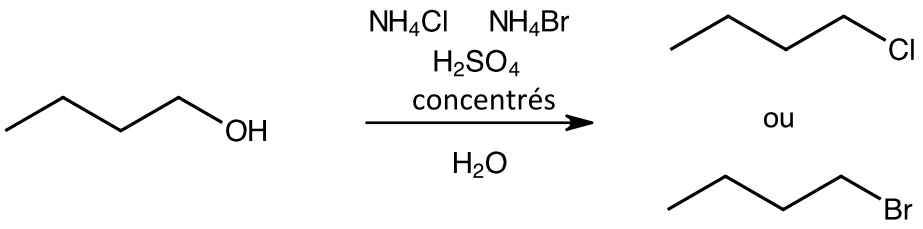
TP n°13
Substitutions nucléophiles compétitives

L'objectif de cette expérience est d'étudier la substitution d'un groupe hydroxyle en milieu aqueux fortement acide par deux nucléophiles concurrents : l'ion **chlorure** et l'ion **bromure**.



Mode opératoire

❑ Réaliser un montage à reflux sur un ballon tricol. Introduire une olive aimantée d'agitation. Adapter un bouchon rôdé sur l'un des cols du tricol et une ampoule de coulée isobare bouchée sur l'autre.

❑ Au moyen d'un tuyau souple, connecter le haut du réfrigérant vers un système de deux flacons laveurs en série, la premier étant vide et le second contenant une solution de soude à 5%. Ce dispositif permettra, par barbotage dans le flacon de soude, de neutraliser les gaz acides HCl et HBr qui seront émis lors de l'ébullition du mélange réactionnel. Le premier flacon joue le rôle de garde de protection contre tout retour de soude dans le ballon.

Veiller à la stabilité et à l'étanchéité du dispositif : flacons fixés, tuyaux adaptés, rodages graissés… Si, malgré ces précautions, un dégagement de vapeurs acides devait se produire pendant le reflux, garder son calme : retirer rapidement la source de chaleur, s'éloigner et prévenir.

❑ Grâce à un entonnoir à solide, introduire 50 g de glace pilée dans le tricol. Ajouter alors très doucement 40 mL d'acide sulfurique concentré, tout en agitant avec un agitateur magnétique. Si la glace fond entièrement, placer le tricol dans un cristallisoir eau-glace.

Attention ! L'acide sulfurique concentré provoque de graves brûlures. Manipuler avec soin, avec gants et lunettes, et bien rincer la verrerie ayant contenu l'acide après utilisation.

❑ Tout en agitant, ajouter par l'entonnoir à solide 10,8 g de chlorure d'ammonium NH_4Cl, puis 19,6 g de bromure d'ammonium NH_4Br. Replacer le bouchon.

❑ Introduire dans l'ampoule de coulée 14,0 mL de butan-1-ol. Puis ajouter l'alcool au goutte à goutte, tout en agitant, dans le milieu réactionnel.

❑ Remplacer l'ampoule de coulée par un bouchon rôdé et l'agitateur magnétique par un chauffe-ballon et porter à reflux le mélange pendant 1h30.

❑ Arrêter le chauffage. Refroidir le ballon dans un cristallisoir d'eau froide, puis dans un cristallisoir eau-glace.

❑ Transférer le contenu du ballon dans l'ampoule à décanter. Retirer la phase aqueuse (*attention, très acide !*).

❑ Vous disposez de solution d'hydrogénocarbonate de sodium, d'eau distillée, de $MgSO_4$ anhydre... Réaliser les traitements adéquats pour laver et isoler la phase organique (*appeler le professeur pour valider votre protocole*).

❑ Recueillir le mélange final liquide dans une éprouvette graduée bien sèche préalablement tarée. Mesurer la masse de liquide obtenu.

❑ Dans un tube à collerette, mélanger une petite quantité (environ 0,5 mL) de ce liquide avec la même quantité d'éther anhydre et analyser en CPV sur colonne SE30 (voir ANNEXE 1).

