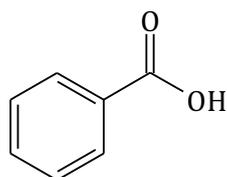


TP n°7

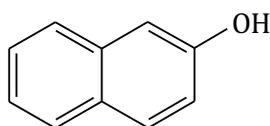
Séparation de l'acide benzoïque et du 2-naphtol

Objectif

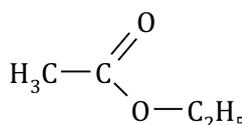
On met à votre disposition dans un flacon un volume $V_0 = 50 \text{ cm}^3$ d'une solution (S) contenant de l'acide benzoïque et du 2-naphtol, tous deux dissous dans un solvant organique : l'acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle).



acide benzoïque
 $pK_a = 4,1$
 $T_{fus} = 122,4^\circ\text{C}$



2-naphtol
 $pK_a = 9,6$
 $T_{fus} = 123^\circ\text{C}$



acétate d'éthyle
(solvant)
 $T_{eb} = 77^\circ\text{C}$
densité : 0,90
 $\mu = 1,9 \text{ D}$; $\epsilon = 6,0$

Dans cette solution (S), l'acide benzoïque est à la concentration de $0,33 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et le 2-naphtol à la concentration de $0,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le but de l'expérience est de réaliser la **séparation** de ces différentes espèces, afin d'isoler l'acide benzoïque d'une part et le 2-naphtol d'autre part.

Le principe de la séparation

Une bonne méthode pour réaliser la séparation voulue pourrait consister à introduire la solution (S) dans une ampoule à décanter et à ajouter un solvant d'extraction qui dissout seulement et fortement l'un des solutés. Ainsi, après agitation et décantation, l'un des solutés serait passé dans le solvant d'extraction, l'autre serait resté dans l'acétate d'éthyle.

L'eau constitue un solvant d'extraction classique, puisqu'elle est non miscible à l'acétate d'éthyle, qui est un solvant organique globalement hydrophobe. Malheureusement, l'acide benzoïque et le 2-naphtol sont **tous les deux** très peu solubles dans l'eau et beaucoup dans l'acétate d'éthyle.

Une tentative d'extraction de (S) par de l'eau pure ne mènerait donc à rien.

L'idée est alors de **transformer l'un des solutés (et un seul !) en sa base conjuguée** : celle-ci étant **ionique**, elle deviendra beaucoup plus soluble dans l'eau que dans l'acétate d'éthyle et pourra alors être extraite par l'eau ($\epsilon_{\text{eau}} = 78,4$; $\epsilon_{\text{ac. d'éthyle}} = 6,0$).

Il faut donc exploiter la différence d'acidité entre l'acide benzoïque et le 2-naphtol, et choisir une base adaptée, qui ne déprotonnera que l'un d'entre eux.

Les solutions de bases dont on dispose le plus couramment au laboratoire de chimie organique sont :

