

Chapitre 1 : Techniques expérimentales de chimie organique

Les principales étapes que comprend une synthèse organique sont les suivantes :

1. **Préparation des réactifs** : pesée ou mesure du volume de chaque réactif.
2. **Transformation des réactifs** : les réactifs sont mis en présence dans des conditions qui favorisent la transformation chimique.
3. **Isolement et purification du produit de la synthèse** : l'espèce chimique synthétisée est extraite du milieu réactionnel en essayant d'éliminer les autres espèces chimiques présentes.
4. **Analyse et caractérisation du produit** : on essaie de vérifier par des tests physiques ou chimiques que l'espèce chimique isolée est bien celle que l'on souhaitait obtenir).

Table des matières

I. PREPARATION ET TRANSFORMATION DES REACTIFS

Fiche n°1 : LA PESEE D'UNE MASSE DE REACTIF OU PRODUIT A L'AIDE D'UNE BALANCE	p. 2
Fiche n°2 : LE PRELEVEMENT D'UN VOLUME DE LIQUIDE	p. 3
Fiche n°3 : LA PREPARATION D'UNE SOLUTION A L'AIDE D'UNE FIOLE JAUGEE	p. 6
Fiche n°4 : L'UTILISATION DU MONTAGE A REFLUX EN SYNTHESE ORGANIQUE	p. 8

II. TRAITEMENT DU BRUT REACTIONNEL OBTENU EN FIN DE REACTION

Fiche n°5 : L'UTILISATION D'UNE AMPOULE A DECANter	p. 10
Fiche n°6 : LA FILTRATION SOUS PRESSION REDUITE	p. 13
Fiche n°7 : L'UTILISATION DE SELS ANHYDRES POUR ELIMINER DES TRACES D'EAU	p. 14
Fiche n°8 : L'UTILISATION DE L'EVAPORATEUR ROTATIF	p. 15
Fiche n°9 : L'UTILISATION DE L'ETUVE POUR ELIMINER LES DERNIERES TRACES DE SOLVANT	p. 16

III. ANALYSE / CARACTERISATION D'UN PRODUIT ORGANIQUE

Fiche n°10 : LA MESURE DU POINT DE FUSION D'UN SOLIDE AU BANC KÖFLER	p. 17
Fiche n°11 : LA MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION D'UN LIQUIDE AU REFRACTOMETRE	p. 19
Fiche n°12 : LA REALISATION D'UNE CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)	p. 21

IV. PURIFICATION D'UN PRODUIT ORGANIQUE

Fiche n°13 : LA PURIFICATION D'UN SOLIDE PAR RECRISTALLISATION	p. 25
Fiche n°14 : LA PURIFICATION UN LIQUIDE PAR DISTILLATION	p. 26

V. QUELQUES QUESTIONS

p. 29

ANNEXE : La spectrophotométrie IR

p. 30



Fiche n°1 : La pesée d'une masse de réactif ou produit à l'aide d'une balance

1) LA BALANCE DE PRECISION



L'essentiel :

Mode opératoire :

- 1) Préparer la balance : propreté du plateau et de l'environnement, vérification de l'horizontalité de la balance (bulle au centre du niveau), tare.
- 2) Prélever de petites quantités de produit avec pipette ou spatule jusqu'à obtention de la quantité visée.
- 3) Relever la masse exacte en évitant toutes perturbations.

Masses pesées :

- en cas de dépassement de la masse, ne pas reprendre de solide sur la capsule de pesée, vider le sabot (ou la capsule), le nettoyer et recommencer l'opération de pesée depuis le tarage.
- lors d'une pesée, ne pas soulever et reposer la capsule ni la déplacer sur le plateau.

La précision et la portée (ou charge maximale qui peut être pesée) de la balance sont généralement reliées et peuvent rendre difficile la pesée : une très grande précision des balances à faible portée induit notamment des contraintes importantes.

Pour aller plus loin :

Choix de la balance de précision :

Plusieurs critères doivent être pris en compte dans le choix d'une balance. La portée et la précision de la mesure sont des critères importants.

1. La précision varie généralement de 10^{-3} g à 10^{-5} g (0,01mg) suivant les modèles.
2. La portée maximale est souvent de 220g, ce qui est peu : on ne peut donc pas peser dans n'importe quelle verrerie.

Utilisation des balances de précision :

Avoir une balance précise c'est bien, savoir l'utiliser c'est mieux !

Voici quelques règles pour réaliser une pesée précise :

- les mesures doivent s'effectuer **portes fermées**. Après avoir éventuellement effectuer la tare, placer la substance à peser dans le contenant (verre de montre, sabot de pesée) puis fermer la porte de la balance pour relever la mesure. Cette précaution évite des erreurs dues aux courants d'air.
- **ne pas s'appuyer sur la paillasse supportant la balance et ne pas la déplacer**. Les moindres vibrations perturbent la mesure.
- **nettoyer avec précaution la balance après utilisation**.



2) LA BALANCE INDUSTRIELLE

L'essentiel :

La balance industrielle donne des résultats de 10^{-1} g à 10^{-2} g (10 mg) près, et est une solution pour les diverses applications de laboratoire, industrielles et pédagogiques en chimie organique essentiellement, nécessitant des pesées moins précises que celles nécessitant l'utilisation d'une balance de précision avec pare-brises ou cage de pesée.



Fiche n°2: Le prélèvement d'un volume de liquide



1) POUR UN REACTIF : UTILISATION D'UNE PIPETTE EN VERRE

L'essentiel :

Il existe deux types de pipettes en verre : les **pipettes graduées**, et les **pipettes jaugées**.

Les pipettes graduées permettent de prélever, avec une précision moyenne, un volume donné (**graduations sont variables** selon le volume). Les pipettes jaugées (à 1 ou 2 traits de jauge) servent à transvaser un volume fixe, avec une excellente précision ; il en existe de différents volumes (généralement 1,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 – 20,0 – 25,0 mL).

Ne JAMAIS pipeter avec la bouche : il est nécessaire d'utiliser une **propipette**  ou un **pipeteur** ,

afin de prélever le volume voulu avec une pipette en verre !

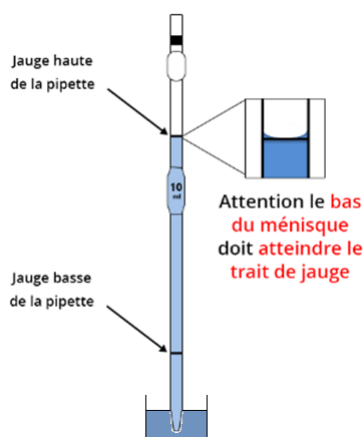
Quelle que soit la pipette utilisée, il est impératif de toujours les manipuler en position verticale et de rincer la pipette avec la solution avant de pipeter.

Utilisation :

PIPETTE JAUGEE A 2 TRAITS

Etape 1: prélèvement

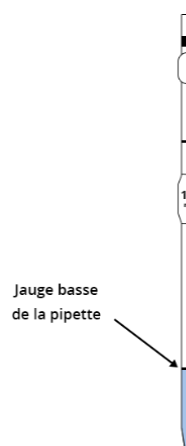
Prélever la solution dans la pipette jusqu'au trait de jauge haut de la pipette.



Le bécher est tenu à la main.

Etape 2: distribution

Pour une distribution exacte du volume, il faut arrêter l'écoulement de la solution quand le ménisque atteint la jauge basse de la pipette.



La pipette doit impérativement rester en position verticale durant le prélèvement et la distribution pour avoir une bonne vision des ménisques, à placer à hauteur des yeux ! Il n'est pas nécessaire d'être au contact du récipient lors de la distribution.

PIPETTE JAUGEE A 1 TRAIT

Etape 1 : prélèvement (comme pour la pipette à 2 traits de jauge)

Etape 2 : distribution



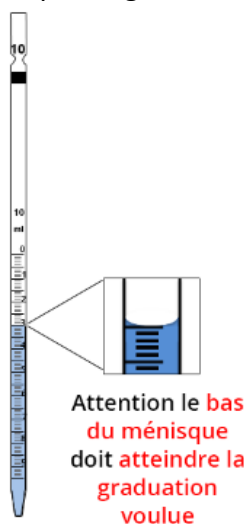
Pour une distribution exacte du volume, il faut distribuer l'intégralité du volume au contact avec le récipient en maintenant la pipette verticale.

Avec une pipette à 1 trait, il est NECESSAIRE d'être au contact du récipient lors de la distribution.

PIPETTE GRADUEE

Etape 1: prélèvement

Prélever la solution dans la pipette jusqu'à la graduation correspondant au volume désiré.



Etape 2: distribution

Pour une distribution exacte du volume, il faut distribuer l'intégralité du volume au contact avec le récipient en maintenant la pipette verticale.



Pour aller plus loin :

- Il existe une verrerie de précision pour mesurer un **volume contenu précis** (elle est notée **In**, pour Intérieur) et une verrerie de précision pour mesurer un **volume délivré précis** (notée **Ex**, pour Expurger). Exemples : fiole (In), pipette (Ex) (on évite donc les fioles pour prélever un volume).
- De plus, selon le niveau de précision de la verrerie, on distingue deux classes :
 - la verrerie de **classe A** : la plus précise
 - la verrerie de **classe B** : tolérance deux fois plus élevée que pour la classe A



20 mL : c'est le volume total mesurable
 Ex : la verrerie mesure un volume délivré
 + 15 s : le volume est délivré en 15 secondes
 20°C : le volume précis a été mesuré à 20°C
 +/- 0,03 mL : c'est l'incertitude sur le volume délivré
 Classe A : verrerie la plus précise existante



10 : c'est le volume total mesurable (10 mL)
 0.1 : c'est le niveau des graduations (0,1 mL)
 B : verrerie précise, mais deux fois moins que la classe A
 Ex : la verrerie mesure un volume délivré
 20°C : le volume précis a été mesuré à 20°C
 +/- 0,10 mL : c'est l'incertitude sur le volume délivré
 mL : c'est l'unité de volume

Les pipettes de **Classe A** présentent une **meilleure précision** que les pipettes de Classe B. Toutefois, cette précision est donnée pour une **température de 20°C**, un écart important avec cette référence entraîne une **diminution de la précision**.

- **Limites d'utilisation d'une pipette en verre :**
 - **Le volume**

Les pipettes en verre vendues dans le commerce ont généralement des volumes de prélèvement allant de **1 mL à 20 mL**. Si les pipettes en verres sont **très utiles** pour prélever les **grands volumes** ($V > 5$ mL) et les volumes standards (1 mL, 2 mL), elles sont **inefficaces** pour des **volumes « intermédiaires »** (**1,7 mL**) ou inférieurs à 1 mL à **prélever avec une bonne précision**. Il faut alors préférer les **micropipettes**.

- **La température de la pièce**

Le **volume nominal** des pipettes en verre est indiqué pour un prélèvement à **20°C**. Une variation de cette température en **été** (25 – 30°C) peut entraîner une **modification** non négligeable de ce **volume** en raison de la **dilatation du verre**.

