

## Fiche Technique 05 - Méthodes expérimentales et techniques de chimie organique

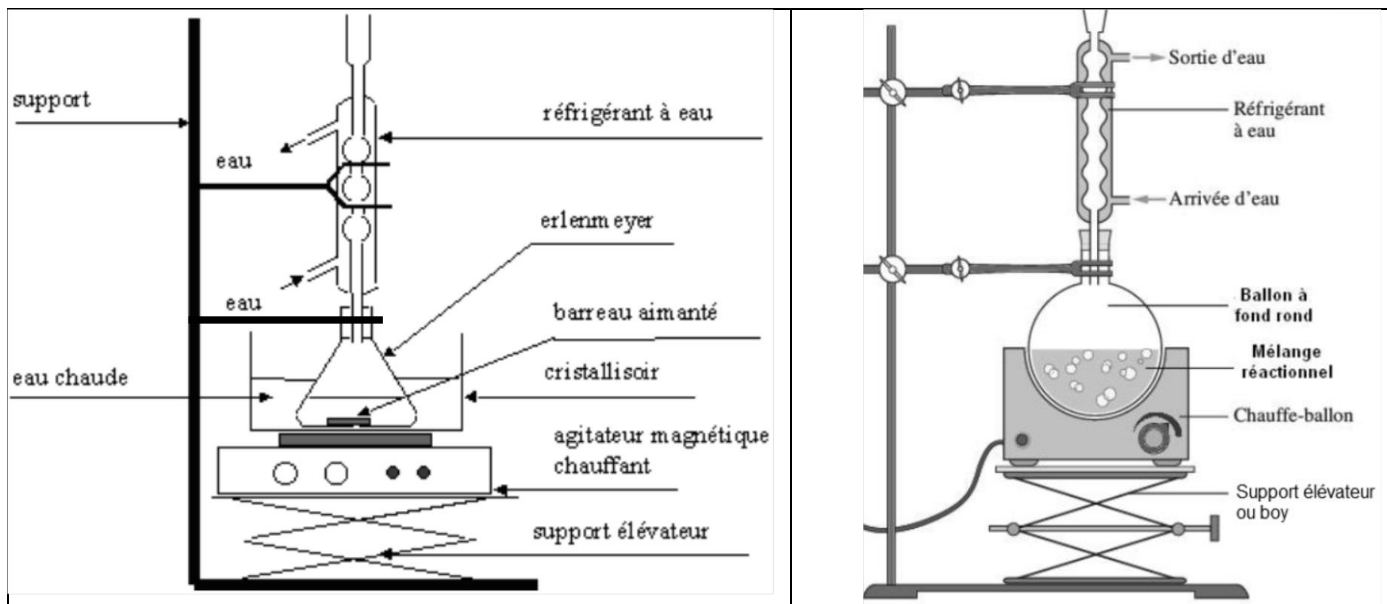
<b>MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION CHIMIQUE .....</b>	<b>2</b>
<b>I. Montage à reflux.....</b>	<b>2</b>
<b>II. Ampoule de coulée et ampoule de coulée isobare .....</b>	<b>2</b>
<b>TRAITEMENT DU MILIEU REACTIONNEL .....</b>	<b>3</b>
<b>III. Extraction liquide – liquide.....</b>	<b>3</b>
1. Principe théorique.....	3
2. Réalisation pratique .....	3
<b>IV. Séchage d'un liquide organique .....</b>	<b>4</b>
1. Principe théorique.....	4
2. Le séchage ordinaire à l'aide de desséchants chimiques .....	4
3. Réalisation pratique .....	4
<b>V. Filtration et essorage .....</b>	<b>5</b>
1. Filtration par gravité.....	5
2. Filtration à vide.....	5
<b>VI. Principe de la purification par recristallisation .....</b>	<b>6</b>
<b>VII. Distillations .....</b>	<b>7</b>
1. Distillation simple.....	7
2. Distillation fractionnée.....	7
<b>VIII. Hydrodistillation .....</b>	<b>8</b>
1. Principe théorique.....	8
2. Réalisation pratique .....	8
3. Entraînement à la vapeur.....	8
<b>IX. Évaporateur rotatif .....</b>	<b>9</b>
1. Principe.....	9
2. Présentation de l'appareil .....	9
3. Réalisation pratique .....	9
<b>X. Rendement d'une synthèse organique.....</b>	<b>9</b>
<b>CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS .....</b>	<b>10</b>
<b>XI. Principe d'utilisation du banc Köfler.....</b>	<b>10</b>
<b>XII. Chromatographie sur couche mince (CCM) .....</b>	<b>10</b>
1. Principe.....	10
2. Choix de l'éluant.....	11
3. Rapport frontal.....	11
4. Mise en œuvre pratique.....	11
<b>XIII. Réfractométrie .....</b>	<b>12</b>
1. Indice de réfraction .....	12
2. Dispositif expérimental .....	12
3. Mise en œuvre pratique.....	14

# MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION CHIMIQUE

## I. Montage à reflux

Un **montage à reflux** est destiné à assurer le reflux du solvant dans le milieu réactionnel. Ainsi, lorsque le solvant est porté à ébullition, les vapeurs sont condensées grâce à un réfrigérant à eau qui évite les pertes du solvant. Celui-ci est constitué de deux parois de verre, la paroi intérieure est souvent travaillée pour augmenter la surface de contact entre gaz et solide. L'eau qui circule en permanence entre ces deux enveloppes est amenée et évacuée à l'aide de tuyaux de caoutchouc

L'ouverture au sommet du montage évite une surpression dans le montage.

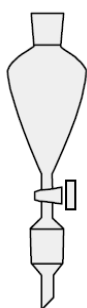


### Remarques importantes :

- Les rodages mâles doivent être essuyés et graissés
- Un point d'attache est indispensable au niveau du col du ballon rôdé, le serrage doit être *fort* pour supporter tout le poids du montage
- Un point d'attache peut être ajouté au niveau du réfrigérant, pour limiter les risques de basculement ; le serrage doit être *très lâche* pour ne pas induire des tensions sur le montage
- La circulation d'eau se fait du bas vers le haut dans le réfrigérant, sinon il ne se remplit pas d'eau... Il faut donc faire attention au branchement de l'arrivée d'eau...
- La capacité thermique de l'eau est importante et un débit faible d'eau suffit à refroidir les vapeurs pour un chauffage normal ; il suffit de contrôler visuellement le niveau du reflux du solvant dans le réfrigérant.

**Le montage à reflux permet de mettre en œuvre une synthèse à la température d'ébullition du solvant, sans perte de réactif, produit ou solvant.**

## II. Ampoule de coulée et ampoule de coulée isobare



Une **ampoule de coulée** (anciennement appelée ampoule à brome) permet d'ajouter un liquide dans un ballon avec réglage du débit à l'aide d'un robinet. Le réglage du débit est délicat si elle est fermée par un bouchon car il n'y a pas d'équilibre de pression entre l'intérieur de l'ampoule et l'intérieur du ballon de par le liquide qui ferme le conduit lors de son écoulement.