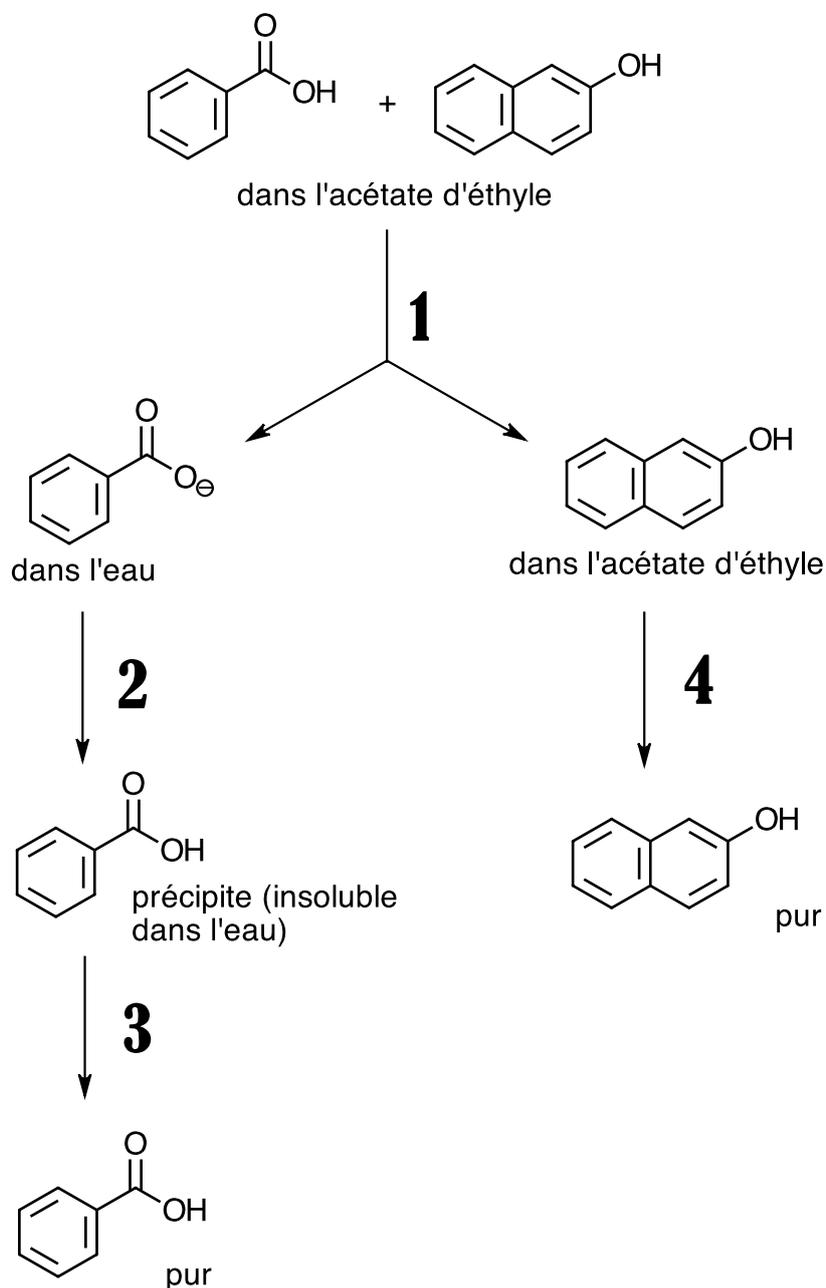
- la soude, qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ; on rappelle que le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ est de 14,0 ; cette solution est corrosive, notamment lorsqu'elle est concentrée, et doit toujours être manipulée avec des lunettes de protection ;
- la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, NaHCO_3 ; le pK_a du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ est de 6,1 ; cette solution est relativement inoffensive.

Placez tous les couples acido-basiques nécessaires sur une échelle de pK_a afin de choisir la base adaptée à la séparation souhaitée.

Établissement du protocole

Afin de vous aider à établir le protocole complet de votre séparation, on fournit le schéma de résolution suivant. Votre travail préalable consiste à proposer le mode opératoire pour chacune des étapes, numérotées 1 à 4.

Consultez également les annexes de ce polycopié, pour connaître les différentes techniques à faire intervenir (chaque technique est à utiliser *au moins* une fois).



Compte-rendu

Votre compte-rendu comportera :

- Une introduction, résumant l'objectif ;
- Le résumé du protocole (étapes 1 à 4) : écrire les équations des réactions qui ont lieu et indiquer les opérations effectuées par leur nom et leur but, sans les détailler.
- La présentation des résultats finaux de la séparation : quantité récupérée de chaque solide, point de fusion, conclusion sur la pureté, calcul du rendement et commentaire/conclusion.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°7