2) POUR LE SOLVANT : UTILISATION D'UNE EPROUVETTE GRADUEE



L'essentiel :

Une éprouvette graduée est généralement en verre, mais il en existe aussi en matière plastique. Elle **sert à mesurer**, avec une précision grossière, un **volume** donné de solution. Une fois le volume mesuré, la solution est ensuite transférée dans un récipient adapté pour la réalisation de la réaction chimique (on ne stocke jamais un liquide dans une éprouvette).

Pour aller plus loin :

- Les **graduations** figurant sur une éprouvette **peuvent être utilisées** mais elles sont **peu précises** (l'aire de la surface libre étant grande). Le niveau de précision dépend de la taille de l'éprouvette (classiquement de 5 mL à 2 L) et du détail des graduations indiquées : il est généralement indiqué sur l'éprouvette. **Il est important de choisir une éprouvette de volume similaire au volume de liquide à mesurer**, afin de disposer de la meilleure précision possible avec ce récipient.
- **On ne mesure JAMAIS un volume avec les graduations d'un bécher !**



Fiche n°3: La préparation d'une solution à l'aide d'une fiole jaugée

1) A PARTIR D'UN SOLIDE PESE A L'AIDE D'UNE BALANCE DE PRECISION ET D'UN SOLVANT

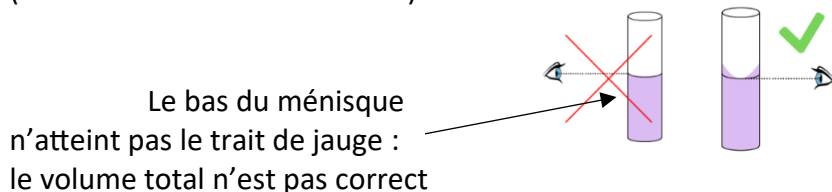


L'essentiel :

Il convient d'abord de calculer la masse m de solide (masse molaire M) à peser pour obtenir une solution de concentration molaire C ou massique c : $m = CVM$ ou $m = cV$.

Mode opératoire :

- 1) Peser le solide dans une coupelle et l'introduire dans une fiole jaugée à l'aide d'un entonnoir à solide. Rincer la coupelle et l'entonnoir avec le solvant.
- 2) Introduire le solvant dans la fiole jaugée jusqu'au bas du tube fin puis boucher et agiter.
- 3) Compléter jusqu'au trait de jauge avec le solvant : l'œil doit impérativement être au niveau du trait de jauge, le bas du ménisque doit atteindre le trait de jauge pour que le volume total soit correct (cf. dessin de droite ci-dessous)



- 4) Homogénéiser en renversant la fiole.

Pour aller plus loin :

- **Faire attention au rapport du nombre de moles entre le solide ionique et l'ion en solution.**
Exemple : préparer 100 mL d'une solution à 1,0 mol/L de Na^+ à partir du sel Na_2SO_4 . Ici 1 mole de Na_2SO_4 contient 2 moles de Na^+ . Donc :

$$m_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{sel}}}{n_{\text{élément}}} \times C_f \times M_{\text{sel}} \times V_f$$

où

m_{sel} = masse de sel à peser (en g)

M_{sel} = masse molaire du sel (en g/mol)

$n_{\text{sel}}/n_{\text{élément}}$ = ratio molaire entre l'élément et le sel

C_f = concentration molaire finale en ion en solution (en g/L)

V_f = volume final de la solution (en L)

Ainsi, la masse de sel à peser pour préparer une solution de Na^+ à 1 mol/L est de :

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \times 1,0 \times 142,04 \times 0,100 = 7,1 \text{ g.}$$

- **L'eau n'est pas toujours le solvant utile pour réaliser une solution ! Attention donc au solvant à utiliser.**
- **L'étape d'homogénéisation de la solution est source d'erreur : bien agiter pour dissoudre tout le solide dans le solvant, ou transvaser avant de prélever.**

2) PAR DILUTION D'UNE SOLUTION MERE PRELEVEE A L'AIDE D'UNE PIPETTE JAUGEE

L'essentiel :

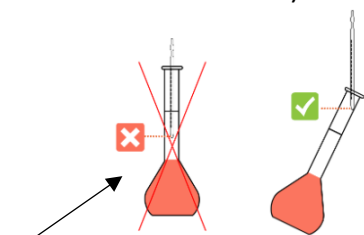
Il convient d'abord de calculer le volume de C_{fille} liquide à prélever. On utilise la conservation de la matière lors d'une dilution : la quantité de matière introduite via la solution mère (de concentration $C_{\text{mère}}$) est la même que celle de la solution finale (de concentration). Donc :

$$n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$$

$$\text{soit } C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

où $V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}}$ est le volume de la solution mère à prélever et V_{fille} est le volume de la fiole jaugée utilisée.

Il faut ensuite que le volume introduit corresponde au volume nominal de la pipette (Ne jamais prélever la solution mère (solution de concentration connue ou commerciale) directement dans son contenant. Il faut impérativement passer par un bécher intermédiaire).



Pas de contact entre la pipette et la paroi de la fiole, pas de capillarité pour les dernières gouttes : le volume déversé n'est pas fiable.

Contact entre la pipette et le bord de la paroi, aspiration des dernières gouttes de la pipette par le verre de la fiole par capillarité : le volume desservi est correct.

Pour aller plus loin :

- Facteur de dilution f : il est défini par le rapport $f = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}}$.
- La majeure partie des étiquettes des solutions commerciales ne donnent pas directement des concentrations mais indiquent la masse molaire M du composé chimique en solution (en g/mol), la densité d et le titre massique %m de la solution commerciale. Pour calculer sa concentration $C_{\text{mère}}$, il faut

alors utiliser la formule : $C_{\text{mère}} = \frac{d \times \mu_e \times \%m}{M}$

avec μ_e (masse volumique de l'eau liquide) = 10^3 kg/m^3 ou g/L

$d = \frac{\mu}{\mu_e}$ où μ est la masse volumique de la solution commerciale.

Le volume de la solution commerciale à prélever pour effectuer la dilution est alors :

$$V_{\text{mère}} = \frac{M \times C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{d \times \mu_e \times \%m}$$

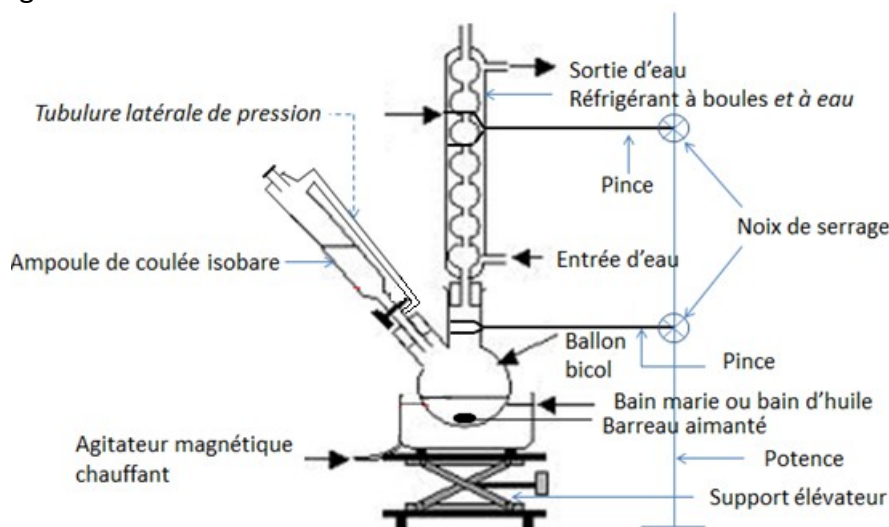


Fiche n°4: L'utilisation du montage à reflux en synthèse organique

L'essentiel :

Le montage à reflux est utilisé pour réaliser la synthèse accélérée par chauffage doux de produits organiques à volume et température du milieu réactionnel constants.

Schéma du montage :



Rôle des différents éléments du montage :

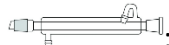
- La circulation d'eau froide dans le réfrigérant à eau permet aux vapeurs formées de se liquéfier au contact des parois froides : il n'y a pas de vapeurs nocives qui s'échappent du montage et il n'y a pas de pertes du mélange réactionnel par évaporation.
- Le support élévateur permet d'éloigner la source de chaleur rapidement sans déplacer le montage à reflux. Il doit donc toujours être placé en position haute.
- L'ampoule de coulée permet l'ajout progressif d'un liquide dans le milieu réactionnel. Le rôle de la tubulure latérale est de permettre au liquide de couler tout en laissant le bouchon sur l'ampoule, car l'intérieur de l'ampoule est relié à l'atmosphère extérieure via cette dérivation tubulaire (ampoule de coulée isobare).
- La pierre ponce permet de réguler l'ébullition en créant des petites bulles dans le mélange (son utilisation n'est pas nécessaire si le ballon contient un barreau aimanté mis en rotation par un agitateur magnétique placé sous lui).

Réalisation du montage :

- Fixer EN PREMIER la pince qui maintient le ballon ; la serrer fortement au niveau de son col et bien régler sa hauteur sur la potence pour permettre de placer sous le ballon, en position intermédiaire, le support élévateur sur lequel repose le corps de chauffe.
- Poser ensuite les autres éléments du montage sur le ballon ; ne pas serrer la pince du réfrigérant, qui ne sert qu'à assurer la verticalité du montage.

Pour aller plus loin :

- Le bain-marie ou le bain d'huile peuvent être remplacés par un chauffe-ballon électrique. Certains chauffe-ballons ne permettent pas une agitation magnétique du milieu réactionnel contenu dans le ballon : on ajoute alors dans le ballon réactionnel deux ou trois grains de pierre ponce, particules de solide à la surface irrégulière renfermant dans des pores des bulles d'air qui, chassées par le liquide du ballon, permettent de réguler l'ébullition de celui-ci.

- Le réfrigérant à eau peut être à boules  ou droit  : le réfrigérant à boules est plus efficace que le réfrigérant droit (plus grande surface de contact entre verre froid et vapeurs, donc meilleurs échanges thermiques).
- La verrerie est rodée (graissage nécessaire) ou vissée.

Questions :

1. Faire un schéma légendé du montage à reflux.

Cf. TP Séparation d'un mélange (montage utilisé entre autres pour la recristallisation). Les éléments essentiels : ballon, bain-marie, agitateur magnétique chauffant, barreau aimanté, réfrigérant à boules et à eau, entrée et sortie d'eau, support élévateur, thermomètre (dans un col du ballon), potence, pince(s) et noix de serrage.

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

Ces particules de solide à la surface irrégulière renferment dans des pores des bulles d'air qui, chassées par le liquide du ballon, permettent de réguler l'ébullition de celui-ci.