Une **ampoule de coulée isobare** permet de verser un liquide avec un débit contrôlé grâce à une tubulure qui fait la jonction entre le volume intérieur à l'ampoule et celui intérieur au ballon, et qui permet ainsi toujours l'égalité des pressions. Remarquez que la tubulure est de part et d'autre du robinet, puisque c'est le robinet qui empêche l'équilibre des pressions.

## III. Extraction liquide – liquide

### 1. Principe théorique

L'opération d'**extraction liquide-liquide** consiste à transférer une espèce chimique d'un liquide à un autre. C'est l'une des opérations les plus fréquemment réalisées en laboratoire de chimie organique.

L'extraction est possible si deux liquides ne sont pas miscibles (c'est-à-dire qu'ils forment deux phases distinctes). En général, il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Le plus souvent :

- soit on **extraît** un composé d'une phase aqueuse vers une phase organique à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau : dans ce cas, il faut que le composé en question soit plus soluble dans ce solvant que dans l'eau ;
- soit on **lave** une solution organique par une phase aqueuse, afin de la débarrasser des impuretés les plus solubles dans l'eau.

### 2. Réalisation pratique

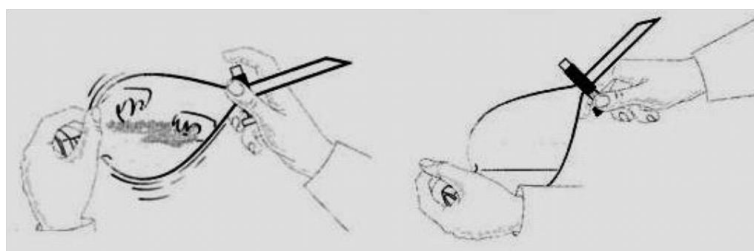
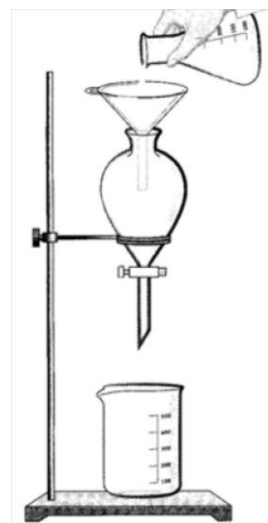
L'extraction liquide-liquide est réalisée dans une **ampoule à décanter**.

La réalisation de la manipulation est la suivante :

- Placer l'ampoule à décanter sur son support, robinet fermé. Disposer un bécher dessous. Introduire la solution contenant le composé à extraire, puis le solvant d'extraction, par le haut de l'ampoule.
- Boucher l'ampoule et la retirer du support. La retourner en prenant bien soin de tenir le bouchon d'une main et de l'autre le robinet. Ouvrir le robinet dans le même temps.

**Attention à ne pas orienter l'ampoule en direction d'une personne lors du dégazage.**

- Refermer le robinet et agiter l'ampoule énergiquement quelques secondes. Arrêter et ouvrir le robinet pour éviter une surpression dans l'ampoule. Répéter l'opération 3 ou 4 fois.
- Fermer le robinet et retourner l'ampoule sur son support. Enlever le bouchon et laisser décanter le mélange quelques minutes (les deux phases se séparent).
- Ouvrir le robinet pour laisser le liquide le plus dense s'écouler dans le bécher. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux liquides a atteint le robinet.



#### Remarques :

- ⌚ **L'ampoule à décanter ne doit jamais être remplie au-delà des 2/3 de son volume**, afin d'assurer une bonne agitation et éviter des surpressions trop importantes. Le volume de la phase d'extraction est au maximum égal à la moitié de celui de la solution à extraire.
- ⌚ Il est prudent de toujours placer un erlenmeyer sous l'ampoule entre les opérations de récupération des différentes phases, au cas où le robinet se mettrait à fuir (ou que l'on aurait oublié de bien le fermer !).
- ⌚ Pour distinguer la phase organique de la phase aqueuse, on peut verser quelques gouttes d'eau distillée à l'aide d'une pissette sur la paroi interne de l'ampoule et suivre le trajet de ces gouttes.
- ⌚ **Plutôt que de réaliser l'extraction avec un volume V de solvant extracteur en une fois, il est conseillé de réaliser une extraction multiple avec de petits volumes de solvant extracteur** ; par exemple, on extrait une première fois la phase à traiter avec un volume V/2 de solvant extracteur puis on extrait une seconde fois la phase à extraire avec un autre volume V/2 de solvant extracteur. Une fois les deux volumes de solvant extracteur regroupés, on a finalement utilisé le même volume V de solvant extracteur au total que si on avait fait une extraction simple mais on constate que davantage d'espèce a été extraite.

## IV. Séchage d'un liquide organique

### 1. Principe théorique

Un liquide organique humide est le plus souvent un mélange d'une ou de plusieurs espèces dissoutes dans un solvant organique. La présence d'eau peut être due à la solubilité de celle-ci dans le solvant organique ou à la difficulté à réaliser une séparation efficace dans une ampoule à décanter. Dans ce dernier cas, la « phase organique » se présente sous la forme d'une émulsion ou de gouttelettes visibles. Exceptionnellement, l'espèce chimique organique se présente sous forme d'un hydrate souillé par un peu d'eau.

**Le séchage d'une substance organique consiste à éliminer l'eau avec laquelle elle est mélangée.**

### 2. Le séchage ordinaire à l'aide de desséchants chimiques

Les **desséchants chimiques** sont des solides inorganiques qui fixent l'eau lorsqu'ils sont ajoutés au milieu humide. Ils sont choisis parmi des sels anhydres susceptibles de s'hydrater, certains oxydes et certains hydroxydes.

Le choix du desséchant tient compte des considérations suivantes :

- il ne doit pas provoquer, directement ou indirectement de réactions chimiques avec le liquide organique à sécher, ni donner lieu à un équilibre chimique avec l'eau, ni catalyser des réactions telles que polymérisation, auto-oxydation, ... ;
- il doit avoir un pouvoir desséchant efficace et rapide ;
- il ne doit pas se dissoudre dans le liquide à sécher ;
- il doit être aussi économique que possible.

Le desséchant le plus courant est le **sulfate de magnésium  $MgSO_4$  anhydre** qui est utilisable avec la plupart des composés. On peut aussi citer  **$Na_2SO_4$  anhydre** et  **$CaCl_2$  anhydre** mais qui ne sont pas utilisables pour toutes les fonctions organiques.