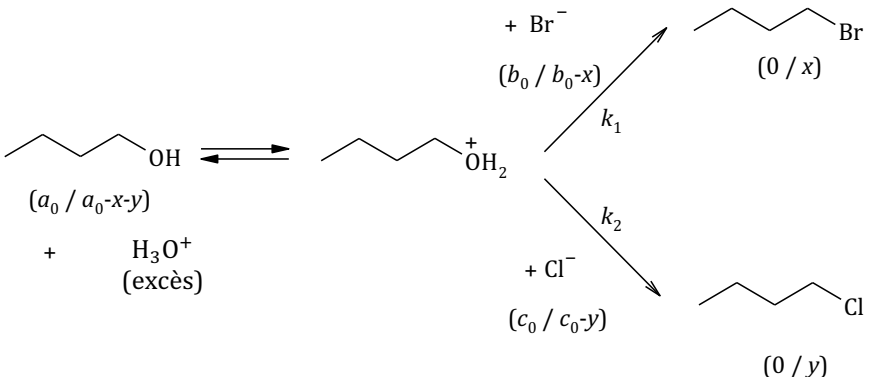
❑ Mesurer l'indice de réfraction du 1-chlorobutane, du 1-bromobutane et du mélange obtenu (voir ANNEXE 2).

Données :

	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Densité	Indice de réfraction $n_D^{20°C}$
butan-1-ol	74,1	0,81	1,3993
1-bromobutane	137,0	1,28	1,4401
1-chlorobutane	92,6	0,89	1,4021

Étude cinétique

Schéma réactionnel simplifié (entre parenthèses, les concentrations initiales / les concentrations à t) :



Hypothèses :

- L'équilibre de protonnation de l'alcool est très peu favorable à l'alcool, puisque $\frac{1}{K_a} = \frac{[ROH_2^+]}{[ROH] \cdot a_{H_3O^+}} \approx 10^{-2}$, avec $a_{H_3O^+} \approx 1$. On admettra que cet équilibre est très rapide, ce qui semble raisonnable pour un échange de protons, et que la concentration de la forme protonnée reste négligeable devant celle de l'alcool, afin de ne pas la prendre en considération dans le bilan de matière.
- On admettra que la réaction est terminée à l'issue du reflux de 1 h 30 min, c'est-à-dire que le butan-1-ol, qui est le réactif limitant, est quasi-épuisé : $a_0 \approx x_\infty + y_\infty$.

L'alcool étant primaire, le mécanisme de la réaction entre l'alcool protonné et un ion halogénure est S_N2, chacune des deux lois de vitesse s'écrit donc :

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1[ROH_2^+][Br^-] = \frac{k_1}{K_a} a_{H_3O^+}[ROH][Br^-] = \frac{k_1}{K_a} a_{H_3O^+}(a_0 - x - y)(b_0 - x) \\ \frac{dy}{dt} = k_2[ROH_2^+][Cl^-] = \frac{k_2}{K_a} a_{H_3O^+}[ROH][Cl^-] = \frac{k_2}{K_a} a_{H_3O^+}(a_0 - x - y)(c_0 - y) \end{cases}$$

Le quotient de ces deux équations conduit à :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1(b_0 - x)}{k_2(c_0 - y)}$$

… que l'on écrit :

$$\frac{\mathrm{d}x}{k_1(b_0 - x)} = \frac{\mathrm{d}y}{k_2(c_0 - y)}$$

… et que l'on intègre entre l'instant initial où les deux avancements sont nuls $x = y = 0$ et un instant ultérieur quelconque :

$$\frac{1}{k_1}[-\ln(b_0 - x')]_0^x = \frac{1}{k_2}[-\ln(c_0 - y')]_0^y$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln\left(\frac{b_0}{b_0 - x}\right)}{\ln\left(\frac{c_0}{c_0 - y}\right)} = \frac{\ln\left(1 - \frac{x}{b_0}\right)}{\ln\left(1 - \frac{y}{c_0}\right)}$$

En particulier, lorsque la réaction est terminée :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln\left(1 - \frac{x_\infty}{b_0}\right)}{\ln\left(1 - \frac{y_\infty}{c_0}\right)}$$

À la fin de l'expérience, le mélange est analysé en **CPV**.
Soit B l'aire sous le pic du bromobutane et C l'aire sous le pic du chlorobutane.
En admettant que l'aire du pic est proportionnelle à la quantité d'halogénoalcane dans le mélange injecté avec le même coefficient de proportionnalité (réponse égale du détecteur pour les deux halogénoalcanes), on peut écrire : $B = \lambda \times x_\infty$ et $C = \lambda \times y_\infty$.
Or $x_\infty + y_\infty = a_0$ d'après l'hypothèse de la réaction terminée, donc $B + C = \lambda \times a_0$, ce qui permet d'exprimer :

- la proportion de bromobutane dans le mélange final : $\alpha_\mathrm{B} = \frac{B}{B+C} = \frac{x_\infty}{a_0}$;
- la proportion de chlorobutane dans le mélange final : $\alpha_\mathrm{C} = \frac{C}{B+C} = \frac{y_\infty}{a_0}$.