3. Pourquoi faut-il un support élévateur ? Doit-il être réglé en position haute ou en position basse ?

L'élévateur permet d'éloigner la source de chaleur rapidement sans déplacer le montage à reflux. Il doit donc toujours être placé en position haute.

4. Représenter et comparer réfrigérant à boules et réfrigérant droit ? Quel est le rôle du réfrigérant ? Préciser le sens de circulation de l'eau dans celui-ci.

Dessins + le réfrigérant à boules est plus efficace que le réfrigérant droit (plus grande surface de contact entre verre froid et vapeurs, donc meilleurs échanges thermiques). Le réfrigérant à boule permet de condenser efficacement les vapeurs. L'arrivée d'eau se fait par le bas du réfrigérant, la sortie par le haut.

5. Pourquoi choisir un ballon monocol ? un bicol ? un tricol ?

Monocol : pour simple montage à reflux. Bicol : si ajout d'espèces chimiques en cours de réaction ou contrôle de température. Tricol : ajout progressif de réactif et contrôle de température.

6. Qu'appelle-t-on ampoule de coulée ? Quel est le rôle de la tubulure latérale ?

*Une ampoule de coulée permet l'ajout **progressif** d'un liquide (souvent pour contrôler la thermicité) dans le milieu réactionnel. Le rôle de la tubulure latérale est de permettre au liquide de couler tout en laissant le bouchon sur l'ampoule. En effet, l'intérieur de l'ampoule est relié à l'atmosphère extérieure via cette dérivation tubulaire. On parle d'ampoule de coulée isobare (= à la même pression).*

7. Pour quelle raison doit-on parfois procéder à un ajout **lent** de réactif ?

Car la réaction peut être fortement exothermique ou lorsque la réaction doit être réalisée à faible concentration en réactif (réactions parasites)

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

Raison thermodynamique : si le rendement augmente avec T (réaction endothermique).

Raison cinétique : accélérer la réaction.

9. Pourquoi chauffer << à reflux >> ?

Conserver un volume constant pour le milieu réactionnel (éviter les pertes par évaporation) et maintenir une température constante, la pression étant fixe et égale à la pression atmosphérique puisque le réfrigérant est ouvert à l'air libre.

10. Dans quel(s) but(s) refroidit-on souvent le ballon du montage à reflux une fois la synthèse terminée ?

Plusieurs raisons possibles :

- pour diminuer la solubilité d'un solide dans le solvant*
- pour recondenser les vapeurs de solvants qui pourraient s'échapper (toxique ou inflammable).*
- pour éviter les brûlures lors de la manipulation du ballon par la suite.*
- simplement pour pouvoir enchaîner les opérations de traitement du brut réactionnel à froid (impossible d'ajouter un solvant d'extraction tel l'éther si la solution est encore à 50°C).*



Fiche n°5: L'utilisation d'une ampoule à décanter



1) POUR EFFECTUER DES DÉCANTATIONS

L'essentiel :

Définition : La décantation est le procédé permettant la séparation de deux liquides non miscibles, de densité différente ; l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer.

Pour aller plus loin :

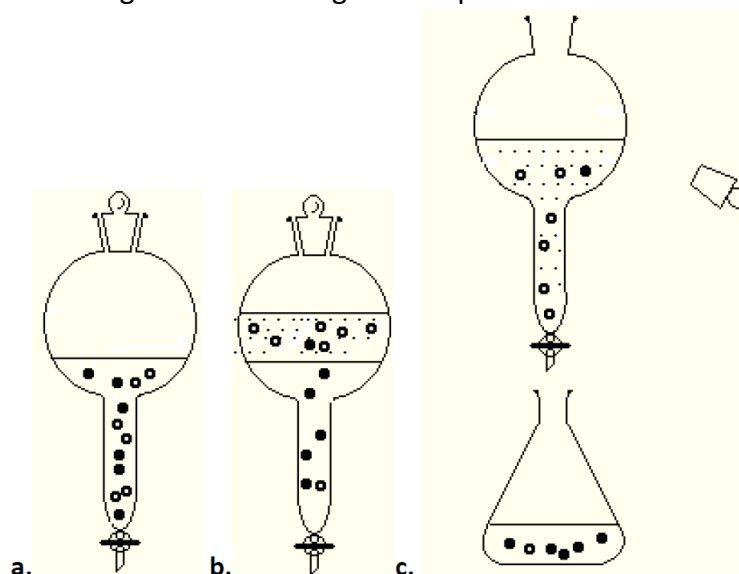
Lorsque la densité de la phase organique est proche de celle de l'eau, l'**addition de chlorure de sodium (NaCl)** augmente la densité de la phase aqueuse. Cette opération permet d'obtenir une meilleure séparation. De plus la présence de sel diminue la solubilité des produits organiques dans l'eau, qui passent ainsi plus facilement dans la phase organique, et augmente le phénomène de tension de surface au contact des deux phases. On parle de **phénomène de relargage**.

2) POUR EFFECTUER DES EXTRACTIONS

L'essentiel :

Définition : L'extraction d'une phase aqueuse par un solvant organique est le procédé qui permet de faire passer le composé d'intérêt de la phase aqueuse vers la phase organique.

Principe opératoire : La solution à extraire est versée dans l'ampoule à décanter. On ajoute alors le solvant d'extraction. L'ampoule est bouchée, maintenue en position renversée par le bouchon rodé et le robinet fermé, et l'ampoule est vigoureusement agitée. On procède à un nouveau dégazage...



- a. La solution aqueuse contient un mélange de molécules organiques (sphères noires et blanches).
- b. Le solvant d'extraction (zone en pointillé) est ajouté et agité vigoureusement avec la solution aqueuse.
- c. Séparation, après un temps (plus ou moins long) de décantation.

Les deux phases sont alors séparées en vue de l'extraction suivante. Ainsi, à chaque extraction, une partie des molécules organiques solubilisées en phase aqueuse rejoignent la phase organique. Au bout de trois ou quatre extractions généralement, on a alors réuni au sein d'une phase organique la totalité des molécules organiques.

Précautions expérimentales : toujours placer un bécher sous l'ampoule à décanter quand son robinet est fermé ; penser à déboucher l'ampoule pour permettre la décantation ; séparer les phases avant de rajouter un nouveau volume de solvant d'extraction dans l'ampoule.

Pour aller plus loin :

- Le volume total du solvant organique utilisé est en général égal à celui de la phase aqueuse extraite.
- La réalisation de n extractions avec V_{tot}/n volume de solvant d'extraction est plus efficace qu'une seule extraction avec un volume d'extraction égal à V_{tot} .

3) POUR EFFECTUER LE LAVAGE D'UNE PHASE ORGANIQUE

L'essentiel :

Définition : le lavage d'une phase organique à l'eau consiste, dans une ampoule à décanter, à extraire ses impuretés à l'aide d'une solution aqueuse : les lavages à l'eau éliminent de la phase organique les impuretés solubles dans l'eau, tels que les sels et les composés organiques polaires, de faible masse molaire.

Pour aller plus loin :

- Ordre des étapes à réaliser : 1) extraction 2) lavages de la phase aqueuse 3) relargage (ajout de NaCl(s) jusqu'à saturation pour augmenter notamment sa densité et la tension de surface à l'interface phase aqueuse – phase organique ; la séparation des phases par décantation est ainsi facilitée et une partie de l'eau présente dans la phase organique est éliminée (pré-séchage de la phase organique)).
- Les impuretés peuvent ainsi être éliminées par des lavages avec une solution d'un réactif chimique sélectif, tel qu'une solution basique (exemple : $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$) pour éliminer un acide.
- L'identification des phases aqueuse et organique se fait par ajout d'une goutte d'eau distillée dans l'ampoule : elle rejoint la phase aqueuse.
- En cas d'émulsion dans l'ampoule à décanter, une pointe de spatule de NaCl(s) peut être rajoutée pour la casser ; faire tourner le tube de l'ampoule à décanter entre ses mains. On peut aussi tenter de casser l'émulsion avec une tige en verre.

Questions :

1. Quel est le principe de l'extraction liquide – liquide ?

L'extraction liquide - liquide consiste, à l'aide d'un solvant d'extraction (liquide) à extraire un composé présent dans une autre phase liquide.

2. Quelle est l'utilité des étapes de traitement qui suivent la synthèse d'un produit ?

Séparer le produit des réactifs en excès, des sous-produits, de l'éventuel catalyseur, du solvant...

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

Il faut regarder les liaisons intermoléculaires établies entre l'eau et le composé. On pourra retenir rapidement que les ions, alcools et amines à courtes chaînes sont solubles dans l'eau (il y a formation de liaison H pour alcools et amines) et les autres molécules organiques dans les solvants organiques (polarité du solvant choisie d'autant plus grande que celle de la molécule à solubiliser est grande).

4. Représenter une ampoule à décanter. Lors de la décantation, l'ampoule est-elle remplie en totalité ? est-elle ouverte ou fermée ?

L'ampoule à décanter doit être remplie au plus au 2/3 du volume de sa partie ronde pour limiter les risques engendrés par les surpressions. L'ampoule doit être ouverte lors de la décantation.

5. En général, comment sont disposées les phases dans l'ampoule à décanter ? Comment peut-on le vérifier expérimentalement ?

La phase aqueuse a en général une densité plus élevée que la phase organique, elle constitue donc la phase supérieure dans l'ampoule à décanter (sauf pour certains solvants avec atomes lourds, tels que les solvants chlorés).

Il y a cependant de nombreux contre exemples, pour en être sûr :

- *regarder les densités dans les tables.*
- *le vérifier expérimentalement en comparant les volumes des quantités introduites (si on met 100 mL d'eau pour 10 mL d'éther, il est alors évident que la phase aqueuse est la plus volumineuse).*
- *en cas de doute (densités voisines et volumes voisins), séparer les phases par décantation et noter phase supérieure et phase inférieure sur le verre des erlenmeyers les contenant, ajouter un peu d'eau dans l'une des phases : s'il apparaît 2 phases, c'est la phase organique. Si les phases sont limpides, on peut verser directement une goutte d'eau dans l'ampoule à décanter et suivre son chemin.*

Remarque : *Une astuce pour accélérer une décantation récalcitrante : faire tourner le tube fin de l'ampoule alternativement dans un sens puis dans l'autre avec ses mains.*

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

En agitant l'ampoule à décanter on augmente la surface de contact entre les deux phases liquides et on augmente donc la vitesse de transfert d'espèces d'une phase à l'autre (raisons cinétiques).

Il faut dégazer de temps en temps car du solvant organique s'évapore, ce qui provoque une surpression dans l'ampoule à décanter.

7. Proposer une justification à l'affirmation suivante : « il est préférable de perdre, dans le pire des cas, une goutte de phase organique dans la phase aqueuse plutôt que de laisser une goutte d'eau dans la phase organique à l'issue de l'étape de décantation ».

Pour éviter une présence d'eau qui complique le séchage de la phase organique (plus de desséchant à introduire donc perte supplémentaire de produit, adsorbé ou ayant réagi avec le solide).