### 3. Réalisation pratique

Le séchage est effectué dans un erlenmeyer muni d'un bouchon :

- Une petite quantité de desséchant est ajoutée au liquide qui est agité : si les cristaux ont tendance à s'agglomérer et à coller aux parois, il faut en ajouter à nouveau.
- Le séchage est effectif lorsque la fraction de desséchant nouvellement introduite, après un séjour de quelques minutes, se déplace encore librement dans le liquide. Il doit avoir le même aspect pulvérulent (aspect de poudre) que le solide sec, comme du sable fin. Pour s'en convaincre, tourner l'erlenmeyer sur lui-même pour voir comment se déplace le solide : si une partie se déplace comme du sable fin dévalerait une pente, le séchage est effectif (on dit que le mélange est pulvérulent). Sinon, en rajouter et répéter l'opération.

*Remarque* : L'excès ne doit pas être trop grand afin de limiter les pertes de liquide organique par absorption.

Un séchage n'est pas instantané et dépend de l'efficacité du desséchant employé.

- Le desséchant hydraté est ensuite filtré à l'aide d'un entonnoir muni d'un **peu de coton de verre** (ou d'un filtre plissé), afin de limiter les pertes de liquide organique par absorption, et posé sur un anneau.
- Le liquide organique est recueilli dans un erlenmeyer (prévoir un bouchon pour ne pas introduire à nouveau de l'eau atmosphérique pendant les manipulations du liquide).

*Remarque* : si le séchage est précédé d'une décantation pour éliminer la phase aqueuse, la décantation doit être effectuée avec soin, éventuellement en perdant un peu de phase organique.

La plupart des desséchants libèrent l'eau absorbée lorsqu'ils sont chauffés, on peut donc les recycler.

Cette méthode est applicable au laboratoire dans presque tous les cas, cependant elle entraîne une perte de produit organique par rétention dans le coton de verre (ou le filtre plissé) et dans la masse cristalline de desséchant.

La filtration peut éventuellement être remplacée par une **opération plus simple** : le liquide organique est versé doucement dans l'erlenmeyer en veillant à ne pas entraîner le desséchant hydraté, ce qui limite la perte de produit par rétention dans le coton de verre.

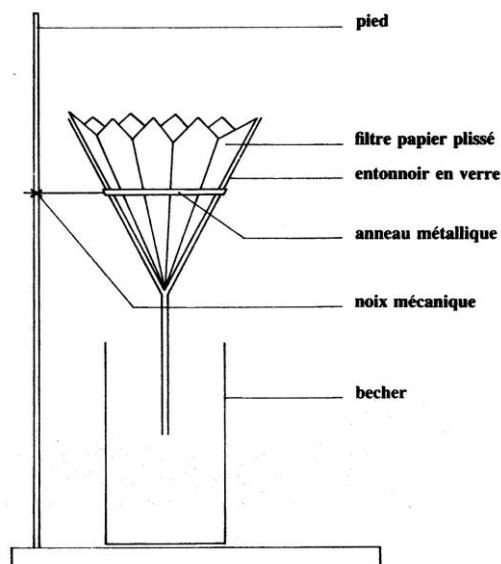
## V. Filtration et essorage

### 1. Filtration par gravité

La filtration par gravité est une filtration simple, à l'aide d'un filtre en papier, à travers duquel le liquide s'écoule librement sous l'action de la gravité. Le montage idéal est représenté ci-contre.

Une filtration par gravité est possible lorsque la filtration est aisée et quand seul le liquide présente un intérêt ; en effet, avec cette technique, le solide n'est pas exploitable car il est souvent encore très humide. De plus, cette technique n'est pas non plus idéale pour récupérer un liquide car elle peut être lente et on perd pas mal de liquide qui imbibe le papier filtre.

Extrait de : « Chimie organique expérimentale »  
par M. Blanchard-Desce et all., éd. Hermann



### 2. Filtration à vide

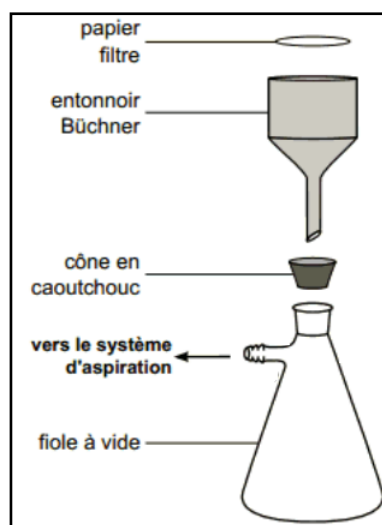
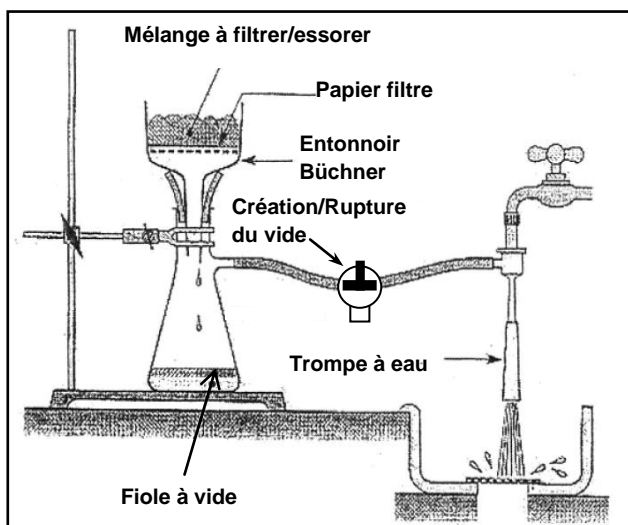
Dans les autres cas, il faut utiliser un dispositif à vide. On peut effectuer sous vide :

- soit un **essorage de solide**, si l'on souhaite récupérer le solide resté dans le filtre
- soit une **filtration d'un liquide**, si l'on souhaite récupérer le liquide, appelé filtrat, après le passage du filtre.



Remarque : il est impropre de parler de filtration d'un solide.

Le dispositif à vide présent dans nos salles de TP est le suivant :



Le vide est effectué à l'aide d'une trompe à eau branchée sur le côté de l'embout d'un robinet. L'écoulement d'eau vertical dans la trompe à eau crée une dépression dans le tuyau qui la raccorde à la fiole à vide, aspirant ainsi le contenu de l'entonnoir Buchner. Le robinet est ouvert au maximum de façon à avoir la meilleure aspiration possible.



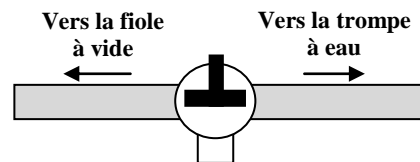
Remarques :

- Il faut utiliser les gros tuyaux en caoutchouc car ils ne doivent pas se déformer sous l'effet du vide (les tuyaux fins ne servent que pour le réfrigérant à eau !).
- Un cône en caoutchouc assure l'étanchéité de façon à avoir le meilleur vide possible.
- Le filtre peut être un papier filtre ou en verre fritté ; le plus souvent, on réalise un filtre Büchner, c'est-à-dire qu'on utilise un papier filtre en forme de disque, mouillé avec un peu de solvant afin qu'il adhère bien au support.
- Certains dispositifs sont parfois munis en plus d'une fiole de garde : celle-ci permet d'éviter les retours d'eau dans la fiole à vide.