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Définir les objectifs et en déduire une problématique d'approche expérimentale Rechercher les informations sur les produits et solvants utilisés				
Analyser	Concevoir un protocole d'extraction acido-basique				
Réaliser	Mettre en œuvre l'extraction liquide/liquide et les autres techniques courantes de séparation et de purification (voir détails ci-dessous) Mettre en œuvre un protocole dans une durée impartie Utiliser le matériel de manière adaptée et autonome Mettre en œuvre les règles de sécurité et de rejet des déchets adéquates				
Valider	Utiliser des mesures de points de fusion et de masses pour juger de l'efficacité d'une expérience Calculer le rendement d'une méthode de séparation Confronter ses résultats à ceux des autres binômes Proposer des améliorations éventuelles				
Communiquer	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible Faire ressortir les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Utiliser un vocabulaire scientifique adapté				
Faire preuve d'initiative	S'impliquer, prendre des décisions, anticiper Solliciter une aide de manière pertinente				

Capacités spécifiques
<i>mesures et incertitudes</i>
Mesurer des volumes avec le matériel adapté à la précision requise Mesurer un pH à l'aide de papier pH Mesurer une masse de produit brut Mesurer une température de fusion avec un banc Kofler Présenter un résultat avec son incertitude et/ou le nombre de chiffres significatifs approprié
<i>extraction liquide/liquide</i>
Réaliser efficacement et en sécurité une extraction acido-basique avec une ampoule à décanter Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter Distinguer extraction et lavage d'une phase
<i>autres techniques de séparation et purification</i>
Utiliser un desséchant solide et estimer correctement par l'observation la quantité à utiliser Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif Réaliser une filtration simple Réaliser une filtration sous pression réduite Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout d'un solvant de lavage froid ou saturé, trituration, essorage Expliquer et mettre en œuvre la technique de la recristallisation, dans le cas où le solvant de recristallisation est l'eau

Note :	
---------------	--

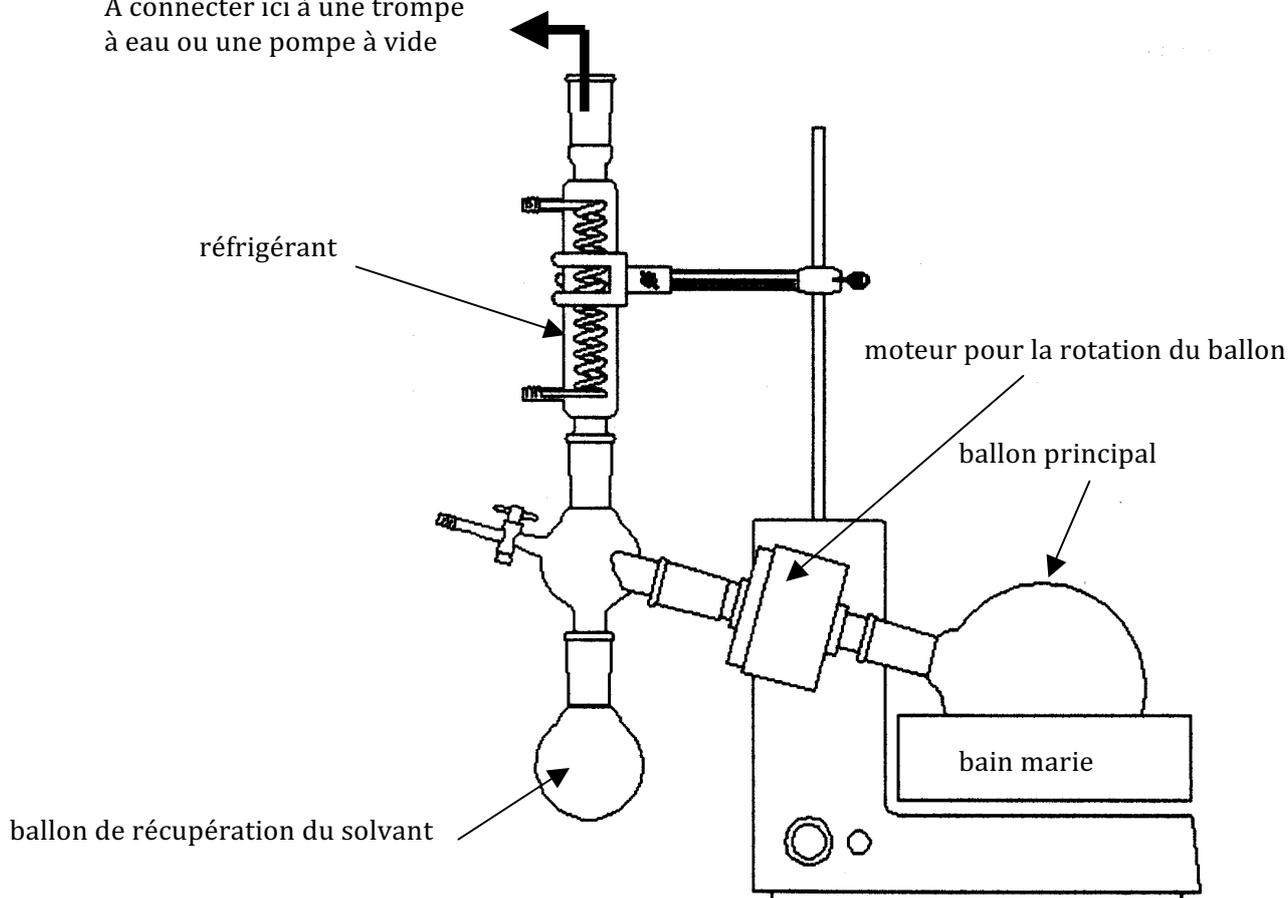
ANNEXE 1 : Évaporation d'un solvant organique