8. Dans quel but lave-t-on la phase organique à l'eau ? Pourquoi est-il préférable de laver la phase avec trois fois 10 mL d'eau (par exemple) plutôt qu'avec une seule fois 30 mL d'eau ?

Lavages : utilisation d'eau distillée ou d'une solution aqueuse pour éliminer les impuretés ioniques présentes dans une phase organique (purification de la phase organique). Trois lavages à 10 mL sont plus efficaces qu'un seul lavage avec 30 mL (prouvé par le calcul qui utilise les coefficients de partage entre phases).

9. Qu'est-ce que le relargage ?

Cette technique consiste à introduire du sel dans la phase aqueuse ; les molécules d'eau quittent le composé moléculaire organique pour entourer les ions Na^+ et Cl^- . Le composé organique est alors beaucoup moins soluble en phase aqueuse : il est « relargué » dans la phase organique, d'où l'amélioration du rendement d'extraction.

10. Pourquoi introduit-on parfois une solution de NaCl saturée dans l'ampoule à décanter ?

En utilisant une solution saturée de chlorure de sodium, on diminue la solubilité des espèces chimiques organiques dans l'eau qui est mobilisée pour solvater les ions ajoutés (on évite de perdre du produit en phase aqueuse). On peut donc effectuer un lavage et un pré-séchage de la phase organique (l'eau salée déshydrate) sans dissoudre les composés organiques.

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

Extraction de la phase aqueuse : utilisation d'un solvant organique pour extraire une molécule organique d'une solution aqueuse.

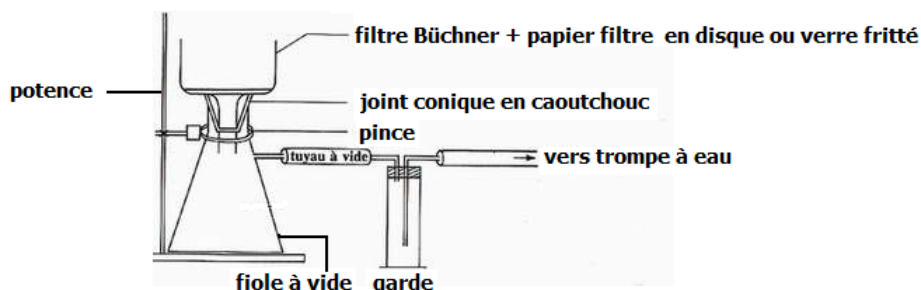


Fiche n°6: La filtration sous pression réduite

L'essentiel :

Définition : Le mode de filtration sous pression réduite utilise la dépression créée par une trompe à vide sous le filtre, pour accélérer la séparation de la phase liquide. Ce montage dispose d'une fiole à vide, d'une trompe à eau pour créer la dépression, et d'une garde (facultative), située entre la fiole et la trompe à eau, pour empêcher les retours d'eau vers la fiole à vide.

Schéma du montage :



Il est INDISPENSABLE de FIXER la fiole à vide sur la paillasse!

Étapes d'un lavage :

- Couper le vide et introduire le solvant de lavage dans le filtre.
- Triturer le solide dans le solvant de lavage.
- Remettre le vide et laisser sécher le solide sur le filtre.

Pour aller plus loin :

Deux types de filtres sont utilisés :

- **le filtre BÜCHNER** : il s'agit d'un entonnoir (en porcelaine) présentant de gros trous. Il doit être recouvert d'un filtre circulaire en papier.
- **le verre fritté** : de même forme que le filtre BÜCHNER, le verre fritté est un entonnoir en verre qui contient une partie poreuse.

Questions :

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

Pour diminuer la solubilité du solide dans le solvant de lavage.

2. Quel est l'avantage d'une filtration sous pression réduite ? *Pour des raisons de rapidité et d'efficacité.*

3. Pourquoi doit-on rincer le récipient contenant la suspension à filtrer ? Pourquoi lave-t-on le solide ? Pourquoi le solide doit-il être fragmenté au cours de l'opération ? Pourquoi le liquide de rinçage doit-il généralement être glacé ?

On rince le récipient pour collecter le produit qui y serait resté. On lave le solide pour éliminer les traces d'impuretés qu'il contient, issues du liquide dans lequel il était initialement présent. Le solide est fragmenté en grains pour faciliter son lavage, son séchage sera par la suite favorisé par passage de l'air entre grains. Le liquide de rinçage doit être glacé pour diminuer la solubilité du produit dans celui-ci.

4. Pourquoi faut-il « casser le vide » avant le rinçage du solide ? Pourquoi préfère-t-on débrancher le tuyau plutôt que de fermer le robinet d'eau pour « casser le vide » ?

On casse le vide pour que le liquide de rinçage ait le temps de dissoudre toutes les impuretés solubles. On préfère débrancher le tuyau car en éteignant le robinet, on peut avoir des retours d'eau dans le filtrat, cela peut être gênant en particulier si c'est le filtrat qui contient le produit de la réaction.

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

Pour mieux le sécher (dans un temps bref).



Fiche n°7: L'utilisation de sels anhydres pour éliminer des traces d'eau d'une phase organique liquide

L'essentiel :

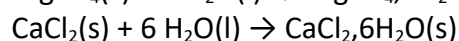
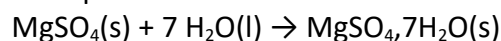
Pour sécher une phase organique, on utilise des sels anhydres (en général $\text{MgSO}_{4(s)}$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$) qui forment avec l'eau des hydrates stables.

Mode opératoire : On agite (doucement) quelques instants la solution à sécher placée dans un erlenmeyer avec environ 5% de son volume en agent desséchant. Il faut en rajouter jusqu'à ce qu'une partie de l'agent desséchant reste sous forme de suspension fine (seul l'hydrate prend en masse et se dépose au fond du bécher). Le solide est ensuite séparé par filtration sur papier filtre plissé placé sur un entonnoir. Il est rincé avec du solvant, lui-même enlevé par la suite par passage du mélange à l'évaporateur rotatif.

Pour aller plus loin :

- On utilise principalement : du sulfate de magnésium solide $\text{MgSO}_{4(s)}$ anhydre, qui est le plus efficace ; du sulfate de sodium solide $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ anhydre, qui agit plus lentement, ou du chlorure de calcium solide $\text{CaCl}_{2(s)}$ anhydre, pour les hydrocarbures et les dérivés halogénés, mais à éviter pour les alcools (y compris les phénols), les amines, les amides et les esters avec lesquels il peut former des complexes.
- Il est nécessaire de refermer le récipient contenant les sels anhydres, très hygroscopiques, juste après le prélèvement de la quantité désirée, ainsi que l'erlenmeyer dans lequel ils sont introduits pour sécher la phase organique qu'il contient.

Exemples :



Questions :

1. Indiquer le rôle du sulfate de magnésium anhydre introduit dans la phase organique. Que se forme-t-il ? Par quel autre composé peut-il être substitué ?

Le but du sulfate de magnésium anhydre est d'enlever toute trace d'eau dans la phase organique. Il se forme un sel hydraté : $\text{MgSO}_4, n\text{H}_2\text{O}$ (au maximum $n = 7$). On peut utiliser aussi du sulfate de sodium anhydre (moins efficace mais aussi moins cher) ou du chlorure de calcium ...

2. Expliquer pourquoi il n'est plus nécessaire d'ajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique quand celui-ci reste en partie sous forme de poudre fine au fond de l'erlenmeyer.

Parce que le solide fin est du sulfate de magnésium anhydre : il n'y a donc plus d'eau dans la phase organique susceptible de s'agglomérer avec le sulfate de magnésium solide : la phase organique est sèche.

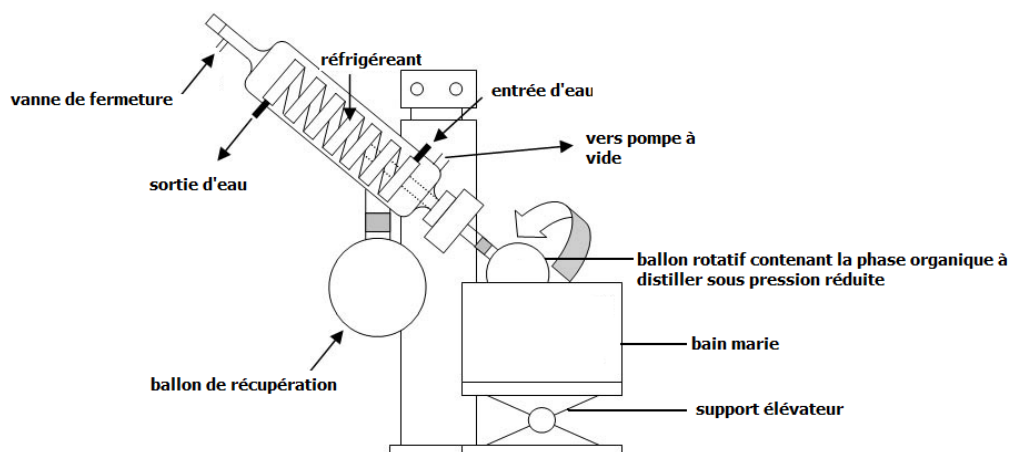


Fiche n°8: L'utilisation de l'évaporateur rotatif pour évaporer le solvant organique

L'essentiel :

L'évaporateur rotatif permet de réaliser une distillation rapide d'un liquide ayant une température d'ébullition pas trop élevée.

On l'utilise généralement pour évaporer le solvant de la phase organique extraite du brut réactionnel, après son traitement et avant sa purification.



Principe : Le principe d'un évaporateur rotatif est basé sur la distillation sous vide (partiel). La solution est mise en rotation pour augmenter la surface d'évaporation puis la pression est diminuée grâce généralement à une pompe à eau. La vitesse de rotation et le vide créés permettent l'évaporation à des températures inférieures aux températures d'évaporation des solutions à évaporer.

Pour aller plus loin :

Plusieurs types de pompe à vide peuvent être utilisés :

- des pompes à vide électriques (les plus coûteuses), qui permettent d'abaisser la pression à zéro,
- la trompe à eau, qui permet un abaissement de pression limité (pression minimale atteinte de l'ordre de 18 mmHg).

Questions :

1. Quel appareil utilise-t-on pour éliminer le solvant en fin de synthèse ? Quel est son principe de fonctionnement ?

L'évaporateur rotatif. Son principe de fonctionnement est celui de la distillation simple sous vide.



Fiche n°9: L'utilisation de l'étuve pour éliminer les dernières traces de solvant dans le produit organique solide

L'essentiel :

En augmentant la température du milieu on augmente la pression de vapeur saturante du solvant ; cela entraîne une évaporation plus rapide du solvant. La température de l'étuve doit être réglée de manière à ce que le séchage soit le plus rapide possible, tout en préservant la qualité du composé cristallisé (éviter qu'il fonde donc se placer quelques dizaines de degrés au-dessous de sa température de fusion).

