Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

L'éditorial du n° 4 (juin-juillet 1995) de *L'Actualité Chimique* attirait l'attention sur l'urgente nécessité d'une évolution rapide de la présentation de la chimie dans l'enseignement supérieur. Cette nécessité était également soulignée, dans nos colonnes, par le professeur Pierre-Gilles de Gennes, Prix Nobel (*L'Actualité Chimique*, janvier-février 1995, p. 34).

Dans l'état actuel des choses, l'urgence se manifeste surtout au premier cycle universitaire. Le groupe interdivisions "Enseignement" de la SFC a souhaité que notre Société contribue à cette évolution à ce niveau.

Dans ce but, nous avons diffusé dans le n° 5 (août-septembre 1995) de *L'Actualité Chimique*, à titre d'information, les nouveaux programmes de chimie de première année de certaines classes préparatoires aux concours d'entrée dans les grands écoles.

Pour donner suite, également, aux propositions du groupe interdivisions "Enseignement", nous diffusons, à partir de ce numéro, chapitre par chapitre*, le deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des concours des Olympiades nationales de la chimie qui ont servi de références aux nouveaux programmes de chimie des lycées et des classes préparatoires : on y trouvera de nombreuses illustrations des possibilités d'ouverture de l'enseignement de la chimie vers sa dimension expérimentale et ses applications pratiques.

Nous tenons à remercier le président des Olympiades nationales de la chimie et l'Union des Industries Chimiques qui ont autorisé cette diffusion.

*Les chapitres successifs traiteront des techniques générales de laboratoire, de la sécurité, de l'environnement, de la chimie agricole, des additifs alimentaires, des médicaments, de l'analyse médicale, des colorants et arômes, de la chimie industrielle, des polymères, et de l'histoire de la chimie.

Préface du recueil rédigé par M. Becquelin, alors Doyen du Groupe d'Inspection générale de physique-chimie

L'enseignement de la chimie connaît à l'heure actuelle une évolution importante. Il continue, certes, à apporter des connaissances et des savoir-faire théoriques et expérimentaux ; il doit, en outre, répondre aux préoccupations actuelles de la discipline et développer ses innovations.

Ainsi, il doit montrer comment l'industrie chimique et les industries connexes contribuent à l'amélioration des conditions de vie en répondant, notamment, aux défis technologiques. Il doit aussi mettre l'accent sur la gestion rationnelle des ressources et des déchets, pour une meilleure préservation de la nature,

En montrant l'importance de la chimie dans le progrès d'autres disciplines, notamment les sciences biologiques et, plus généralement, en développant des attitudes rationnelles, cet enseignement participe à la formation culturelle commune à tous les élèves.

Cette évolution des pratiques pédagogiques doit bien évidemment s'appuyer sur une expérimentation modernisée et régulièrement actualisée ainsi que sur une documentation complète et accessible. Activités toutes deux motivantes tant pour les professeurs que pour les élèves.

De nombreux élèves de nos classes terminales ont pu en profiter lors des Olympiades de chimie. Ce second recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades est appelé, comme son prédécesseur, à un large succès. Il contribuera à la généralisation de cette démarche modernisée et attrayante.

Je tiens à remercier tout particulièrement ceux qui ont assuré le succès des Olympiades de chimie et qui se sont dépensés sans compter pour produire cette publication.

Techniques générales de laboratoire : extraction

Coefficient de partage entre l'eau et le butan-1-ol (protocole et manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : d'après Créteil, 1990.
I-2 Index thématique : constante d'équilibre, extraction.
I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques.
I-4 Prolongements : extraction sélective.

Consulter un ouvrage sur la conductimétrie (par exemple, G. Charlot, *Chimie analytique quantitative, I - Méthodes chimiques et physico-chimiques*, chapitre 7, p. 310-316, Masson, 1974).