But

Évaporer un solvant dans le but de récupérer le solide qui y est dissous.

Montage : l'évaporateur rotatif

À connecter ici à une trompe à eau ou une pompe à vide



Mode opératoire

- Introduire le liquide à évaporer dans le ballon principal.
- Allumer le moteur pour faire tourner le ballon : **cela permet de réguler l'ébullition et de déposer le solide en fine couche sur la paroi.**
- Faire le vide dans le montage au moyen de la trompe à eau. Avec les solvants volatils, l'ébullition démarre spontanément.
- Descendre le ballon dans le bain marie tiède afin d'entretenir l'ébullition, celle-ci étant très endothermique.
- Lorsque le solvant est évaporé, casser le vide au moyen du robinet.

Principe

Il s'agit d'une distillation simple : le liquide bout, les vapeurs sont recondensées dans le réfrigérant et le solvant tombe dans le ballon de récupération.

Le soluté, en général solide dans ces conditions, se dépose sur la paroi du ballon principal.

La basse pression permet d'abaisser la température d'ébullition du solvant, ce qui accélère considérablement l'évaporation et évite tout risque de dégradation thermique du produit.

ANNEXE 2 : Séchage d'une phase organique

Objectif

Lorsqu'on récupère une phase organique à la suite d'une extraction, celle-ci contient souvent quelques traces d'eau. En effet, quelques gouttelettes ont pu passer avec la phase organique lors de l'écoulement ; de plus, la solubilité de l'eau n'y est jamais rigoureusement nulle.

Avant un traitement ultérieur (évaporation du solvant ou distillation), il est nécessaire de débarrasser la phase organique de toute trace d'eau. On dit qu'on procède au **séchage de la phase organique**.

Pour cela, on utilise un agent desséchant, c'est-à-dire un sel à caractère ionique se trouvant initialement anhydre, et possédant un fort pouvoir **hygroscopique** (affinité pour l'eau).

Les principaux agents desséchants

Les principaux sels utilisés au laboratoire sont les suivants :

Sels inorganiques anhydres

Nom	Formule de l'hydrate prépondérant	Efficacité	Vitesse	Capacité	Domaine d'utilisation
Sulfate de Magnésium	$\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	++	+++	+++	Général (sauf amines)
Sulfate de Sodium	$\text{Na}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	+	++	+++	Général
Chlorure de Calcium	$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	+++	+++	+	Hydrocarbures, Halogénures
Sulfate de Calcium	$\text{CaSO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}$	+++	+++	+	Général
Carbonate de Sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools
Carbonate de Potassium	$\text{K}_2\text{CO}_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$	++	++	++	Amines, Esters, Amides, Cétones, Alcools

Référence : Chimie Organique Expérimentale, Blanchard-Desce/Fosset/Guyot/Jullien/Palacin, Hermann

Ce tableau ne mérite pas d'être mémorisé ; on se référera à cette fiche en cas de besoin.