Pour aller plus loin :

- Il est nécessaire de sécher le produit organique avant d'effectuer le calcul du rendement réactionnel (souvent supérieur à 100% quand il reste des traces de solvant !) et de mesurer son point de fusion.

Pour vérifier que le produit organique est sec, on vérifie que la masse du produit ne diminue pas au cours du temps (sinon, c'est qu'il n'est pas sec et que du solvant s'évapore).

- Il est possible de sécher le produit organique solide à l'air libre. C'est une méthode simple mais lente. Le composé cristallisé obtenu après filtration et essorage peut aussi être pressé entre deux couches de papier filtre avant d'être passé à l'étude.

Questions :

1. Dans quel but place-t-on le solide à l'étuve ? Que dire de la température maximale à laquelle doit être portée l'étuve ?

Pour enlever, par évaporation, toute trace du solvant. La température doit être nettement inférieure à la température de fusion de notre produit ($T_{fus} - 20^{\circ}\text{C}$).



Fiche n°10: La mesure du point de fusion d'un solide au banc Köfler

L'essentiel :

Un solide est caractérisé par la valeur de sa température de fusion sous pression donnée.

La **présence d'impuretés** a pour effet dans la plupart des cas d'**abaisser la température de fusion**. La détermination du point de fusion permet donc de contrôler la qualité du produit obtenu expérimentalement, en comparant son point de fusion à celui d'un échantillon du produit pur.

Pour mesurer la température de fusion sous pression atmosphérique d'un composé organique solide, on utilise un **banc à gradient de température** : le **banc KÖFLER**. Cet appareil est constitué d'une plaque métallique chauffée de manière à produire un gradient de température. Quelques cristaux d'échantillon sont déposés sur la plaque et déplacés vers les températures plus élevées. En arrivant à la température de fusion, une séparation apparaît avec d'un côté quelques gouttes de liquide et de l'autre un peu de solide non fondu.



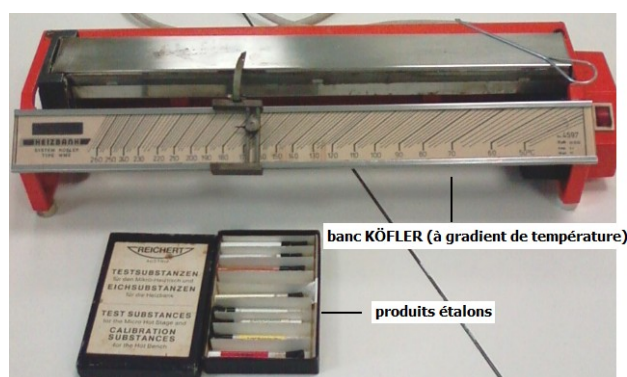
ATTENTION !!! L'appareil doit être **préalablement étalonné** en utilisant un échantillon de référence de température de fusion sous pression atmosphérique connue de manière précise et la plus proche de celle de l'échantillon étudié.

L'incertitude commise sur la mesure du point de fusion est de $\pm 2^\circ\text{C}$.

Pour aller plus loin :

- La mesure d'une température de fusion du produit expérimental plus haute que celle du produit pur peut être expliquée par un mauvais étalonnage du banc Köfler ou par une perturbation du gradient de température à cause d'une précédente mesure ou d'un précédent nettoyage, mais pas par la présence d'impuretés dans le produit car celle-ci contribue à abaisser son point de fusion.
- Il est déconseillé de nettoyer le banc Köfler avec un morceau de coton imbibé d'éthanol liquide mais recommandé de le faire avec un morceau de coton sec, pour ne pas perturber l'équilibre thermique du banc avec l'alcool liquide froid.
- Toucher le moins possible le banc (pas de gants) !

Photographie du banc Köfler:



Questions :

1. Citer une technique de caractérisation d'un composé organique solide.

Sa température de fusion mesurée au banc Köfler.

2. Décrire le fonctionnement du banc Köfler. Quelle est la précision de cet appareil ?

Banc Köfler : barre métallique chauffée à l'une de ses extrémités ; elle sert à mesurer les points de fusions des solides, sur une échelle graduée tous les 2°C .

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

La présence d'impuretés abaisse toujours la température de fusion d'un solide.

4. Que penser d'une température mesurée au banc Köfler de valeur plus élevée que la valeur théorique de la température de fusion du produit ?

L'étalonnage du banc Köfler est à refaire.

5. Citer quatre des précautions à prendre lors de la manipulation du banc Köfler.

Au choix :

- *allumer le banc Köfler au moins 1 heure avant de l'utiliser pour que l'équilibre du gradient thermique soit atteint ;*
- *toujours déposer une petite quantité de solide sur le banc Köfler, au milieu de la largeur, et la pousser en biais ;*
- *penser à étalonner le banc Köfler avant de prendre la mesure de la température de fusion du solide à analyser ;*
- *ne pas respirer les vapeurs ;*
- *ne pas utiliser le banc Köfler avec des gants ;*
- *nettoyer le banc Köfler à l'éthanol qu'une fois que tous les binômes sont passés pour ne pas perturber l'équilibre du banc (sinon utiliser un coton sec) ;*
- *nettoyer le banc en poussant le solide non fondu vers soi (pas vers les températures froides pour ne pas rayer le banc, pas vers les températures chaudes pour ne pas respirer les vapeurs, pas vers le mur du fond pour ne pas passer son poignet et sa manche au-dessus du banc chaud).*



Fiche n°11: La mesure de l'indice de réfraction d'un liquide au réfractomètre d'Abbe

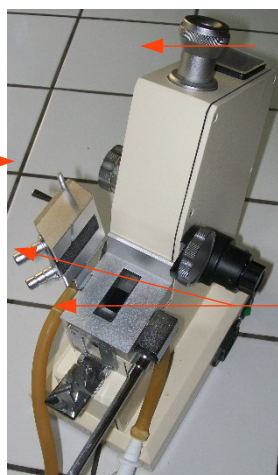
L'essentiel :

Pour réaliser la mesure d'un indice de réfraction d'un liquide au réfractomètre d'ABBE, on dispose quelques gouttes d'échantillon entre les deux faces des prismes du réfractomètre. Puis, on règle l'appareil de manière à optimiser le contraste entre zones claire et éclairée visible à travers l'oculaire et amener la limite entre elles au centre du réticule ; on lit alors la valeur de l'indice de réfraction du liquide. **Il est essentiel de relever la valeur de la température à laquelle la mesure de l'indice de réfraction du liquide étudié a été réalisée, car celle-ci en dépend.**

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.

Photographie légendée du réfractomètre d'ABBE :

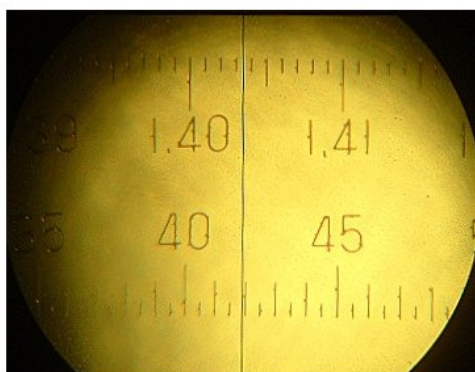
molette de
réglage



Photographies de l'image observée à travers l'oculaire du réfractomètre d'ABBE après réglage et de la fenêtre de lecture de l'indice de réfraction :



position des zones sombres et éclairées
après réglage



exemple de lecture de l'indice de réfraction
1,4035

Pour aller plus loin :

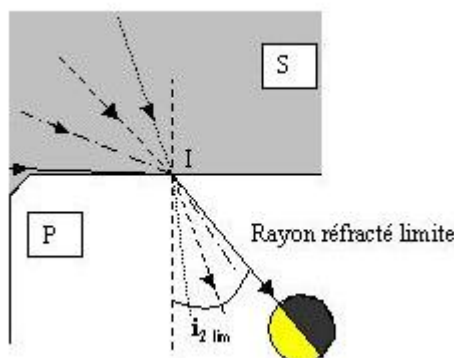
- Deux échelles sont visibles sur la fenêtre de lecture de certains réfractomètres (cf. photographie ci-dessus) : l'échelle supérieure indique la valeur de l'indice de réfraction (toujours de l'ordre de 1) et l'échelle inférieure, graduée de 0 à 85, donne en pourcentage, la teneur en matières sèches des jus sucrés.
- Afin de ramener la valeur de l'indice de réfraction mesuré pour un liquide à une température T, en degré Celsius, à la valeur référencée à 20°C, on peut utiliser une relation affine valable pour de faibles écarts de température :

$$n^{20} = n^{\theta} + 0,00045 * (\theta - 20)$$

où T est la température exprimée en degré Celsius.

- Les réfractomètres les plus largement répandus mesurent l'angle de réfraction i_2 d'un rayon lumineux qui est relié à l'angle d'incidence i_1 selon les lois de Snell - Descartes. Le dioptré considéré ici est l'interface formée par la substance S dont on veut déterminer son indice de réfraction n_s et le prisme P, sur lequel on la dépose : celui-ci a un indice de réfraction plus élevé, qui est noté n_p et est généralement de l'ordre de 1,7.

Le problème d'obtenir exactement i_2 et i_1 s'avère considérablement simplifié en prenant un angle d'incidence i_1 égal à 90° (incidence rasante) :



Frontière limite à l'intérieur du prisme du fait de la réfraction

Sous une incidence rasante, il y a donc un rayon réfracté limite tel que $i_{2 \text{ lim}} = \arcsin(n_s / n_p)$ qui s'avère particulièrement facile à observer, car plus aucun rayon n'est réfracté dans le prisme P pour des angles plus grands que $i_{2 \text{ lim}}$.

Questions :

1. Donner le nom de l'appareil de mesure de l'indice de réfraction ?

Le réfractomètre d'ABBE.

2. De quoi dépend l'indice de réfraction du liquide ? Quelle précaution faut-il donc prendre pour tirer des conclusions de la mesure de l'indice de réfraction effectuée ?

L'indice dépend de la température. Il faut connaître sa valeur lors de la mesure pour déterminer la valeur de l'indice à 20°C (en appliquant la relation $n^{20} = n^t + 0,00045(t-20)$ (donnée)) et conclure quant à la pureté du produit analysé en la comparant à la valeur obtenue à partir de la valeur tabulée dans le Handbook.



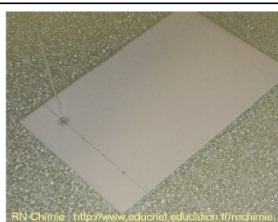
Fiche n°12: La réalisation d'une chromatographie sur couche mince (CCM) d'un solide ou d'un liquide

L'essentiel :

La chromatographie sur couche mince (CCM) est une **technique courante d'analyse et de séparation des composés organiques d'un mélange**. Elle est basée sur la différence d'affinités (au sens d'interactions intermoléculaires) d'un constituant d'un mélange entre une phase solide (silice le plus souvent, mais aussi alumine ou cellulose) et une phase liquide qui constitue l'éluant. La CCM appartient à la famille des chromatographies dites d'adsorption.