I-5 Données :

	Butan-1-ol	Acide R-COOH	
		R = CH_3	R = CH_2-CH_3
Masse molaire (g. mol^{-1})	74,12	60,05	74,08
Température de fusion (°C)	- 90	15-16,5	- 24 à - 23
Température d'ébullition (°C)	116-118	116-118	141-142
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	0,81	1,05	0,992
Indice de réfraction à 20 °C pour la raie D du sodium	1,399	1,372	1,387
Solubilité dans l'eau	ps	ts	s
Solubilité dans l'éthanol	ts	ts	ts
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	ts
Solubilité dans la propanone	s	ts	
Solubilité dans le benzène	ps	ts	

symboles de solubilité : ps = peu soluble, s = soluble, ts = très soluble

Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Hélianthine	: 3,1 - 4,4
Bleu de bromothymol	: 6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	: 8,2 - 10,0

II - But de la manipulation

Lorsqu'on agite une substance comme un acide carboxylique R—COOH (par exemple, l'acide éthanoïque) avec deux solvants non miscibles comme l'eau et le butan-1-ol, l'acide R—COOH se partage entre la phase aqueuse et la phase organique.

On appelle coefficient de partage K de l'acide R—COOH entre l'eau et le butan-1-ol le rapport des concentrations molaires de l'acide R—COOH présent dans l'eau et le butan-1-ol.

$$K = \frac{[R—COOH]_{eau}}{[R—COOH]_{butan\text{-}1\text{-}ol}}$$

III - Protocole opératoire

On opère de la manière suivante pour déterminer ce coefficient de partage :
- dosage d'une solution d'hydroxyde de sodium,
- dosage de l'acide R—COOH dans la phase aqueuse et dans la phase organique d'un mélange d'eau, de butan-1-ol et d'acide R—COOH.

III-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par conductimétrie

On veut doser par conductimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C'_B \approx 2{,}5$ mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement C_A mol.L^{-1}.

III-1-1 - Dilution

Pour pouvoir doser la solution mère, on prépare $v_1 = 100$ cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium dont la concentration molaire CB est de l'ordre de 0,5 mol.L^{-1}.

Le laboratoire dispose du matériel suivant :
- fioles jaugées de 1 000, 500, 250, 100 et 50 cm^3,
- éprouvettes graduées de 1 000, 250, 25 et 10 cm^3,
- pipettes jaugées de 50, 20, 10 et 5 cm^3,
- pipettes graduées de 10 et 2 cm^3,

III-1-1-1 Déterminer littéralement le volume x de solution mère d'hydroxyde de sodium à prélever. Calculer x.

Réponse (R) : On prend x cm^3 de solution mère de concentration C'_B pour préparer 100 cm^3 de solution de concentration C_B. On a : $x\,C'_B = 100\,C_B$, d'où :

$$x = 100\,\frac{C_B}{C'_B} \quad \text{soit ici : } x = 20\ \text{cm}^3$$

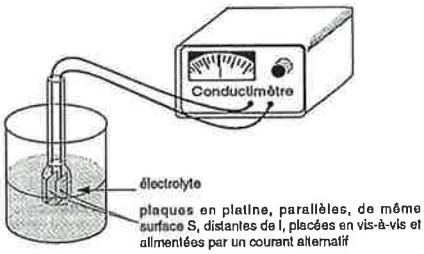
III-1-1-2 Dresser la liste précise du matériel nécessaire.

R : Fiole jaugée de 100 cm^3
Pipette jaugée de 20 cm^3

III-1-1-3 Quelles précautions fondamentales doit-on prendre pour la sécurité du manipulateur par rapport à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium ?

R : NaOH est caustique : éviter le contact avec la peau (utilisation de gants) et surtout les yeux (port obligatoire de lunettes). Utiliser une "Propipette" pour le prélèvement des solutions de NaOH.

III-1-2 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium : un conductimètre mesure la conductance G (en siemens S) de l'électrolyte situé entre les plaques de la cellule conductimétrique.



Lorsqu'on soumet les deux plaques à une différence de potentiel V, il apparaît un courant d'intensité I tel que V = RI. La conductance s'exprime en fonction des caractéristiques de la cellule par la relation :

$$g = \gamma \frac{S}{l}$$

γ est la conductivité (en $S.m^{-1}$) dépendant de la nature des ions, de leurs concentrations et de la température.
On admet :
g : $\Sigma \lambda_i C_i$ (i ions dans la solution, avec λ_i = conductivité molaire de l'ion i et C_i = concentration de l'ion i).

La conductance mesurée dépend donc de deux facteurs :
- de la nature des ions
- elle est proportionnelle à leurs concentrations.

III-1-2-1 Quels sont les porteurs de charge dans un électrolyte ?