Mode opératoire

Introduire une spatule d'agent desséchant directement dans la phase organique placée dans un erlenmeyer. Agiter l'erlenmeyer avec de vifs mouvements de rotation. Laisser agir.

Lorsque le sel absorbe l'eau, il tend à prendre en masse et à coller aux parois.

Si tout le sel a pris en masse ou est collé aux parois, ajouter une nouvelle spatule et recommencer.

Il ne reste plus d'eau lorsque les particules de sel restent en suspension.

Filtrer alors sur filtre plissé dans un récipient bien sec pour éliminer l'agent desséchant partiellement hydraté.

ANNEXE 3 : Filtration

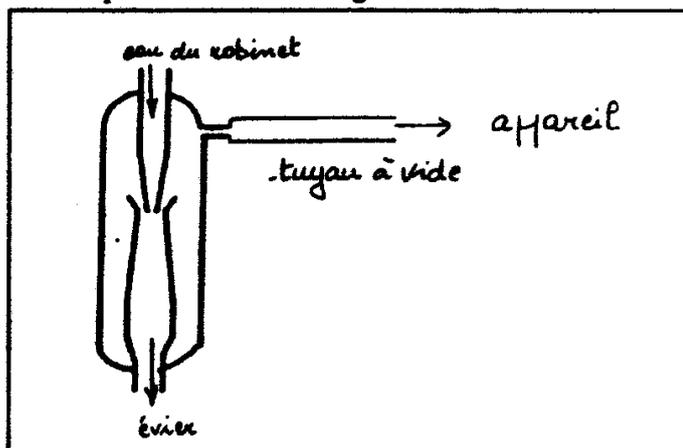
Lorsqu'on souhaite éliminer de petites quantités de solide en suspension dans un liquide, une filtration classique sur filtre plissé convient généralement (par exemple après le séchage d'une phase organique).

Dans le cas où le but est de récupérer le solide et/ou d'accélérer la filtration, on recourt à la **filtration sous vide**.

A quoi sert une trompe à eau ?

Les trompes à eau permettent de créer un vide partiel dans un montage de chimie.

L'eau du robinet, sous pression, arrive par une tubulure qui se rétrécit (voir figure). Le tube s'interrompt et en face, se trouve un tube plus large qui reçoit le jet d'eau. Il se produit au niveau de l'interruption du tube un effet d'aspiration (voir loi de Bernoulli sur les écoulements de fluides cf cours de mécanique des fluides spé PC).



Le vide limite atteint est égale à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température à laquelle on travaille (15 mm de Hg à 15°C).

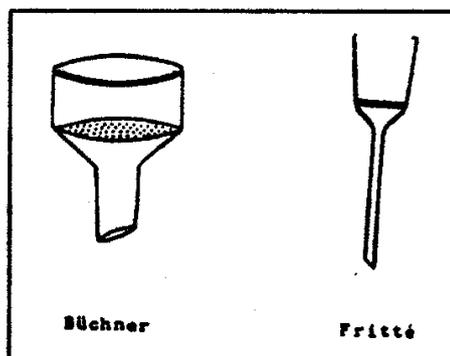
Remarque importante : il faut toujours débrancher le tuyau reliant la trompe à eau au montage avant de fermer le robinet d'eau, afin d'éviter les « retours d'eau » dans le montage. En effet, si on ferme le robinet d'arrivée d'eau, cela provoque un retour d'eau dans le montage par aspiration vers les zones de dépression.