Mode opératoire :

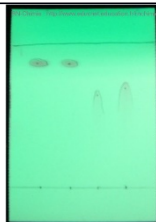
- 1) Préparation de la cuve :
 - Verser l'éluant sur une hauteur de 5 à 10 mm environ dans la cuve puis la fermer.
 - Attendre la saturation de la cuve en vapeur d'éluant : la cuve doit rester fermée environ 15 minutes (durée variable selon la température de la pièce).
- 2) Préparation de l'échantillon :
 - L'échantillon déposé doit être une solution : idéalement il faut dissoudre l'échantillon à analyser dans l'éluant choisi - une pointe de spatule (si c'est un solide), une goutte (si c'est un liquide) dans une vingtaine de gouttes de solvant (solution de 2 à 5%).
- 3) Préparation de la plaque :
 - Tracer une ligne de dépôt, à environ 10 mm du bord inférieur.
 - Déposer les échantillons à l'aide d'un capillaire, en gardant une distance d'au moins 7 mm entre chaque dépôt. Ne pas faire de dépôts à moins de 5 mm du bord. Le diamètre des taches obtenues doit être le plus petit possible et ne pas excéder 3 mm. Il est conseillé de vérifier la qualité du dépôt (taille des taches) avant de réaliser l'élution, ce qui peut parfois se faire en plaçant la plaque sous la lampe U.V. juste après avoir réalisé le dépôt.
- 4) Elution :
 - Placer la plaque dans la cuve en ouvrant et fermant celle-ci le plus rapidement possible, ET **NE PLUS LA BOUGER**.
 - Laisser diffuser l'éluant le long de la plaque jusqu'à environ 1,00 cm du haut de la plaque.
 - Sortir la plaque et repérer immédiatement le niveau maximum atteint par l'éluant, en traçant au crayon la ligne de front de l'éluant. Laisser sécher la plaque sur la paillasse.
- 5) **Révélation de la plaque :**
 - La révélation peut être effectuée à l'aide de réactifs chimiques spécifiques ou à l'aide d'une lampe U.V. (port de lunettes de protection recommandé).
 - Procéder au calcul des **rapports frontaux (R_f)**, définis pour chaque tache comme le **rapport de la distance parcourue par un dépôt sur la distance parcourue par l'éluant, depuis la ligne de base**. Les R_f sont reproductibles avec une tolérance de $\pm 5\%$. Ils dépendent fortement de la température.



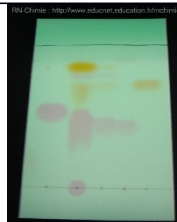
Dépôt de l'échantillon



Elution

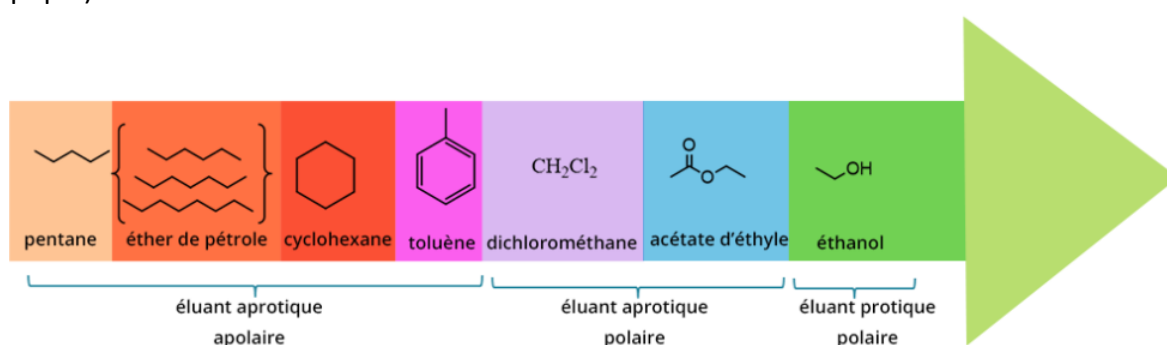


Révélation sous UV (254 nm)

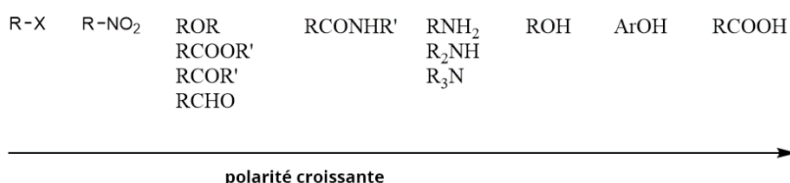


Pour aller plus loin :

- Il est conseillé de manipuler sous hotte aspirante.
- Pour faciliter la saturation de la cuve en vapeur d'éluant, on pourra éventuellement placer un papier filtre imbibé d'éluant dans la cuve le long de la paroi. IL NE DOIT PAS TOUCHER LA PLAQUE.
- Il peut être nécessaire de concentrer le produit déposé sur la plaque avant élution en superposant des dépôts ; il faudra cependant s'assurer que le dépôt soit sec avant d'en réaliser un autre par-dessus.
- Les dépôts ne doivent pas « tremper » dans l'éluant : le niveau de l'éluant doit être situé juste au-dessous de la ligne des dépôts (il doit y avoir suffisamment d'éluant liquide, sinon l'élution peut s'avérer laborieuse).
- Polarité des phases :
 - **POLARITÉ DE L'ÉLUANT** : Elle influe fortement sur son pouvoir éluant, à savoir sa capacité à entraîner des composés polaires. Il existe un classement des solvants selon leur polarité (série éluotropique) :



- **POLARITÉ DE LA PHASE STATIONNAIRE** : En CCM, la **phase stationnaire** est usuellement constituée de silice (pour les composés organiques), éventuellement d'alumine ou sinon de cellulose (pour les composés très polaires). Elle est **plus polaire que la phase mobile** (chromatographie d'adsorption à phase normale). Elle est aussi protique.
- **POLARITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES À ANALYSER** : Il est possible de classer les principales fonctions chimiques selon leur polarité :



Polarité des principaux groupements fonctionnels

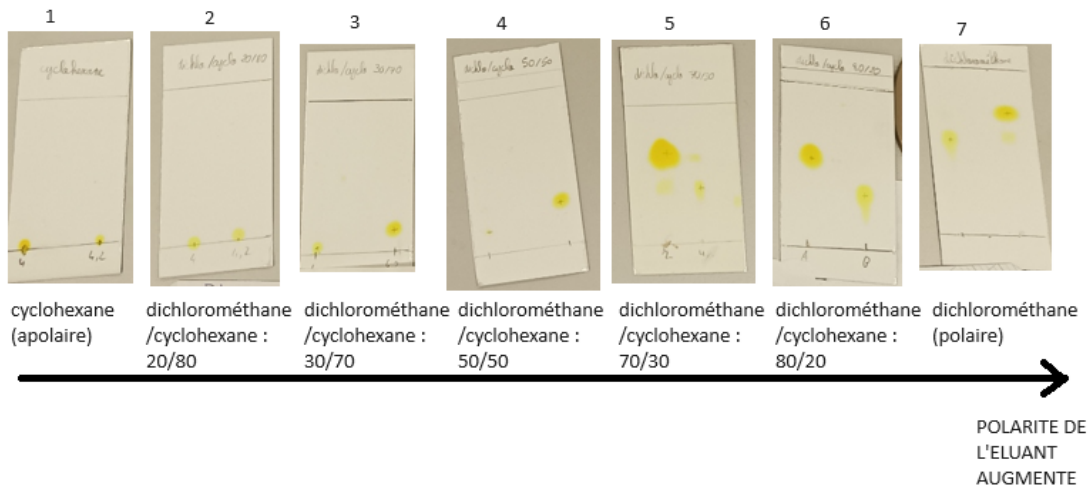
Conséquences : ordre relatif de migration des composés organiques :

En chromatographie d'adsorption dite à phase normale, la phase stationnaire est plus polaire que la phase mobile. Ainsi les solutés peu polaires sont alors peu adsorbés alors que les solutés polaires sont fortement adsorbés. Par conséquent, les composés peu polaires (comme les alcanes, le benzène etc.) vont alors migrer plus rapidement que les composés polaires : leur rapport frontal sera plus important. Et plus un composé est polaire, plus il sera proche de la ligne de dépôt.

Choix de l'éluant : il est crucial car il permet d'ajuster finement les vitesses différentielles de migration des composés. On peut pour cela utiliser des mélanges de solvants.

Dépôt de gauche : "4" : 4-nitroaniline

Dépôt de droite : "4,2" : 2-méthyl-4-nitroaniline (sauf pour les plaques CCM n°5 et 6 où la place des dépôts "4" et "4,2" ont été inversées.)



- Au sujet des techniques de révélation de la plaque :
 - Révélation aux U.V. : dans ce cas-là, les plaques utilisées contiennent un agent qui fluoresce sous la lumière U.V. Si un composé déposé sur la plaque absorbe aussi la lumière U.V., alors l'agent fluorescent se trouvant au même endroit que ce composé ne reçoit plus suffisamment de rayonnement U.V. pour fluorescer. Il apparaît donc, en ce lieu, une tache sombre. Comme c'est non destructif, on peut observer la qualité des dépôts avant élution.
 - Révélation à l'aide de réactifs chimiques spécifiques (acide phosphomolybdique, diiode, ninhydrine, permanganate de potassium, etc.) :
 - Révélation à l'acide phosphomolybdique : après élution, immerger la plaque dans un bécher contenant une solution éthanolique d'acide phosphomolybdique. Puis l'en retirer aussitôt, l'égoutter et nettoyer ses bords à l'aide d'un papier absorbant. Enfin, révéler la plaque en la chauffant progressivement sur une plaque chauffante à 150°C.
 - Révélation au diiode : Beaucoup de composés organiques forment des taches jaune-marron en présence de diiode. Dans un flacon, placer la plaque et quelques cristaux d'iodes, puis boucher. Les taches apparaissent.
- CCM à deux dimensions

Cette technique est souvent utilisée dans le cas de l'hydrolyse d'une protéine. Le mélange à séparer contient un grand nombre de composés que l'on veut séparer. Ici, une seule tache doit révéler le maximum d'information.

Dans un angle de la plaque, on réalise la tache. On laisse éluer dans un premier éluant. On tourne la plaque de 90° et on l'élue dans un deuxième éluant. On obtient alors une cartographie de la protéine.