- Si le robinet est fermé, alors que le vide est encore présent dans la fiole à vide, un retour d'eau est fréquent. Il faut alors débrancher le tuyau de la fiole à vide avant de fermer le robinet car dans la pratique, le montage est souvent effectué sans la fiole de garde, qui permet pourtant d'éviter un retour d'eau dans la fiole à vide.

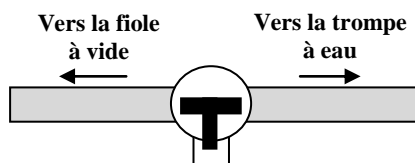
La réalisation de la **filtration à vide** est la suivante :

- Mettre en place le papier filtre
- Le mouiller avec un peu de solvant
- Verser peu à peu le mélange de liquide et de solide à séparer
- Ouvrir la trompe à eau au maximum puis former le vide en plaçant le dispositif de création du vide comme indiqué sur le schéma ci-contre. Le liquide est alors aspiré à travers l'entonnoir Büchner.
- Laisser ensuite sous vide quelques minutes peut permettre d'essorer le solide que l'on souhaite récupérer.
- Il est possible de le rincer avec un peu de solvant froid (froid pour limiter la solubilité du solide). Pour cela



On peut réaliser un **lavage du solide** :

- Une fois le solide essoré, couper le vide en plaçant le dispositif de coupure du vide comme indiqué sur le schéma ci-contre.
- Couper le robinet d'eau.
- Rajouter un peu de solvant froid sur le solide (froid pour limiter la solubilité du solide).
- Triturer le solide avec une spatule afin de casser les amas.
- Rouvrir la trompe à eau au maximum, former le vide, laisser quelques minutes pour essorer le solide.
- Couper le vide et enfin la trompe à eau.



## VI. Principe de la purification par recristallisation

Les solides obtenus à l'issue d'une synthèse sont souvent des solides pâteux contenant des impuretés. Le solide n'est pas constitué de cristaux purs et réguliers.

L'objectif est de purifier un composé solide en jouant sur la **différence de solubilité à froid et à chaud**. Généralement, la solubilité croît avec la température.

Dans ce but, on ajoute le **minimum** de solvant qui permet la solubilisation de la quantité de solide à purifier, afin d'en perdre le moins possible. On le porte à ébullition à l'aide d'un montage à reflux pour assurer la solubilisation complète du solide. Dans un second temps, l'abaissement progressif de la température permet une recristallisation du composé.

Le solvant (ou éventuellement un mélange de solvants) est donc choisi de telle sorte que :

- le composé à recristalliser est peu soluble à froid et très soluble à chaud
- les impuretés soient très solubles à froid comme à chaud

Le solvant adapté est déterminé expérimentalement.



*Si des impuretés sont insolubles à chaud, on peut envisager une filtration à chaud pour les éliminer.*

Le montage de purification par recristallisation est analogue au montage à reflux. Si le volume minimum de solvant nécessaire n'est pas connu *a priori*, on porte au reflux un mélange hétérogène constitué du solvant de recristallisation et du solide à purifier. On ajoute ensuite des portions de solvant, en veillant toujours à conserver le reflux, et jusqu'à dissolution complète du composé. Après refroidissement et cristallisation, il ne reste plus qu'à essorer les cristaux pour les récupérer.



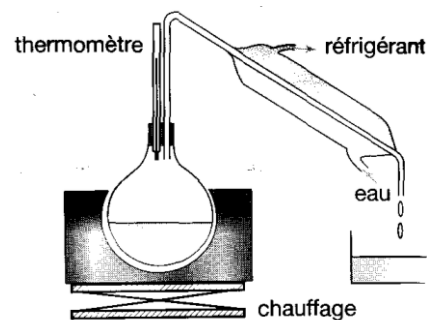
- *Si le refroidissement est trop rapide, les cristaux formés peuvent être trop petits et impurs, et le bénéfice de la recristallisation est limité...*
- *On peut parfois observer que le composé ne cristallise pas, même si la température est suffisamment faible. C'est un état métastable et on peut agiter un peu la solution ou ajouter un germe (petit cristal pur du composé) pour provoquer la cristallisation.*

## VII. Distillations

### 1. Distillation simple

Le principe de la **distillation** repose sur la différence de température d'ébullition des composés à séparer : **la vapeur est enrichie en composé le plus volatil, c'est-à-dire de température d'ébullition la plus basse**. La vapeur obtenue est alors liquéfiée pour obtenir le distillat. (programme de BCPST2)

#### Distillation simple



Si les températures ne sont pas trop élevées, une distillation sous pression atmosphérique suffit. Par contre, si la température d'ébullition des composés est élevée, il faut recourir à un artifice : si on diminue la pression, la température d'ébullition ( $T_{eb}$ ) d'un liquide diminue aussi. On réalise donc une **distillation sous pression réduite**.

### 2. Distillation fractionnée

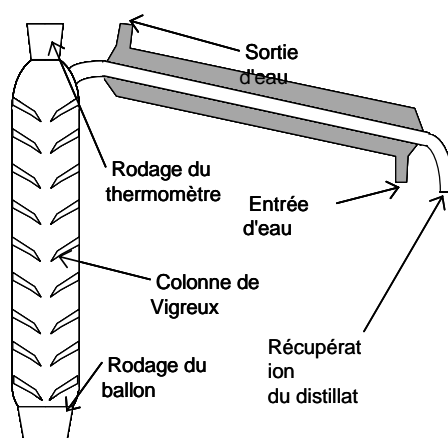
#### a. Principe théorique

Afin d'améliorer la séparation des différents constituants d'un mélange par distillation, on peut, sur le même principe que la distillation simple, réaliser une distillation fractionnée en plaçant une colonne à distiller entre le ballon et le réfrigérant.

#### Colonne de Vigreux

Lorsque les vapeurs, formées par chauffage du ballon, montent dans la colonne de séparation, elles se refroidissent et se condensent sur les éléments internes (les aiguilles dans le cas d'une colonne de Vigreux) de celle-ci en donnant sur ces éléments des zones d'équilibre liquide-vapeur. Ce liquide est ensuite chauffé progressivement par les autres vapeurs montantes jusqu'à être vaporisé à nouveau.