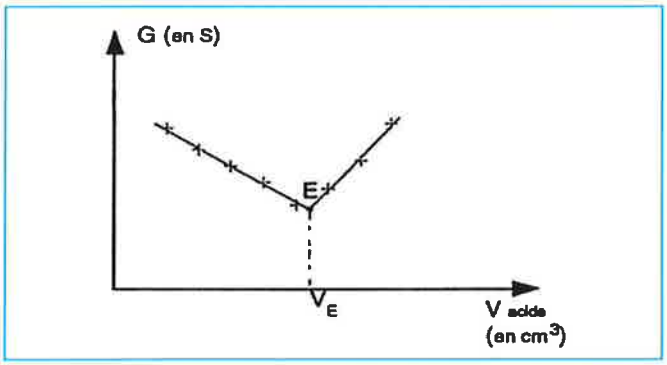
R : Les anions et les cations.

III-1-2-2 Pourquoi alimente-t-on la cellule en courant alternatif de tension assez faible ?

R : Pour éviter toute électrolyse (tension faible) ou polarisation des plaques (courant alternatif).

On place dans un bécher une prise d'essai v_0 = 10 cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium ; on complète avec de l'eau bidéminéralisée et on plonge dans la solution la cellule reliée au conductimètre. On verse l'acide chlorhydrique de concentration molaire C_A mol. L^{-1} à la burette, cm^3 par cm^3, y compris dans la zone du point équivalent E et on ne fera pas de goutte à goutte.

On obtient la courbe G = f(v_A) suivante :



III-1-2-3 Pourquoi utilise-t-on de l'eau déminéralisée ? Quel est le principe de la déminéralisation ?

R : On utilise de l'eau déminéralisée pour que la conductance G ne soit due qu'aux ions intéressant la réaction.
Principe de la déminéralisation : échange d'ions sur une résine échangeuse d'ions.

III-1-2-4 Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage en tenant compte des ions spectateurs.

R : $Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow H_2O + Na^+ + Cl^-$

III-1-2-5 Justifier l'allure de la courbe G = f(v_A) obtenue, sachant que la conductivité molaire des ions hydroxydes HO^- est supérieure à celle des ions chlorures Cl^- et celle des ions H_3O^+ supérieure à celle des ions OH^-.

R : L'addition de HCl à la solution de NaOH a pour effet de diminuer la population en ions OH^-, ceux-ci étant remplacés par des ions Cl^-. Par suite, dans un premier temps, G diminue. Lorsque tous les ions OH^- ont été remplacés par des ions Cl^-, l'addition de HCl augmente la population en ions Cl^- et H_3O^+ : G augmente.

III-1-2-6 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire C_B de la solution diluée d'hydroxyde de sodium et C_A, v_A et v_0.

R : A l'équivalence, on a : $v_0 C_B = v_A C_A$

III-2 Détermination du coefficient de partage K

On verse le butan-1-ol, l'eau et l'acide carboxylique R—COOH dans une ampoule à décanter. On agite, on laisse décanter, on sépare les phases aqueuse et organique, puis on dose l'acide R—COOH présent dans chaque phase, sur une prise d'essai à l'aide de la solution diluée d'hydroxyde de sodium de concentration molaire C_B en présence de deux gouttes d'indicateur coloré. Soit v_E le volume obtenu au point équivalent.

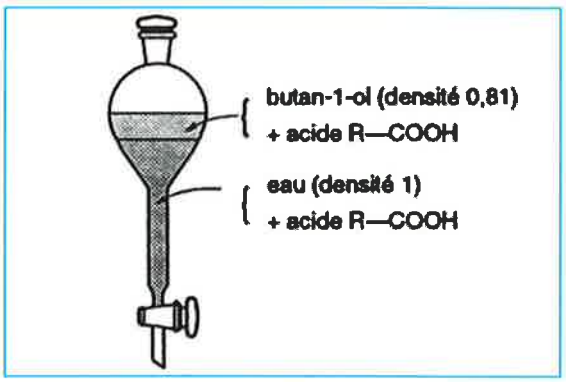
III-2-1 Donner les formules semi-développées du butan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'acide propanoïque.

Identifier leurs groupes fonctionnels.