Questions :

1. A quelle famille de chromatographie appartient la CCM ?
Chromatographie d'adsorption.
2. Pourquoi boucher la cuve à CCM durant l'élution de la plaque ?
Pour garder une atmosphère saturée en éluant dans la cuve et éviter que de l'éluant ne s'évapore de la plaque, ce qui fausserait les rapports frontaux et pourrait faire échouer l'analyse chromatographique.
3. Définir à l'aide d'un schéma le rapport frontal.
4. Citer deux méthodes de révélation utilisées en CCM.
 - *Si les constituants sont colorés, ils sont directement visibles sur la plaque.*
 - *Pour les espèces incolores :*

- si la plaque est comportée un révélateur UV, sous une lampe UV, toute la plaque apparaît verte sauf là où sont les substances qui apparaissent sous forme de taches sombres (que l'on entoure au crayon à papier) ;
- les composés qui absorbent dans l'UV (dérivés aromatiques et composés conjugués) apparaissent sous forme de taches brillantes sous une lampe à UV ;
- les autres méthodes de révélation sont des méthodes chimiques : on met la plaque en contact avec un réactif plus ou moins spécifique de certaines fonctions, qui donne un produit coloré par réaction chimique avec les substances à révéler (solution de K^+ , MnO_4^-), adsorption de vapeurs de I_2 , acide phosphomolybdique).

5. Comment met-on en évidence la présence du produit désiré dans le produit obtenu ?

La tâche du produit dans l'échantillon analyse et celle de l'échantillon authentique doivent avoir le même rapport frontal.

6. L'éther de pétrole appartient-il à la famille des éthers ? Pourquoi porte-t-il ce nom ? L'éther de pétrole est-il un composé polaire ?

L'éther de pétrole n'appartient pas à la famille des éthers, c'est un mélange d'alcane. Il porte le nom d'éther de pétrole car il a la même température d'ébullition que l'éthoxyéthane. L'éther de pétrole est apolaire.



Fiche n°13 : La purification d'un solide par recristallisation

L'essentiel :

Définition : La recristallisation est une technique de purification d'un solide en chimie organique. Elle repose sur le choix d'un solvant (dit solvant de recristallisation) dans lequel ce produit, lorsqu'il est pur, est soluble à chaud et insoluble à froid.

Cette opération commence par une mise à ébullition du **minimum de solvant** contenant le produit à purifier, le montage utilisé est le montage à reflux (chauffage **sans pertes de matière**). Puis, elle se termine par une filtration à froid du mélange, les impuretés restant en solution.

Mode opératoire :

- Placer le solide dans un ballon (monocol ou bicol équipé d'une ampoule de coulée) et introduire le minimum de solvant de recristallisation nécessaire au chauffage au reflux (recouvrir partiellement le solide avec le solvant de recristallisation).
- Assembler le ballon et le réfrigérant, l'alimenter en eau et porter à ébullition.
- Ajouter soit par le haut du réfrigérant (méthode conseillée pour les solvants peu inflammables ou l'eau) ou par l'ampoule de coulée (méthode conseillée pour les solvants volatils) la plus petite quantité de solvant possible de façon à dissoudre tout le solide à purifier.
- Laisser refroidir à l'air quelques minutes.
- Faire refroidir le ballon dans un bain d'eau puis dans un bain de glace pour faire cristalliser à l'intérieur le produit à purifier.
- Essorer sur Büchner.

Montage : montage à reflux

Pour aller plus loin :

- Une fois dissoutes dans le solvant de recristallisation chaud, les impuretés quelles qu'elles soient ne reprécipitent pas à froid dans celui-ci, car en quantité trop faibles pour que leurs produits de solubilité à la température considérée soient atteints.
- Le choix du solvant de recristallisation est difficile ; il se fait souvent de manière empirique.
- La qualité des cristaux dépend de la vitesse de refroidissement : plus elle est lente, plus les cristaux sont fins, brillants et de forme régulière.
- La mesure du point de fusion des cristaux permet de vérifier l'efficacité de la purification.



Fiche n°14: La purification d'un liquide par distillation

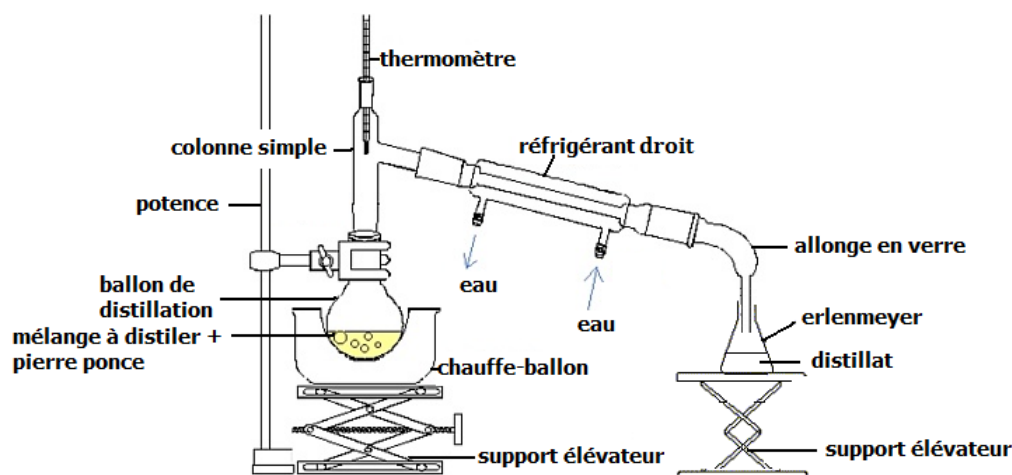
Selon la nature du milieu liquide à purifier, on réalise :

1) CAS D'UNE DISTILLATION SIMPLE

L'essentiel :

On utilise ce type de distillation pour purifier un liquide qui ne contient que quelques impuretés.

Montage :



Les vapeurs émises, à partir du constituant du mélange liquide le plus volatil, sont aussitôt séparées du mélange : elles sont condensées et éliminées de l'appareil, sans retour au ballon de distillation (bouilleur). Il n'y a en fait qu'un seul contact entre le liquide et la vapeur, à la surface du liquide dans le ballon de distillation.

Pour aller plus loin :

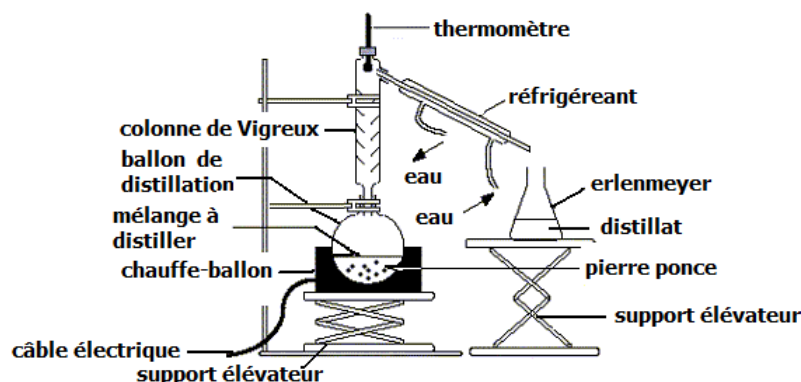
- La température de distillation du composé organique pur est constante sous pression fixée (ici égale à la pression atmosphérique) et permet de le caractériser.
- La nature des impuretés est souvent inconnue.

2) CAS D'UNE DISTILLATION FRACTIONNEE

L'essentiel :

La distillation fractionnée est un procédé de séparation progressive de composés organiques formant un mélange liquide homogène (une seule phase). Son but est de séparer les différents constituants du mélange (deux en pratique), possédant des températures d'ébullition différentes. Pour cela, elle exploite le même principe que la distillation simple mais se différencie par l'utilisation d'une colonne de Vigreux, qui permet une séparation plus fine des constituants du mélange.

Montage :



Mise en œuvre : Dans un premier erlenmeyer, on récupère les têtes de distillation. Lorsque la température devient constante, on change d'erlenmeyer et on récupère la première fraction du distillat tant que la température reste fixe ; dès lors qu'elle augmente et se maintient à une autre valeur, plus élevée que la précédente, on récupère une deuxième fraction du distillat dans un autre erlenmeyer etc., toujours en évitant de distiller à sec.

Pour aller plus loin :

La colonne de Vigreux a été inventée par Henri Vigreux, souffleur de verre français, au début du XX^{ième} siècle.

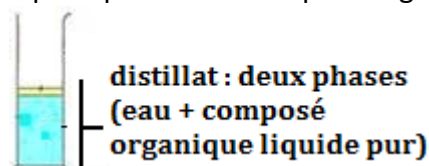
L'intérieur du tube de la colonne de Vigreux est constitué de rangées de « picots », orientés vers le bas. Chacune d'elles est le siège d'un équilibre liquide-vapeur, de composition de la vapeur toujours plus riche en composé le plus volatil à mesure que l'on s'éloigne du corps de chauffe dans le montage réactionnel.

Le nombre de rangées de « picots » ainsi que leur espacement peuvent différer selon le type de colonne. La longueur et le diamètre de la colonne dépendent du débit de fluide à traiter (ne pas chauffer trop fortement pour laisser le temps aux différents équilibres liquide-vapeur de s'établir dans la colonne de Vigreux). Plus la colonne est longue, meilleure est la séparation.

3) CAS D'UNE HYDRODISTILLATION OU D'UN ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR

L'essentiel :

- **L'hydrodistillation** : L'intérêt majeur de l'hydrodistillation consiste à extraire un composé organique d'un milieu réactionnel contenant d'autres composés (les impuretés) moins volatils que lui. La technique consiste à former un mélange hétérogène par ajout d'eau au liquide dans lequel le composé organique à purifier est présent. Par distillation du mélange liquide hétérogène ainsi formé, on récupère un distillat diphasique formé d'eau liquide pure et du composé organique liquide pur.

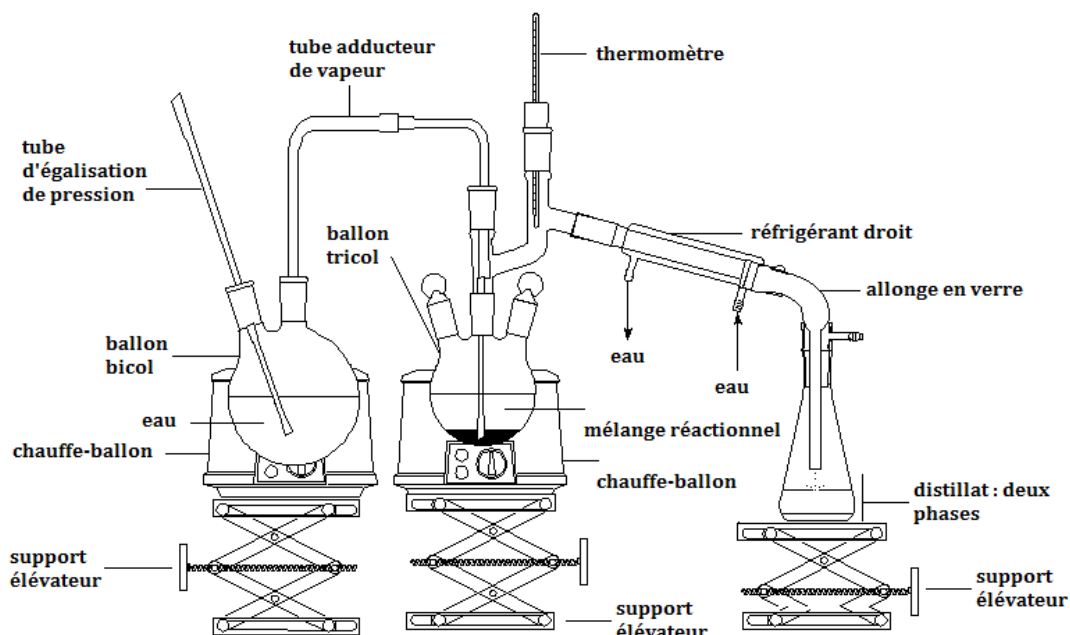


- Les impuretés restent dans le liquide contenu dans le ballon en fin de distillation, appelé résidu de distillation.
- Montage : Il est identique à celui d'une distillation simple.