Toutefois, la composition de ces nouvelles vapeurs n'est pas la même que celle des vapeurs initiales : la température diminuant de bas en haut, le **distillat**, prélevé au niveau du réfrigérant à la température indiquée par le thermomètre de haut de colonne, **est plus riche en composé le plus volatil**. Ce distillat peut être formé d'un seul composé ou bien d'un mélange



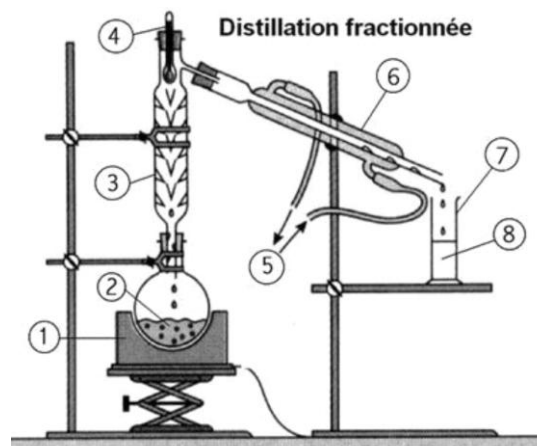
#### b. Réalisation pratique

Le montage est constitué d'un ballon contenant le mélange à distiller, placé dans un bain marie chauffé par un agitateur magnétique chauffant, lui-même placé sur un support élévateur. Le ballon est surmonté d'une colonne à distiller et d'un **thermomètre** placé en tête de colonne afin de mesurer la température de la vapeur (le réservoir du thermomètre est donc situé au niveau de l'embouchure du réfrigérant). Un **réfrigérant à eau** à paroi interne lisse est adapté latéralement en haut de la colonne à l'aide d'une pièce de verrerie de tête de distillation.

Le distillat est récupéré à l'aide d'un ballon (ou d'un erlenmeyer) situé à la base du réfrigérant.

Lors d'une distillation, comme pour tout chauffage d'un liquide, il convient d'ajouter au mélange quelques grains de pierre ponce afin d'assurer une agitation douce pendant l'ébullition.

- 1- Chauffe-ballon
- 2- Ballon contenant le mélange à distiller et pierre-ponce pour assurer une ébullition homogène
- 3- Colonne à distiller de Vigreux
- 4- Thermomètre
- 5- Sens de circulation de l'eau dans
- 6- Réfrigérant à eau
- 7- Erlenmeyer
- 8- Distillat



Le thermomètre est fixé sur la tête de colonne qui comporte dans sa partie supérieure une vis en verre. On adapte une vis de serrage percée, en plastique, dont le rôle est d'écraser, modérément, un anneau d'étanchéité en polymère.

### Remarque importante : les fixations du montage

L'ensemble du montage est tenu par la pince qui serre le rodage du ballon, et par un clip qui maintient le rodage haut du réfrigérant, ainsi qu'une autre pince qui soutient le réfrigérant **sans le serrer**. Enfin, on pourra utiliser une autre pince pour maintenir le milieu de la colonne à distiller **sans serrer (attention : fragile)**.

Le thermomètre est fixé sur la tête de colonne qui comporte dans sa partie supérieure une vis en verre. On adapte une vis de serrage percée, en plastique, dont le rôle est d'écraser, modérément, un anneau d'étanchéité en polymère.

## VIII. Hydrodistillation

### 1. Principe théorique

Le procédé d'**hydrodistillation** est la distillation d'un mélange d'eau et d'un produit naturel. Ici, elle consiste à porter à ébullition un mélange de peaux d'agrumes et d'eau. Sous l'action de la chaleur, les cellules des agrumes éclatent et libèrent des composés organiques volatils. La vapeur d'eau formée entraîne les composés organiques à l'état gazeux vers le réfrigérant à eau, la condensation de ce mélange gazeux provoque sa séparation en deux phases liquides :

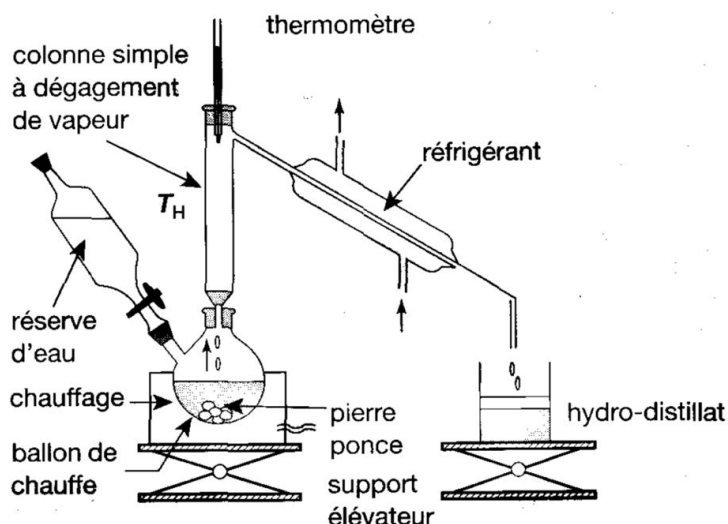
- une phase organique, dite **huile essentielle**, contenant la majorité des composés odorants
- une phase aqueuse, dite **eau aromatique**, qui n'en contient que très peu.

Par ailleurs, quelle que soit la nature du composé organique, la température d'ébullition du mélange est généralement inférieure à 100°C. Cette méthode d'extraction est donc une méthode douce qui permet de préserver les molécules odorantes fragiles. On récupère ainsi un mélange de substances organiques et d'eau. La température du mélange reste constante jusqu'à l'épuisement d'un des réactifs.

### 2. Réalisation pratique

Le matériel utilisé est très simple : on utilise le montage de distillation fractionnée, auquel on substitue la colonne de Vigreux par une colonne de distillation simple, et le ballon monocol, par un ballon bicol auquel est connecté une ampoule de coulée servant à l'ajout éventuel d'eau.

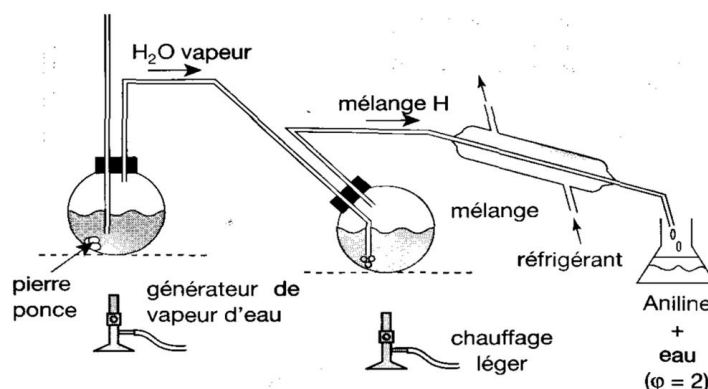
On récupère la vapeur recondensée dans un erlenmeyer en bout de réfrigérant.



### 3. Entraînement à la vapeur

Certaines molécules, notamment en parfumerie, sont trop fragiles pour supporter une hydrodistillation. On utilise alors un montage qui en est dérivé, l'entraînement à la vapeur. L'entraînement à la vapeur est également applicable aux composés peu ou pas solubles dans l'eau.

Un flux de vapeur d'eau est injecté au contact d'un liquide organique. Ce dernier est chauffé par la vapeur d'eau puis distillé avec elle. On récupère la vapeur recondensée dans un erlenmeyer en bout de réfrigérant.