Finalement :

$$\boxed{\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln\left(1 - \alpha_\mathrm{B} \times \frac{a_0}{b_0}\right)}{\ln\left(1 - \alpha_\mathrm{C} \times \frac{a_0}{c_0}\right)}}$$

Connaissant les proportions initiales relatives des ions halogénures et de l'alcool au départ, l'intégration de la surface des pics en CPV permet donc de calculer le rapport des constantes cinétiques des deux halogénures, donc de **comparer quantitativement leur nucléophilie** dans ces conditions (milieu aqueux fortement acide).

Compte rendu

La présentation des résultats expérimentaux contiendra :

- le dépouillement du chromatogramme CPV ;
- les résultats de la mesure des indices de réfraction ;
- la détermination de la proportion de produits obtenus ;
- le calcul du rendement ;
- le calcul du rapport $\frac{k_1}{k_2}$… et l'interprétation de ce résultat.

Indication pour le rendement :
Si on note α_B et α_C les proportions de chaque halogénoalcane dans le mélange de produits, la masse mesurée est telle que $m = m_\mathrm{B} + m_\mathrm{C} = M_\mathrm{B} n_\mathrm{B} + M_\mathrm{C} n_\mathrm{C} = (M_\mathrm{B}\alpha_\mathrm{B} + M_\mathrm{C}\alpha_\mathrm{C}) n_{tot}$, ce qui permet de calculer la quantité de matière totale $n_{tot} = \frac{m}{M_\mathrm{B}\alpha_\mathrm{B} + M_\mathrm{C}\alpha_\mathrm{C}}$.

FICHE : La chromatographie en phase vapeur (CPV)

La chromatographie en phase vapeur répond à la définition générale de toute chromatographie :

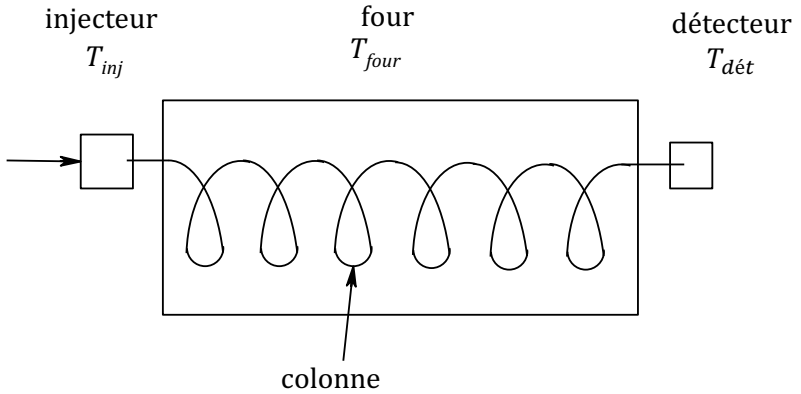
La chromatographie est une technique de **séparation** des constituants d'un mélange, basée sur leurs affinités respectives pour une **phase stationnaire** et une **phase mobile**.

Vous connaissez déjà la chromatographie sur couche mince (CCM), dont la phase stationnaire est un solide (en général un gel de silice déposé sur une plaque) et la phase mobile un liquide nommé éluant. La CCM est utilisée pour **analyser qualitativement** un mélange, car elle permet de séparer sous forme de taches distinctes les constituants d'un mélange que l'on a déposé initialement à la base de la plaque.

Dans la chromatographie en phase vapeur (CPV), la phase mobile est un gaz. Cette technique, bien plus performante que la CCM, est utilisée dans un but **analytique quantitatif**. Elle permet d'**identifier** avec précision les constituants d'un mélange et de déterminer les **proportions** de chacun, comme on va le voir dans ce document.

Les phases en présence en CPV

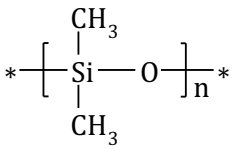
La CPV utilise un appareil spécifique, dont la partie principale est un four contenant une **colonne** :



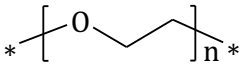
a) La phase stationnaire

La colonne est un tube d'acier ou de cuivre, très fin (diamètre de quelques dixièmes de millimètres) et de grande longueur (de 1 à 3 mètres). La phase stationnaire est déposée sur des microbilles qui remplissent la colonne. L'appareil du lycée contient deux colonnes (on choisit l'une ou l'autre en fonction de la polarité des composés à séparer) :

- une colonne de polarité moyenne, dite colonne SE30, où la phase stationnaire est le polyméthylsiloxane :



- une colonne très polaire, dite colonne Carbowax, où la phase stationnaire est le polyéthylèneglycol :