Dispositif de filtration sous le vide créé par une trompe à eau

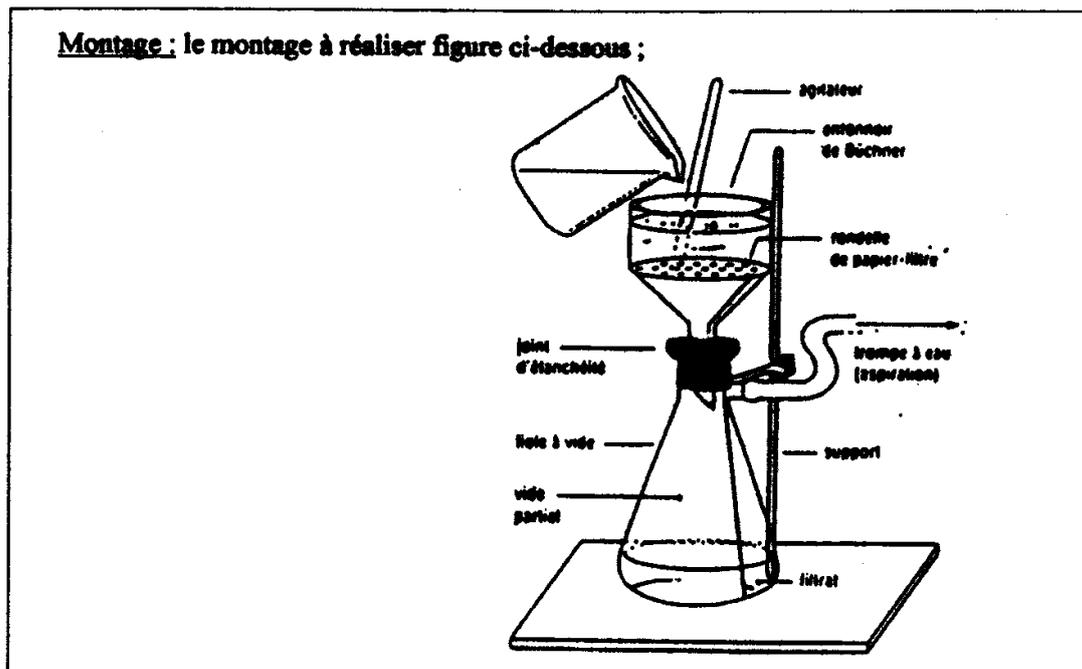
Cette technique est utilisée pour séparer un liquide d'un solide (en général c'est le solide que l'on souhaite récupérer). Ce mode de filtration utilise la dépression créée par une trompe à eau dans la fiole, sous le filtre, pour accélérer la séparation entre la phase liquide et la phase solide.

Le montage comporte une fiole à filtration (ou fiole à vide) accrochée sur un support grâce à une pince et raccordée à une trompe à eau par l'intermédiaire d'un tuyau à vide (tuyau épais). La fiole est surmontée d'un buchner (entonnoir en plastique ou en porcelaine présentant un tamis à gros trous, celui-ci doit être recouvert d'un ou plusieurs filtres) ou d'un fritté (entonnoir en verre contenant une partie filtrante : le fritté). Ce système évite l'emploi de filtre).

L'étanchéité entre la fiole et le buchner (ou le fritté) est réalisée grâce à un cône en caoutchouc jouant le rôle de joint (quelquefois, le buchner transpercera un bouchon en caoutchouc percé ce qui évite l'emploi d'un joint).



Montage : le montage à réaliser figure ci-dessous ;



Comment procéder ?

- réaliser le montage ci-dessus,
- si vous utilisez un filtre buchner, introduire deux filtres et les mouiller avec le solvant approprié (permet d'obtenir une bonne adhérence des filtres sur l'entonnoir),
- faire couler le contenu de l'erlenmeyer (ou du bécher) dans le buchner (solide + liquide). Le liquide ne doit jamais arriver à plus de 1 cm du bord supérieur du buchner,
- ouvrir le robinet d'eau pour créer un vide dans la fiole,
- laver l'erlenmeyer avec un peu de solvant de façon à récupérer la totalité du solide dans le buchner (dans la fiole, on récupère le liquide appelé filtrat),
- laver le solide. Pour cela « casser le vide » en débranchant le tuyau entre la fiole et la trompe à eau. Ajouter quelques millilitres de solvant « froid » et, à l'aide d'une spatule triturer le solide. Rétablir le vide afin d'aspirer le solvant recouvrant le solide,
- essorer le solide en éliminant le maximum de solvant en pressant le solide à l'aide d'un objet à fond plat,
- recueillir le solide dans une coupelle préalablement tarée, placer l'ensemble à l'étuve (de façon à sécher le solide), veiller à ce que celle-ci soit à une température inférieure de 20°C environ par rapport à la température de fusion du solide obtenu.