## IX. Évaporateur rotatif

### 1. Principe

L'évaporateur rotatif permet de réaliser une distillation sous pression réduite, ce qui permet d'abaisser les températures d'ébullition des espèces.

Son utilisation se limite le plus souvent à l'élimination des solvants de basse température d'ébullition. Se reporter au livre de notices ou aux conseils du professeur avant utilisation.

### 2. Présentation de l'appareil

1. Bain thermostaté d'eau distillée.
2. Ballon contenant le solvant à extraire.
3. Thermostat.
4. Colonne de condensation des vapeurs (réfrigérant à eau).
5. Ballon où l'on recueille les solvants.
6. Connexion des entrée et sortie d'eau de la colonne de condensation.
7. Robinet de mise au vide.
8. Réglage de la vitesse de rotation du ballon.

### 3. Réalisation pratique

- Mettre le thermostat (3) du bain en route.
- Faire circuler l'eau dans le réfrigérant (6).
- Placer le ballon contenant la solution à purifier de son solvant. Le fixer par sécurité par un clip (2). Mettre le ballon en rotation (8).
- Déclencher la trompe à eau (robinet d'eau au maximum de son débit). Fermer le robinet (7) de façon à faire le vide.
- Descendre le ballon pour le mettre en contact avec le bain. Si l'évaporation s'emballe, remonter le ballon et casser le vide (7).
- Quand le solvant est évaporé, arrêter le tout en prenant garde de ne pas faire un retour d'eau en coupant le vide en premier : commencer par ouvrir **doucement** le robinet (7), arrêter la rotation du ballon (8), enlever le clip et récupérer le ballon.



## X. Rendement d'une synthèse organique

Le **rendement** d'une réaction ou d'une synthèse, noté usuellement **R** ou  $\eta$  est défini comme le rapport de la quantité de **produit pur** obtenu sur la **quantité maximale de produit** que l'on aurait obtenu avec une réaction parfaite, c'est-à-dire avec une réaction totale et unique (aucune réaction parasite) et aucune perte de matière lors des traitements.

$$R = \frac{n_{\text{pur}}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{pur}}}{m_{\text{max}}}$$

La quantité maximale de produit dépend de l'équation stœchiométrique et du réactif limitant.

Bien sûr, le rendement d'une synthèse ne peut être calculé que lorsque le produit est identifié et obtenu pur. Si le produit est impur, on ne peut pas affirmer que la synthèse est réussie, donc cela n'a pas de sens de parler de rendement. Il faut alors trouver un moyen de le purifier.

## CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS

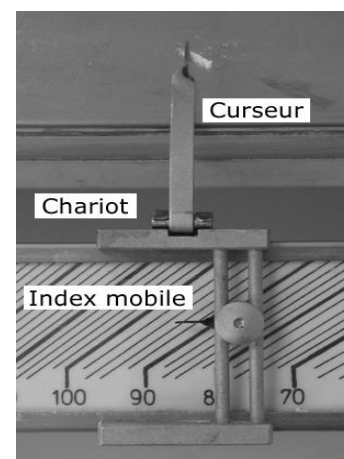
Selon son état physique notamment, différentes techniques permettent de caractériser le produit obtenu expérimentalement.

### XI. Principe d'utilisation du banc Köfler

Un banc Köfler est constitué d'une plaque métallique chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température (augmentation progressive de la température).

La mesure d'une température de fusion se fait de la façon suivante :

- Une **petite fraction** d'échantillon en poudre est déposée sur la **partie froide** de la plaque (vers la droite)
- Elle est ensuite déplacée vers la gauche c'est-à-dire vers les températures plus élevées.
- Lorsque l'échantillon arrive à sa température de fusion, une séparation apparaît avec, d'un côté, quelques gouttes de liquide et, de l'autre, un peu de produit non fondu.
- On place le curseur du chariot sur cette ligne de démarcation. La température correspondante est lue à l'aide d'un index mobile, sur une échelle graduée.
- La plaque métallique est ensuite nettoyée à l'aide d'un tissu ou d'un morceau de coton propre, éventuellement imbibé d'éthanol, que l'on déplace sur le banc **toujours de la partie chaude vers la partie froide** (afin d'éviter de carboniser le solide sur la surface chaude).



Le banc doit toujours être auparavant **étalonné**, à cause des fluctuations du gradient thermique, à l'aide d'une substance de référence dont le point de fusion est connu, et **au voisinage du point de fusion à mesurer**. On procède comme indiqué précédemment et l'on règle la position de l'index mobile pour obtenir la température de la substance de référence utilisée. On ne déplace évidemment plus cet index pour la mesure ultérieure du point de fusion de la substance étudiée.

Cet appareil permet une mesure rapide et pratique. Cependant sa précision est faible : 1°C dans le meilleur des cas.

### XII. Chromatographie sur couche mince (CCM)

#### 1. Principe

**La chromatographie est une méthode permettant de séparer des composés d'un mélange, fondée sur des affinités différentes pour deux phases non miscibles : une phase mobile contenant les composés dissous et une phase stationnaire (≈ fixe).**

La chromatographie sur couche mince (usuellement désignée par le sigle CCM) est une technique de chromatographie où :

- la **phase stationnaire** une fine couche (100-300  $\mu\text{m}$ ) de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) déposée sur un support inerte en verre ou en aluminium ;
- la **phase mobile** est un solvant (ou un mélange de solvants), appelé **éluant**.

Les constituants d'un mélange se séparent en fonction des vitesses auxquelles ils sont entraînés par la phase mobile liquide (éluant) à travers la phase stationnaire (plaque CCM).

La CCM est essentiellement une **analyse qualitative** qui permet de :

- ✓ Suivre l'évolution cinétique d'une réaction chimique ;
- ✓ Contrôler la pureté d'un produit ;
- ✓ Identifier les constituants d'un mélange ;
- ✓ Déterminer les conditions optimales pour réaliser une chromatographie sur colonne.

## 2. Choix de l'éluant

L'éluant est constitué d'un solvant ou d'un mélange de solvants. Son choix est essentiellement fondé sur des critères de **solubilité** et de **polarité**. On réalise souvent des essais avec deux solvants miscibles, l'un étant plus polaire que l'autre. Par exemple :

- dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ;
- acétate d'éthyle  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  / cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  ;

La phase stationnaire est de l'alumine ou de la silice, toutes deux polaires.

En général, l'éluant (phase mobile) est moins polaire que la phase stationnaire (sauf s'il contient de l'eau). Ainsi, les molécules **les plus polaires** qui interagissent le plus avec la phase stationnaire, et qui donc **migrent le moins**.

On appelle front de l'éluant ou **front de migration** le niveau atteint par l'éluant sur la plaque.

