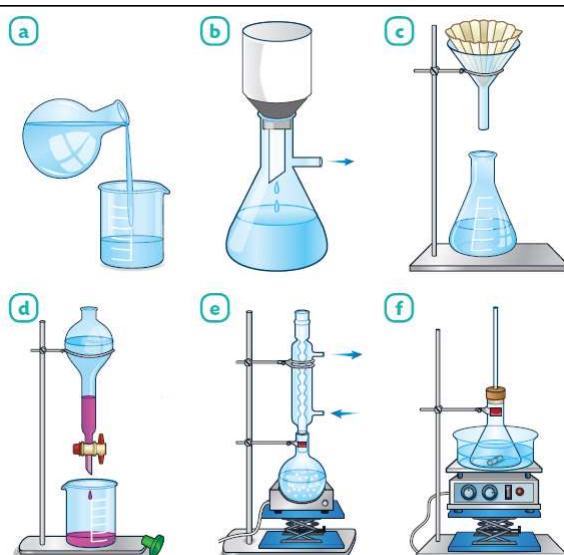
Les étapes de la préparation d'un savon au laboratoire sont présentées ci-dessous :

Étape 1 : Mélanger dans un ballon 18 mL d'huile de soja, 40 mL d'une solution de concentration $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ en hydroxyde de sodium et 2 mL d'éthanol. Chauffer à reflux pendant 30 minutes.

Étape 2 : Laisser refroidir le mélange quelques minutes puis transvaser dans un bécher contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Étape 3 : Filtrer sous vide le précipité obtenu, rincer à l'eau salée, sécher puis peser. La masse obtenue expérimentalement est $m_{\text{exp}} = 10,5 \text{ g}$.

- Pour chaque étape de la synthèse, choisir le dispositif adapté parmi ceux proposés ci-dessous.



Étape 1 : e

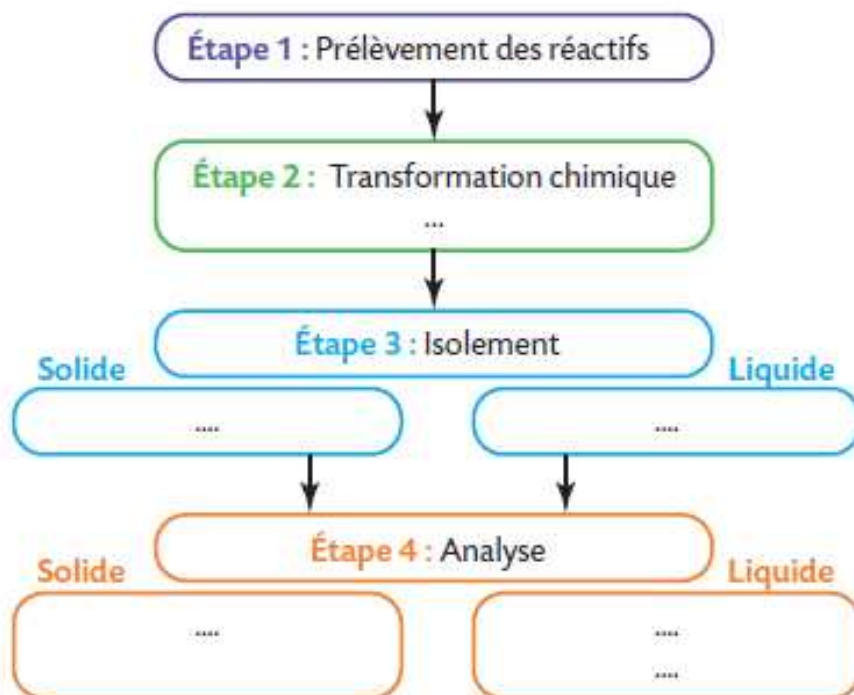
Étape 2 : a

Étape 3 : b

Exercice d'application n°8 :

- Recopier et compléter l'organigramme ci-dessous en choisissant parmi les propositions suivantes :

mesure de la température de fusion • montage de chauffage à reflux • filtration sous vide • mesure de l'indice de réfraction • extraction liquide-liquide • mesure de la température d'ébullition



Étape 2 : montage de chauffage à reflux ; étape 3 (solide) : filtration sous vide ; étape 3 (liquide) : extraction liquide-liquide ; étape 4 (solide) : mesure de la température de fusion ; étape 4 (liquide) : mesure de la température d'ébullition ou mesure de l'indice de réfraction.