La colonne est placée dans un four, qui la porte à haute température, typiquement entre 100 et 200°C. La température T_{four} choisie doit être supérieure à la température d'ébullition du composant le moins volatil du mélange, afin que la phase mobile reste gazeuse.
On choisit également T_{four} afin d'avoir un compromis optimal entre un temps de rétention raisonnable et une séparation de bonne qualité.

b) La phase mobile

La phase mobile est un gaz, constitué :

- d'un **gaz vecteur**, l'hélium, qui circule dans la colonne avec un débit constant ;
- du mélange à analyser, initialement liquide, qui l'on introduit au niveau de l'**injecteur** au moyen d'une microseringue (volume injecté de l'ordre du microlitre).

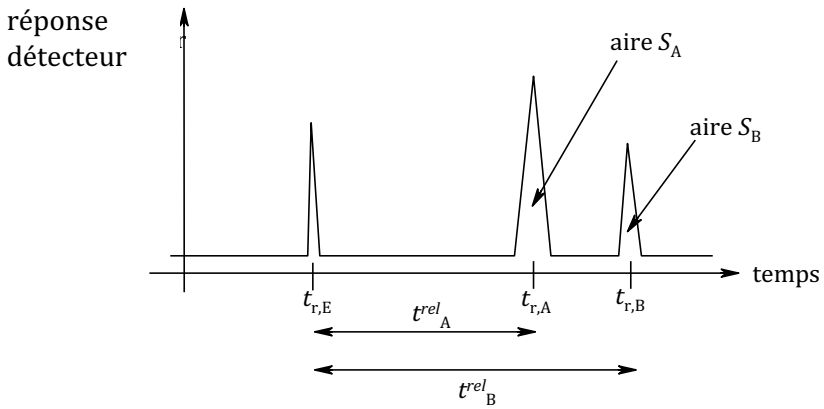
La température de l'injecteur T_{inj} doit être suffisamment élevée pour provoquer une **vaporisation immédiate** du mélange injecté.

Chromatogramme CPV

Le mélange injecté, vaporisé, traverse la colonne. Les différents constituants sont plus ou moins retenus par la phase stationnaire : la durée nécessaire pour parcourir toute la longueur de la colonne est donc propre à chaque composé. Le gaz sortant de la colonne est analysé en continu au niveau du **détecteur** (comparaison de la conductivité des effluents de la colonne avec la conductivité du gaz vecteur par un *catharomètre*).

Lorsqu'un composé sort de la colonne, un signal électrique est délivré, amplifié et transmis à une table traçante (anciens modèles) ou à l'interface d'un ordinateur.

Le **chromatogramme** est la courbe donnant la concentration des produits sortant de la colonne en fonction du temps. Il se présente sous forme de pics :



Le **temps de rétention t_r** est la durée qui s'est écoulée entre le déclenchement du chronomètre (approximativement au moment de l'injection) et la sortie du pic caractérisant un composé. Comme le déclenchement de la base de temps est manuel et arbitraire, on ajoute souvent dans le mélange injecté un composé connu à faible temps de rétention (ici l'éther), puis on parle du temps de rétention relatif à l'éther, $t_A^{rel} = t_{r,A} - t_{r,E}$ et $t_B^{rel} = t_{r,B} - t_{r,E}$.

N.B. Le temps de rétention relatif à la référence est caractéristique d'un composé (avec une colonne et une température T_{four} données). C'est l'équivalent du rapport frontal en CCM.

Ainsi, pour attribuer les différents pics aux composés A, B…, on réalise des chromatogrammes **authentiques**, c'est-à-dire que l'on injecte uniquement A et l'éther, puis B et l'éther… afin de déterminer les temps de rétention. (Il faut bien entendu disposer des produits A et B purs au laboratoire…).

Outre le temps de rétention, un autre résultat essentiel de la CPV est fourni par le chromatogramme : **l'aire de la surface sous chaque pic**, déterminée par **intégration** de la courbe (réalisée par l'ordinateur). On peut montrer que cette aire est proportionnelle à la quantité de produit qui est passé au niveau du détecteur. Si la réponse du détecteur est comparable pour chaque produit, alors la comparaison de S_A et S_B permet d'obtenir les **proportions** de A et B dans le mélange analysé.

FICHE : Mesure d'un indice de réfraction

Principe :

Lorsqu'une radiation lumineuse rencontre l'interface de deux milieux transparents, par exemple l'interface air-verre, elle subit un changement de vitesse. Une des conséquences est que toutes radiations, qui frappent obliquement la surface de séparation des deux milieux subissent une déviation appelée réfraction. L'indice de réfraction n étant défini par le rapport entre la célérité de la lumière dans le vide c et sa célérité v dans le milieu.