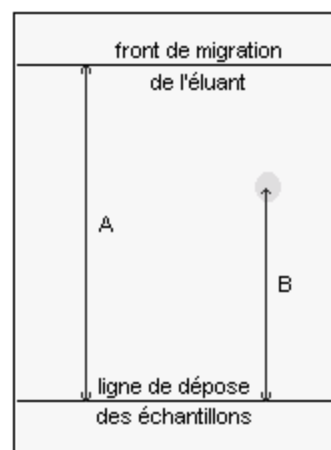
## 3. Rapport frontal

Un composé peut être caractérisé par son **rapport frontal  $R_F$** , qui est le rapport de la distance parcourue par le composé sur la distance parcourue par l'éluant.

Pour le composé ci-contre,

$$R_F = \frac{B}{A}$$

Le rapport frontal est caractéristique d'un composé, mais dépend des conditions de mise en œuvre, essentiellement de la nature des phases stationnaire et mobile.

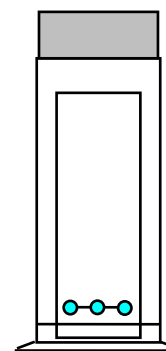


**Si deux composés, dans les mêmes conditions, ont des rapports frontaux différents, on est certain qu'ils sont différents.** Cependant, deux composés différents peuvent avoir fortuitement des rapports frontaux identiques ! Néanmoins, quand le nombre d'espèces possibles dans le mélange est limité, il est possible d'identifier les espèces au vu des rapports frontaux, avec un risque d'erreur faible.

## 4. Mise en œuvre pratique

Les étapes de la réalisation d'une CCM sont les suivantes :

- Tracer un trait fin sur la plaque CCM, à l'aide d'un crayon gras (sans enlever la fine couche de la phase stationnaire) à environ 1 cm du bas de la plaque ;
- Déposer les composés à analyser, dissous dans un peu d'éluant volatile, sur la phase stationnaire à l'aide d'un capillaire (tube de verre très fin) ;
- Après séchage, disposer la plaque verticalement dans une cuve comportant un petit volume de l'éluant et saturée en vapeur de ce dernier ;  
L'éluant monte alors sur la phase stationnaire par capillarité, en entraînant les composés
- Sortir la plaque dès lors que le front de solvant est suffisamment haut, et avant qu'il n'atteigne le sommet de la plaque ;
- Marquer d'un trait de crayon le front de solvant et sécher la plaque, de préférence sous une hotte si l'éluant est toxique ;
- Les composés sont généralement incolores, et doivent être mis en évidence soit à l'aide d'une lampe UV, soit par pulvérisation d'agents chimiques : diiode, permanganate de potassium, ninhydrine pour les acides aminés, ...



En pratique, les composés analysés en CCM sont le mélange "inconnu", éventuellement des composés purs dont on soupçonne la présence dans le mélange et/ou des composés purs dont on souhaite vérifier l'absence dans le mélange.

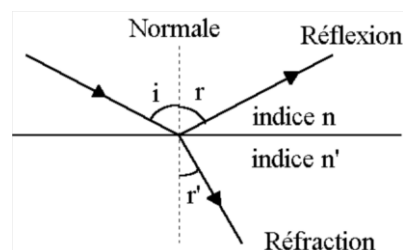
### XIII. Réfractométrie

La réfractométrie est une méthode d'analyse simple et rapide d'un produit liquide en chimie organique, permettant **d'identifier un composé, de vérifier sa pureté** ou de **déterminer la composition d'un mélange**. La mesure de l'indice de réfraction est effectuée en laboratoire grâce à un **réfractomètre d'Abbe**.

#### 1. Indice de réfraction

Un rayon lumineux qui passe d'un milieu transparent d'indice  $n$  à un milieu transparent d'indice  $n'$  subit une réfraction qui suit les deux lois de Snell-Descartes de la réfraction :

- le rayon réfracté est situé dans le plan d'incidence.
- l'angle de réfraction  $r$  est lié à l'angle d'incidence  $i$  par :  
 $n \sin i = n' \sin r$   
où  $n$  est l'indice optique du milieu incident  
et  $n'$  celui du second milieu



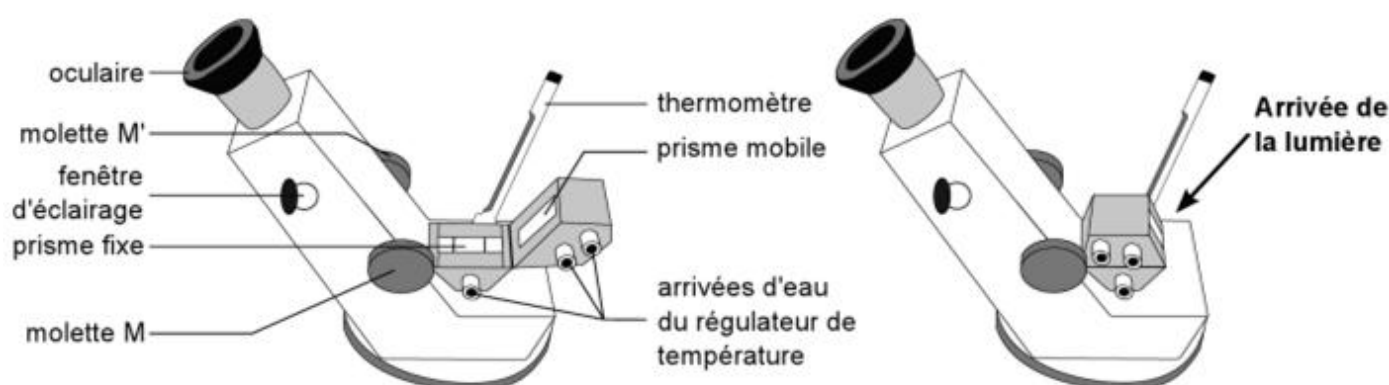
L'indice optique  $n$  est une caractéristique du milieu. On pose par convention  $n = 1$  pour le vide ; pour les substances parfaitement transparentes dans le visible,  $n > 1$  et dépend de la longueur d'onde.

Interprétation de l'indice optique : la théorie ondulatoire de la lumière permet de montrer que l'indice absolu d'un milieu est défini par :  $n = \frac{c}{v}$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $v$  sa vitesse dans le milieu considéré.

#### 2. Dispositif expérimental

La mesure de l'indice de réfraction peut s'effectuer grâce à un réfractomètre d'Abbe. Le liquide étudié, d'indice  $n_L$  est déposé sur un prisme fixe en verre flint, d'indice  $n_p$  de l'ordre de 1,7 (supérieur à l'indice de réfraction de la plupart des liquides organiques).

L'appareil est muni d'un **système de régulation de température des prismes** afin de mesurer l'indice  $n_L$  à une température fixée à 20 °C. La température est contrôlée grâce à un thermomètre inséré dans le prisme fixe.