Intérêt : Le mélange constitué du composé organique et de l'eau étant hétérogène, l'ébullition se fait à T_H (température hétéroazéotrope) strictement inférieure à 100°C sous P_{atm} (cf. cours de PC).

- **L'entraînement à la vapeur :** Même principe que précédemment, avec un ajout d'eau au mélange à purifier sous forme de vapeur et non liquide.

Montage :



Pour aller plus loin :

Quel est l'intérêt de l'entraînement à la vapeur par rapport à l'hydrodistillation pour extraire un composé organique pur d'un mélange ? Le montage de l'entraînement à la vapeur est plus compliqué à réaliser que celui de l'hydrodistillation, mais il nécessite un chauffage moins poussé, et est donc mieux adapté à la distillation de composés organiques sensibles à l'élévation de température.

Questions :

1. Nommer les techniques de purification des solides et des liquides.

Solides : recristallisation ; liquides : distillation.

2. Citer des techniques de caractérisation d'un composé organique liquide.

Soit sa température d'ébullition mesurée en tête de colonne lors de la distillation.

Soit son indice de réfraction mesuré au réfractomètre.

3. Faire un schéma légendé du montage à distillation simple.

Les éléments essentiels : ballon, chauffe-ballon, grains de pierre ponce, papier aluminium, colonne simple de distillation, réfrigérant droit à eau, entrée et sortie d'eau, supports élévateurs, erlenmeyers, thermomètre (à l'entrée du réfrigérant), potences, pinces et noix de serrage.

4. Comment est nommée la colonne d'un montage à distillation fractionnée ? Pourquoi permet-elle une distillation fractionnée ?

Colonne de VIGREUX. Elle est le siège d'un gradient de température.

Quelques questions

1. Comment organiser son plan de travail dans une salle de TP de chimie ?

L'espace de travail doit être propre et dégagé pour ne pas risquer d'incident (produits chimiques non utilisés rangés au fond de la paillasse...).

Toujours noter quel liquide est contenu dans la verrerie ainsi que sa concentration pour éviter les mélanges insolites.

2. Citer six consignes de sécurité à respecter dans une salle de TP de chimie.

*Dégager les allées de la salle pour éviter les incidents (ne pas les encombrer de sacs peuvent être un **danger** car il représente un **obstacle** pour un manipulateur ayant des solutions (acides, bases, solvant) en main)*

Ne pas manger et boire (risque de contamination)

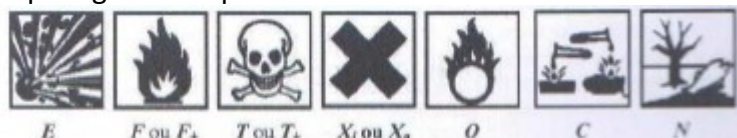
Ne pas fumer (risque d'explosion)

Ne pas courir (risque d'accident)

Porter une blouse même si vous ne manipulez pas (d'autres le font)

Respecter les espaces de travail de chacun (une place pour manipuler, une place pour écrire)

3. Identifier les différents pictogrammes présents dans le laboratoire de chimie :



E : explosif ; F : inflammable ou F+ très inflammable ; T : toxique ou T+ : très toxique ; Xi : irritant ou Xn : nocif ; O : comburant (entretien les flammes) ; C : corrosif ; N : dangereux pour l'environnement

4. En ouvrant un Handbook, on peut lire au sujet du limonène :

Limonene (d) or 4-isopropenyl-1-methylcyclohexane.

Mol.wt	Specific rotation	b.p(°C)	m.p(°C)	Density	n_D	solubility
136,24	$[\alpha]_D^{20} = +125,6$	178,61 ¹²	-74,3	0,8411 ^{20/4}	1,4730 ²⁰	al, eth

Quelle est la signification de chaque terme, valeur, indice et exposant ?

- *Mol.wt : (molecular weight) masse molaire : 136,24 g.mol⁻¹*
- *Specific rotation : pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20} = +125,6 \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$, 20 correspond à la température en °C et D rappelle que la longueur d'onde utilisée est celle de la raie D du sodium (589 nm), enfin ce composé est dextrogyre car $[\alpha]_D^{20} > 0$.*
- *b.p(°C) : (boiling point) température d'ébullition 178,61°C sous 12 mmHg (il s'agit d'une pression réduite car la pression atmosphérique est de 760 mmHg).*
- *m.p (°C) : (melting point) température de fusion à la pression atmosphérique.*
- *Density : densité = masse d'un volume de produit (pris à 20°C) rapportée à la masse du même volume d'eau (pris à 4°C température à laquelle la masse volumique de l'eau est maximale et égale à 1).*
- *n_D : indice de réfraction mesure avec la raie D du sodium à 20°C.*
- *solubility : (solubilité) composé soluble dans l'alcool (al. : éthanol) ou l'éther (c'est-à-dire le diéthyléther : eth).*

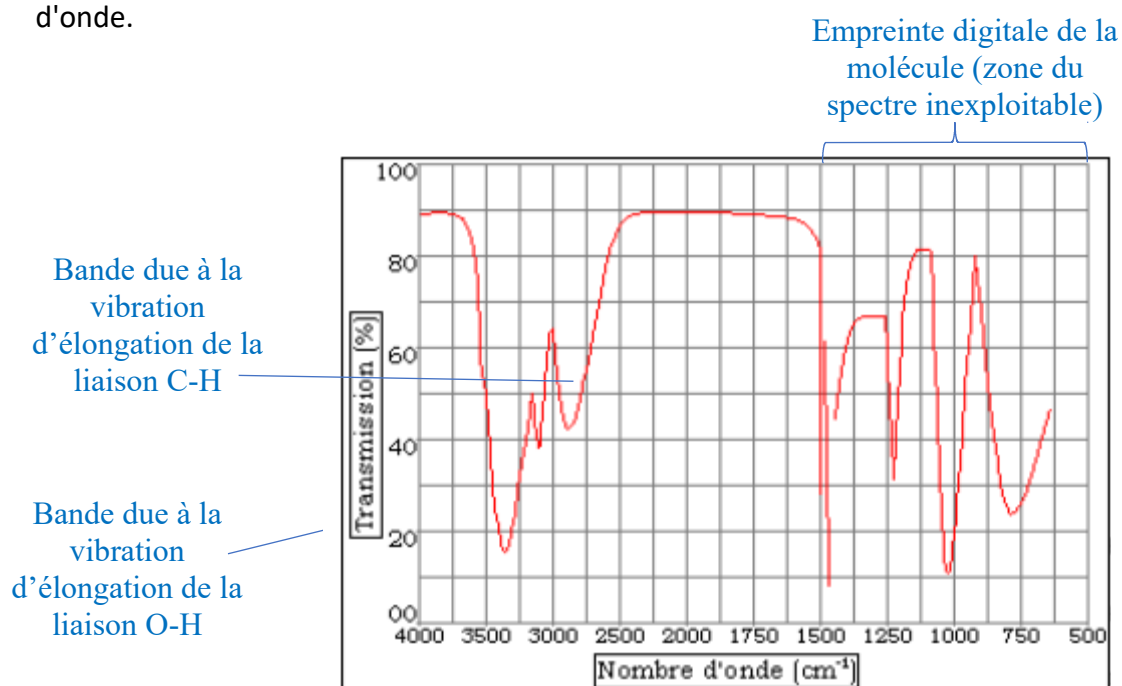
Annexe : La spectrophotométrie IR

Principes de la spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse couramment utilisée, qui repose l'interprétation de spectres résultant de l'interaction entre le champ électrique de l'onde lumineuse envoyée dans le spectromètre et la matière à analyser. Elle permet de sonder les vibrations moléculaires d'une large variété d'échantillons, permettant ainsi d'identifier des fonctions chimiques particulières. Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, les molécules absorbent et l'énergie apportée est alors consommée, la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. La spectroscopie IR permet donc de mettre en évidence des fonctions chimiques telles que des fonctions carbonyle, alcool, ester, amide ...).

Exemple du spectre de l'éthanol

On constate différentes bandes de transmission minimale (d'absorption maximale) à certains nombres d'onde.



Principe de fonctionnement du spectroscope

Il existe principalement deux types de spectroscopes IR : les traditionnels et les spectroscopes IR à transformée de Fourier, ou FT-IR. Dans les deux cas, le principe de fonctionnement est assez complexe à décrire. Nous ne proposons que des approches simplifiées du fonctionnement.

Spectroscopes IR traditionnels

Dans les spectroscopes traditionnels, le schéma de principe est le suivant : une source émet une série de radiations dans le domaine infrarouge, un monochromateur sélectionne la longueur d'onde, l'onde est dédoublée pour aller d'une part au détecteur (I_0) et d'autre part traverse la cellule contenant l'échantillon, puis allant au détecteur (I). Le rapport I/I_0 est calculé et le monochromateur fait varier la

longueur d'onde. Un graphe est alors émis, graphe représentant la transmittance ($T = I/I_0$) en fonction du nombre d'onde.

Spectroscopie IR à transformée de Fourier

Dans les spectromètres IR à transformée de Fourier, ce n'est pas par un balayage d'une onde monochromatique que se construit le spectre mais un paquet d'onde contenant les ondes du domaine IR est émis et c'est par analyse de Fourier que les signaux sont séparés et interprétés en un spectre représentant la transmittance ($T = I/I_0$) en fonction du nombre d'onde.

Interprétation d'un spectre

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . De nombreuses bandes sont dues aux différents modes de vibration des liaisons.

Les zones principales

On peut compartimenter le spectre IR en trois zones. **De 4000 à 1500 cm^{-1}** , on observe les **bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C=O, C=C**. De 1500 à 1000 cm^{-1} , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreinte digitale du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O, O-H et C-C.

Les différents types de bandes

Sur un spectre IR, les bandes peuvent avoir différentes formes. On utilisera les abréviations suivantes : bande L(large), f(fine), I(intense), m(moyenne) et p(petite).