

XXXIII° OLYMPIADES DE LA CHIMIE

Quizz sur les techniques expérimentales en chimie organique

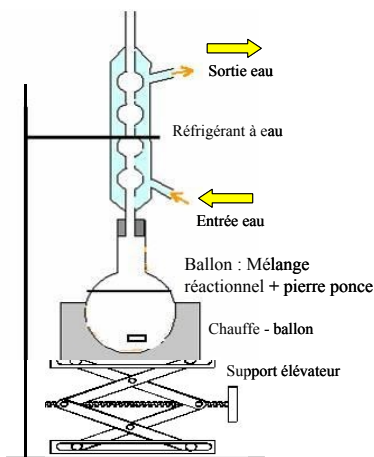
Les étapes d'une synthèse organique

Quelles sont les différentes étapes mises en œuvre, en général, lors d'une synthèse organique : donner leur nom et leur intérêt ?

- Réalisation de la transformation chimique en mélangeant réactifs, solvant et éventuel catalyseur. En général on chauffe à reflux.
- Extraction de l'espèce chimique synthétisée.
 - Dans le cas d'un mélange réactionnel solide/liquide, on réalise une extraction liquide/solide.
 - Dans le cas d'un mélange ayant une seule phase, on réalise une extraction liquide/liquide.
 - A l'issue de cette opération et de divers rincages, on obtient le produit brut.
- Purification du produit brut
- Séchage
- Caractérisation

Montage à reflux

1. Représenter un montage de chauffage à reflux.



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

Ces particules à la surface irrégulière facilitent la formation de bulles qui permettent d'avoir une ébullition régulière.

3. Pourquoi faut-il un élévateur ? Doit-il être réglé en position haute ou 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. Qu'appelle-t-on réfrigérant à boules ? Son rôle ? Comment doit-il être alimenté en eau ?

Le réfrigérant à boules est plus efficace que le réfrigérant droit (plus grande surface de contact donc meilleurs échanges thermiques). Le réfrigérant à boule permet de condenser efficacement les vapeurs. L'arrivée d'eau doit avoir lieu vers le bas.

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

Raison cinétique : augmenter la vitesse de la réaction ou dissoudre les solides.

Raison thermodynamique : si le rendement augmente avec T

6. Pourquoi chauffer à « reflux » ?

Conserver un volume constant pour le milieu réactionnel (éviter les pertes par évaporation) et maintenir une température constante tout en maintenant une pression constante puisque le réfrigérant à boules est ouvert à l'air libre.

7. Dans quel but refroidit-on souvent le montage à reflux une fois la synthèse terminée ?

- *Pour diminuer la solubilité d'un solide*
- *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.*
- *Pour simplement pouvoir enchaîner les opérations suivantes à froid (on se verrait mal ajouter un solvant d'extraction tel l'éther si la solution est encore à 50°C).*

8. Pourquoi choisir un monocol ? un bicol ? un tricol ?

- *Ballon monocol : pour simple montage à reflux.*
- *Ballon bicol : si ajout d'espèces chimiques en cours de réaction ou contrôle de température.*
- *Ballon tricol : contrôle de température et ajout progressif de réactif.*

9. 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 (le plus 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).

10. Pour quelle raison doit-on parfois rajouter lentement un réactif ?

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

11. Quelle est l'utilité des étapes de séparations qui suivent la synthèse ?

Isoler le produit : des réactifs en excès, des sous produits, éventuel catalyseur, du solvant ...

Extraction solide/liquide - Filtration

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

Pour diminuer la solubilité du solide.

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 ? Pourquoi le liquide de rinçage doit-il être glacé ?

On rince le récipient pour collecter le produit qui y serait resté. On lave le solide pour éliminer les traces d'impuretés contenues dans le liquide initial. Le solide est fragmenté pour faciliter le lavage, et ensuite le séchage sera favorisé par passage de l'air. 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 surtout si c'est le filtrat qui contient le produit de la réaction.

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

Pour enlever toute trace du solvant par évaporation. La température doit être nettement inférieure à la température de fusion de notre produit.

Extraction liquide/liquide

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

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

2. 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 (car il y a formation de liaison H) et les autres molécules organiques dans les solvants organiques.

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

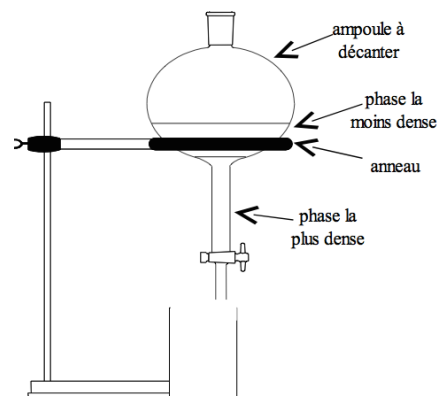
L'ampoule à décanter ne doit jamais être remplie plus qu'au 2/3 car cela devient dangereux à cause des surpressions. L'ampoule doit être ouverte lors de la décantation.

4. 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 (sauf certains solvants chlorés). Il y a cependant de nombreux contre-exemples, pour en être sûr : regarder les densités dans les tables ou le vérifier expérimentalement.

En regardant les quantités introduites (souvent, on met 100 mL d'eau pour 10 mL d'éther : il est alors évident que la phase aqueuse est la plus volumineuse).

Faire le test de la goutte d'eau.



5. 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 et on augmente donc la vitesse de transfert de l'espèce en question (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 (la dissolution exothermique accélère cette évaporation).

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

6. Expliquer pourquoi il est préférable, au pire, de perdre une goutte de phase organique plutôt que de laisser une goutte d'eau dans la phase organique.

Pour éviter une présence indue 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).