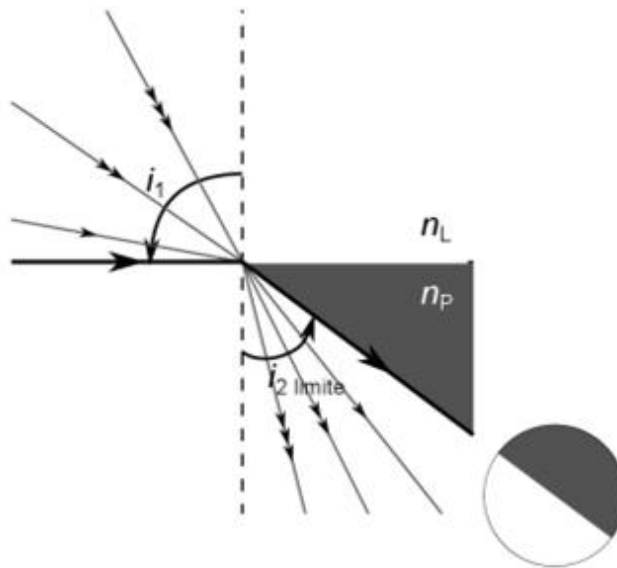
Un modèle de réfractomètre d'Abbe. À gauche : vue ouverte. À droite : vue fermée avec direction d'arrivée de la lumière dans le prisme mobile.

## Mesure de $n_L$

Le principe de fonctionnement du réfractomètre est basé sur la **réfraction limite** d'un rayon passant **du liquide** moins réfringent d'indice  $n_L$  **au prisme fixe** plus réfringent d'indice  $n_P$  ( $n_L < n_P$ ). Dans ces conditions,  $i_2$  atteint une valeur limite  $i_{2\text{limite}}$  pour  $i_1 = \frac{\pi}{2}$ .

Le champ de vue observé par l'expérimentateur dans le réfractomètre est donc divisé en **deux zones** comme le montre la figure ci-dessous :

- une **zone sombre**, correspondant à des angles de réfraction supérieurs à  $i_{2\text{limite}}$  ;
- une **zone claire**, correspondant à des angles de réfraction inférieurs à  $i_{2\text{limite}}$ .



Connaissant l'indice de réfraction du prisme ( $n_P$ ), la mesure de  $i_{2\text{limite}}$  à l'aide du réfractomètre permet d'accéder à la valeur de l'indice de réfraction du liquide ( $n_L$ ) grâce à la relation suivante :

$$n_L = n_P \frac{\sin i_{2\text{limite}}}{\sin \pi/2} = n_P \sin i_{2\text{limite}}$$

L'indice de réfraction dépend de différents paramètres :

- la **longueur d'onde**  $\lambda$  du rayon incident :  $n$  décroît lorsque  $\lambda$  augmente ;
- la **température**  $T$  du liquide :  $n$  décroît lorsque  $T$  augmente.

Dans la littérature, les indices de réfraction sont indiqués à la longueur d'onde de 589,3 nm correspondant à la raie D du sodium et à la température de 20 °C. On les note  $n_D^{20}$ . À titre d'exemples, le tableau suivant indique les indices de réfraction de quelques liquides :

Liquide	eau	éthanol	acide éthanoïque	dichlorométhane
$n_D^{20}$	1,3330	1,3610	1,3721	1,4244

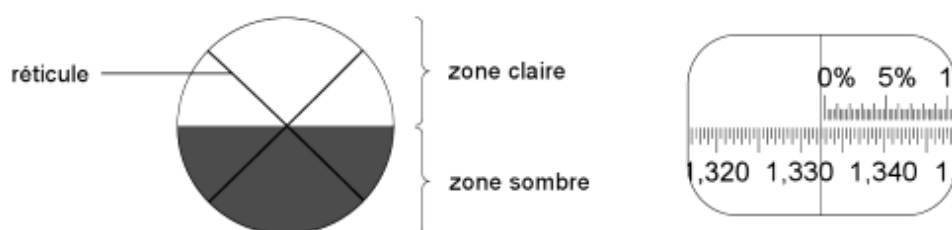
### 3. Mise en œuvre pratique

1. Diriger les prismes vers une source lumineuse blanche (soleil ou lampe) et ouvrir la **fenêtre d'éclairage** de l'oculaire.
2. Mettre en marche le système de régulation de température et attendre qu'elle se stabilise à 20 °C.
3. Relever le **prisme mobile** et déposer quelques gouttes de liquide sur le **prisme fixe** de façon à recouvrir la surface entre les deux traits **sans rayer** le prisme (ne pas toucher la surface avec une pipette Pasteur en verre, ou utiliser une pipette Pasteur en plastique). Rabattre ensuite doucement le prisme mobile.
4. En regardant dans l'oculaire :
  - faire apparaître la ligne de séparation entre la zone claire et la zone sombre en actionnant la molette M.
  - actionner la molette M' de façon à rendre la ligne de séparation **la plus nette possible** et à **supprimer les irisations**.
  - amener la ligne de séparation au croisement du réticule grâce à la molette M : l'appareil est alors réglé dans des conditions de réfraction limite.
  - lire sur l'échelle graduée de 1,3000 à 1,7000, la valeur de l'indice de réfraction  $n_D^{20}$  (avec une incertitude de 0,00025, c'est-à-dire une demi-graduation, majorée à 0,0003).

On peut adapter l'oculaire à sa vue grâce à un anneau de réglage.

Lorsque l'on utilise la molette M', une série de prismes compensateurs sont actionnés afin de mesurer l'indice correspondant à la raie D du sodium.

On peut observer une deuxième échelle graduée de 0 à 80 %, qui est utilisée en industrie ou en agriculture sucrière.



À gauche : réticule observé dans l'oculaire dans des conditions de réfraction limite. À droite : échelle graduée permettant de lire la valeur de  $n_D^{20}$ . Ici  $n_D^{20} = 1,3325 \pm 0,0003$ .

Certains réfractomètres possèdent deux oculaires qui séparent le réticule et l'échelle.

5. Si l'appareil n'est pas doté de régulation de température, relever la température des prismes et calculer l'indice correspondant à 20 °C grâce à la relation empirique  $n_D^{20} = n_D^T + 0,00045(T - 20)$  avec  $T$  en °C.
6. **Nettoyer les faces des deux prismes** avec un coton ou un papier doux imbibé d'éthanol, sécher les prismes avec un coton ou un papier doux propre et sec puis rabattre doucement le prisme mobile.

La mesure de l'indice de réfraction permet ainsi :

- d'**identifier le produit analysé** en comparant l'indice mesuré à une valeur tabulée.
- de **vérifier la pureté du liquide** car la présence d'impuretés, même en très faible quantité, modifie considérablement l'indice de réfraction. Avec les techniques de purification utilisées en T.P., on considère, de manière empirique, qu'un liquide est pur lorsque son indice est égal à l'indice tabulé  $\pm 0,001$ .
- de **déterminer la composition d'un mélange** : une courbe d'étalonnage est préalablement réalisée en mesurant les indices de réfraction d'une série de mélanges de composition connue.