Enfin, déterminer la quantité de solide obtenu, prendre une température de fusion.

ANNEXE 4 : Mesure de la température de fusion d'un solide à l'aide du banc Kofler

Lorsqu'on obtient à la fin d'une synthèse un composé solide, une des méthodes les plus utilisées pour caractériser le solide ainsi que sa pureté est la détermination de sa température de fusion que l'on peut ainsi comparer avec celle trouvée dans la littérature pour la même substance. On utilise pour cela un banc Kofler.

Intérêt

La température de fusion est un critère de pureté d'une substance. En effet, la présence d'impuretés dans un produit a pour conséquences d'abaisser sa température de fusion.

Description de l'appareil

Cet appareil est constitué d'une plaque métallique (P) chauffée électriquement de manière à produire un gradient de température (la température augmente de droite à gauche et varie de 40°C à 250°C). afin d'être fiable, on ne pourra entreprendre la détermination d'une température de fusion qu'après avoir :

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

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

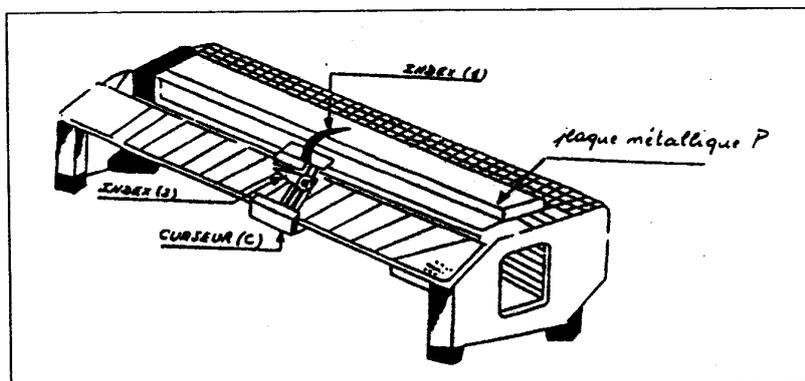
Réalisation pratique

1- On connaît approximativement la température de fusion de la substance

- On choisit la substance étalon qui a la température de fusion la plus proche de la substance à analyser
- On dépose quelques cristaux étalons sur le banc Kofler complètement à droite (zone la plus froide) et, à l'aide, d'une spatule, on pousse ces cristaux lentement vers la gauche (zone la plus chaude).
- On repère l'endroit où il y a passage de l'état solide à l'état liquide pour cette substance. On déplace alors le curseur (C) le long de l'échelle de telle sorte que l'index 1 se trouve exactement sur la limite entre la partie fondue et la partie non fondue.
- On déplace alors l'index 2 de façon à ce qu'il indique la température de fusion de la substance étalon.
- Nettoyer le banc à l'aide d'un coton imbibé d'éthanol ou d'acétone de la zone à plus chaude vers la zone la plus froide (et jamais l'inverse sinon risque de carbonisation).
- On dépose quelques cristaux de la substance dont on souhaite déterminer la température de fusion. On les déplace à l'aide d'une petite spatule jusqu'à fusion du solide, on déplace l'index 1 et on lit la température de fusion avec l'index 2.
- On n'oublie pas de nettoyer le banc comme précédemment.

2- On ne connaît pas la température de fusion du composé

- on commence par déposer quelques cristaux de l'échantillon sur le banc. A l'aide de l'index 1 et 2, on lit la température approximative de fusion
- On choisit l'étalon le plus proche de cette température de fusion
- On étalonne le banc comme dans la partie 1
- On détermine la température de fusion de l'échantillon comme en 1.