L'indice de réfraction varie avec la température (diminue quand T augmente), la lumière incidente. **Dans les tables, on trouve l'indice de réfraction à 20°C et pour la raie D d'une lampe à vapeur de sodium (589 nm).**

Utilisation :

- Identification d'une substance organique liquide
- Contrôle de sa pureté (la présence d'impuretés même à très faible concentration peu modifier de façon considérable l'indice de réfraction).

Remarque : dans le cas d'un mélange de liquide, il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction est la composition du mélange : $n=n_A x_A+n_B x_B$ *où n est l'indice de réfraction du mélange,* n_A *et* n_B *les indices de réfraction de A et B pur,* x_A *et* x_B $(=1-x_A)$ *sont les fractions molaires de A et B dans le mélange. Pour déterminer la composition d'un mélange, on trace une droite étalon : n en fonction de quantités connue de A et B. Puis on mesure n du mélange et on en déduit la composition.*

Le réfractomètre d'Abbe :

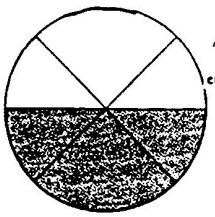
La source lumineuse est la lumière blanche (il y a des prismes compensateurs permettant de mesurer l'indice de réfraction n équivalent à la raie D du sodium).

La lecture est directe.

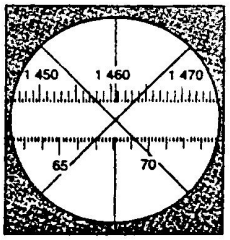
On utilise de faibles quantités de produit.

Réalisation d'une mesure

- Disposer un éclairage à proximité de l'appareil.
- Soulever le prisme supérieur.
- Nettoyer les prismes inférieur et supérieur avec un morceau de coton imbibé d'acétone ou d'alcool sans le toucher avec les doigts.
- Déposer quelques gouttes d'échantillon à l'aide par exemple d'une pipette Pasteur ou d'une baguette de verre (attention à ne pas rayer le prisme).
- Rabattre le prisme supérieur.
- Regarder dans l'oculaire et tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener la zone sombre et la zone éclairée au centre du réticule (voir figure). S'il n'y a pas de limite nette, cela peut provenir d'une quantité insuffisante de produit.
- Noter la valeur précise de l'indice de réfraction (en regardant l'échelle supérieure).
- Nettoyer les prismes.



Ajustement des zones sombre et éclairée au centre du réticule



Exemple d'une lecture de l'indice de réfraction, 1,4606

Remarque : si la ligne présente une irisation, ajuster les prismes compensateurs à l'aide du bouton prévu à cet effet.

NOM :

Grille d'évaluation TP n°13

Compétences générales		A	B	C	D
S'approprier	Définir les objectifs et les grandes lignes de l'approche expérimentale Rechercher les informations sur les réactifs utilisés, adopter une attitude adaptée à la prévention des risques				
Analyser	Justifier un dispositif expérimental Concevoir un protocole pour laver, isoler et analyser une phase organique liquide Formuler des hypothèses quant aux produits attendus				
Réaliser	Mettre en œuvre un protocole de synthèse organique complet, y compris la séparation, purification et analyse des produits Mettre en œuvre les règles de sécurité adéquates				
Valider	Déterminer la nature et la pureté d'un produit obtenu par analyse de chromatogrammes CPV et de l'indice de réfraction Confirmer ou infirmer les hypothèses quant aux produits attendus et leurs proportions Discuter de l'efficacité d'une synthèse				
Communiquer	Rédiger de manière synthétique, organisée, compréhensible Faire ressortir à l'écrit les résultats les plus importants, par exemple en les encadrant Utiliser un vocabulaire scientifique adapté Présenter un chromatogramme CPV				

Capacités spécifiques
Mesurer un indice de réfraction avec un réfractomètre d'Abbe Réaliser un montage de chauffage à reflux avec dispositif de neutralisation des vapeurs acides et en expliquer l'intérêt Réaliser et réguler une addition au goutte à goutte Établir un protocole de purification d'un produit brut liquide Réaliser une extraction liquide-liquide, identifier la nature et le contenu des phases dans une ampoule à décanter Réaliser un lavage basique et un lavage simple d'une phase organique Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser Réaliser une filtration simple À partir de mesures appropriées, déterminer le rendement d'une synthèse À partir de méthodes appropriées, estimer la pureté ou la composition d'un liquide

Note :	