7. Dans quel but lave-t-on la phase organique à l'eau ? Pourquoi préfère-t-on laver la phase avec 3 fois 10 mL d'eau (par exemple) plutôt que 1 fois avec 30 mL d'eau ?

Lavages : utilisation d'eau distillée ou d'une solution aqueuse pour éliminer les impuretés ioniques présentes dans une phase organique (on purifie la phase organique).

Trois lavages à 10 mL sont plus efficaces qu'un seul lavage avec 30 mL (prouvé par le calcul avec le coefficient de partage).

8. 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). On peut donc effectuer un lavage et un préséchage de la phase organique (l'eau salée déshydrate) sans dissoudre les composés organiques.

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 et est « relargué » dans la phase organique (on améliore ainsi notre rendement d'extraction).

Séchage

1. Indiquer le rôle du sulfate de magnésium anhydre. 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 : $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (au maximum $n = 7$). On peut utiliser aussi du sulfate de sodium anhydre (moins efficace mais aussi moins cher) ou chlorure de calcium ...

2. Expliquer pourquoi il n'est plus nécessaire d'ajouter du sulfate de sodium anhydre quand il reste de la poudre fine au fond de l'ermeneyer.

Parce que le solide fin est du sulfate de magnésium anhydre et que le solide aggloméré est du sulfate de magnésium hydraté. Il n'y a donc beaucoup moins d'eau libre.

Purification

1. Quels sont les critères de pureté 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.

2. Citer un critère de pureté d'un composé organique solide.

Sa température de fusion mesurée au banc Köfler (précision du banc Köfler : $\pm 1^\circ\text{C}$).

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

Solides : recristallisation

Liquides : distillation.

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

Pour obtenir la solubilité maximale et augmenter la vitesse de dissolution.

5. Comment choisit-on le solvant de recristallisation ?

Bon solvant à chaud et mauvais solvant à froid pour notre solide. Les impuretés doivent avoir une bonne solubilité dans ce solvant. Il doit avoir une température d'ébullition pas trop forte pour pouvoir l'éliminer facilement.

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

Pour limiter les pertes de produit dans les eaux-mères à froid, puisque celles-ci sont nécessairement saturées en produit.

7. Pourquoi la cristallisation doit-elle être lente ?

Pour éviter d'emprisonner les impuretés dans le solide.

Caractérisation

Identification par température de fusion

8. 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. Précision : $\pm 1^\circ\text{C}$.

9. 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.

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

- Allumer le banc Köfler au moins 1 heure avant pour que l'équilibre du gradient thermique soit atteint.
- Toujours déposer des petites quantités de solide sur le banc Köfler.
- Penser à étalonner le banc Köfler avant de prendre la mesure de la température de fusion du solide à analyser.
- Avancer le solide en ligne brisée.
- Ne pas respirer les vapeurs et 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 (sinon utiliser un coton sec).

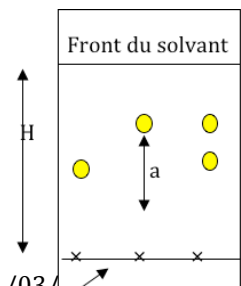
Identification par chromatographie sur couche mince (CCM)

11. A quelle famille de chromatographie appartient la CCM ?

Chromatographie d'adsorption.

12. Pourquoi boucher la cuve à CCM ?

Pour garder une atmosphère saturée en éluant dans la cuve et éviter que de l'éluant s'évapore de la plaque, ce qui fausserait les rapports frontaux et qui



pourrait faire échouer l'analyse.

13. Définir à l'aide d'un schéma le terme rapport frontal.

$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le composé}}{\text{distance parcourue par le solvant}} = \frac{a}{H}$$

14. Citer 2 méthodes de révélation utilisées en CCM.

Soit espèces colorées. Soit espèces incolores mais absorbant dans l'UV (lampe UV). Soit espèces réagissant avec un réactif conduisant à de nouvelles espèces colorées (solution de K^+ , MnO_4^- , adsorption des vapeurs de diiode).

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

La tâche du produit dans l'échantillon analysé et celle de l'échantillon de référence doivent avoir le même rapport frontal (pour des conditions expérimentales identique).

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

L'éluant monte le long du support fixe par capillarité et entraîne chaque constituant à une vitesse propre qui dépend :

- ✓ *Des interactions entre le composé et la phase stationnaire. Les constituants d'un mélange migrent d'autant plus vite qu'ils sont moins adsorbés par la phase stationnaire.*
- ✓ *Des interactions entre le composé et la l'éluant, et de la solubilité du composé dans l'éluant.*
- ✓ *Plus l'espèce chimique est polaire ou plus elle effectue des liaisons hydrogènes, plus son R_f sera faible.*

Sécurité

Identifier les différents pictogrammes présents dans le laboratoire de chimie



Les pictogrammes

Danger pour la santé Éviter le contact avec la peau et les yeux. Empoisonne à forte dose 	Danger pour la santé Éviter tout contact avec la peau et les yeux ; ne pas respirer les vapeurs 	Danger de toxicité aiguë Éviter tout contact avec la peau et les yeux ; Ne pas respirer les vapeurs 
Danger de corrosion Éviter le contact avec la peau et les yeux. 	Substance sous pression Éviter les sources de chaleurs. 	Danger pour l'environnement Ne pas rejeter à l'évier 
Danger d'incendie Tenir loin des flammes ; toujours refermer le flacon 	Substance comburante. Tenir loin des substances combustibles 	Danger d'explosion Éviter les chocs et tenir loin des flammes. 

Les panneaux d'obligation

Protection obligatoire des mains. 	Protection obligatoire de la vue. 	Protection obligatoire du corps. 
Travailler sous la hotte. 	Porter un masque. 	Protection obligatoire des pieds. 