Quelques remarques :

- il y a disparition du solide sans fusion : c'est une sublimation
- le solide dégage de la fumée : il y a décomposition thermique ; éviter de respirer ces vapeurs
- le solide fond puis se solidifie de nouveau en perdant son aspect brillant : il restait du solvant ; le solide n'était pas complètement sec. La seconde fusion est la bonne.

ANNEXE 5 : Purification par recristallisation

Principe

Soit un solide brut constitué d'un mélange d'une espèce A très majoritaire que l'on veut purifier et de quelques impuretés minoritaires.

On recherche un **solvant de recristallisation**, tel que A y soit **soluble à chaud et insoluble à froid**. Ainsi, en chauffant avec un peu de solvant, on dissout le solide brut (A et ses impuretés) : on obtient une solution **limpide**, qu'on laisse refroidir.

A étant insoluble à froid, il va peu à peu précipiter, **recristalliser**, au fur et à mesure de la baisse de la température.

Pourquoi cela conduit-il au solide A pur ?

A priori, les impuretés sont des espèces présentes en faible quantité, on ne devrait donc pas atteindre leur saturation lors du refroidissement et elles resteront donc dissoutes, même à basse température. *S'il y a trop d'impuretés, cependant, une partie pourrait cristalliser avec A... il faudrait alors procéder à une nouvelle recristallisation.*

Mode opératoire

- Si le solvant de recristallisation n'est pas l'eau, construire un **montage à reflux** avec un réfrigérant à boules muni d'une circulation d'eau froide. Cela permet d'éviter que des vapeurs de solvant organique, potentiellement nocives et inflammables, soient libérées dans le laboratoire.
- Si le solvant est l'eau et que le solide à recristalliser est peu volatil et peu nocif, on peut simplement mener la recristallisation dans un erlenmeyer surmonté d'un **réfrigérant à air** (simple tube de verre assez long traversant un bouchon en plastique).
- Introduire le solide brut et une **quantité modérée** de solvant de recristallisation (voir remarque ci-dessous).
- Porter à ébullition sous agitation. **La solution doit être limpide** ; sinon, ajouter un peu de solvant (par le haut du réfrigérant si montage à reflux).
- Supprimer le chauffage et laisser **lentement** refroidir à température ambiante. La cristallisation doit se produire. Si ce n'est pas le cas, frotter les parois avec un barreau de verre pour amorcer la cristallisation.
- Placer dans un bain eau-glace pour parachever la cristallisation.
- Filtrer sur buchner pour récupérer le solide purifié.

Remarques

- **La quantité de solvant de recristallisation à introduire est le facteur le plus délicat pour réussir une recristallisation.**

A priori, il faut utiliser le **minimum** de solvant de recristallisation. En effet, si le volume de solvant est trop grand, la **concentration** de A après dissolution à chaud sera plus faible. Il sera donc difficile d'atteindre la saturation en A lors du refroidissement. De plus, lorsque la cristallisation a eu lieu, la concentration de A dans la solution se fixe à la valeur de la solubilité : si le volume de solvant est important, cela correspondra à une quantité de matière de A importante qui restera dissoute... et sera donc perdue (baisse du rendement).

Cependant, l'utilisation d'une quantité trop faible de solvant rend la dissolution impossible, même à chaud. De plus, les impuretés resteraient trop concentrées et risqueraient de cristalliser également lors du refroidissement...

L'usage veut donc qu'on introduise le solide dans le fond du ballon/de l'erlenmeyer, puis qu'on le surmonte de solvant, de telle sorte que ce dernier soit entièrement recouvert (quelques millimètres au-dessus du solide). On porte alors à ébullition. Si la solution n'est pas limpide, on ajoute alors un peu de solvant par le haut du réfrigérant à reflux.

- L'autre aspect à respecter pour réussir la recristallisation est de nature **cinétique**. Il est en effet nécessaire que le refroidissement s'opère **lentement**. Ainsi, les molécules de A pur ont le temps de s'empiler régulièrement sans inclure d'impureté. Mais si on met trop vite dans la glace, la cristallisation est brutale et le solide prend en masse, entraînant avec lui impuretés et molécules de solvant... ce qui redonne un solide impur !