R : Butan-1-ol : $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH$
groupe fonctionnel alcool primaire : $—CH_2—OH$
Acide éthanoïque $CH_3—COOH$
Acide propanoïque $CH_3—CH_2—COOH$
groupe fonctionnel acide carboxylique : —COOH

III-2-2 Faire un schéma représentant les positions des deux phases dans l'ampoule à décanter ; que contiennent-elles ? Justifiez la position des phases.

R :



III-2-3 Écrire l'équation-bilan du dosage. Quel indicateur coloré est le plus approprié à ce dosage ? Justifiez votre choix.

R : $R—COOH + Na^+ + {}^-OH \rightarrow R\text{-}COO^- + Na^+ + H_2O$
Au point d'équivalence, la solution contient la base $R—COO^-$ et l'ion indifférent Na^+. Par suite, le pH sera supérieur à 7.
La phénolphtaléine, qui vire de l'incolore au rouge entre pH = 8,0 et 10,0, convient pour ce dosage.

III-2-4 Déterminer littéralement la relation entre la concentration molaire [R—COOH] de l'acide présent dans une phase en fonction de v_E, C_B et v_0.

R : A l'équivalence, on a : $[R—COOH]\ v_0 = v_E C_B$

IV - Manipulation : détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

Avant de commencer le travail expérimental, il est impérativement demandé au candidat de prendre connaissance de la totalité du texte proposé.

IV-1 Dosage de la solution d'hydroxyde de sodium par une solution étalonnée d'acide chlorhydrique

On veut doser par conductimétrie une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire approximative $C'_B \approx 2{,}5$ mol.L^{-1} par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire connue exactement C_A (la valeur de C_A sera communiquée en début de séance).

IV-1-1 Dilution

Préparer 100 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium cinq fois moins concentrée que la solution mère, soit C_B sa concentration molaire.

IV-1-2 Dosage

Dans un bécher de 600 cm^3, introduire une prise d'essai v_0 = 10,0 cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium et ajouter environ 400 cm^3 d'eau bidéminéralisée.

Régler le conductimètre et plonger la cellule conductimétrique dans la solution.

Relever dans un tableau la valeur de la conductance G en fonction du volume d'acide chlorhydrique v_A versé à la burette.

Tracer avec soin le graphe $G = f(v_A)$

IV-2 Détermination du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

25 cm^3 de butan-1-ol (d = 0,81)

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors 25,0 cm^3 de solution d'acide propanoïque à 2 mol. L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Bien agiter pendant 5 minutes (attention : une agitation trop vigoureuse provoque une émulsion !). Laisser reposer quelques minutes jusqu'à séparation totale des deux phases. Séparer ensuite les deux phases en les recueillant dans deux flacons secs.

Doser l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse $[R—COOH]_{eau}$: verser une prise d'essai E = 10,0 cm^3 de la phase aqueuse dans un erlenmeyer, ajouter deux gouttes de phénolphtaléine et doser par v_B cm^3 de solution diluée d'hydroxyde de sodium. Faire deux essais concordants (on estime que la précision du dosage effectué est de 1 %). Doser l'acide propanoïque présent dans la phase organique $[R—COOH]_{alcool}$.

Faire deux essais suivant la même méthode, mais en limitant les pertes au maximum pour avoir suffisamment de solution.

IV-3 Efficacité d'une extraction

Verser à l'éprouvette graduée dans une ampoule à décanter :

10 cm^3 de butan-1-ol

25 cm^3 d'eau

Ajouter alors 25,0 cm^3 de solution d'acide propanoïque à 2 mol.L^{-1} (à prélever au distributeur automatique).

Extraire, laisser reposer et séparer les deux phases comme précédemment. Reprendre l'extraction de la phase aqueuse avec 10 cm^3 de butan-1-ol et séparer à nouveau. Reprendre encore l'extraction de la phase aqueuse avec 5 cm^3 de butan-1-ol et séparer à nouveau.

Doser comme précédemment l'acide propanoïque présent dans la phase aqueuse qui vient de subir trois extractions successives. Faire un seul essai.

Très important : récupérer les solutions de butan-1-ol dans les flacons prévus à cet effet !

V - Résultats

Volume de solution mère nécessaire à la dilution : x = ...cm^3.

Dresser un tableau de valeurs $G = f(v_A)$.

Tracer le graphe $G = f(v_A)$ sur papier millimétré.

En déduire le volume v_E d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Calculer la concentration molaire de la solution diluée d'hydroxyde de sodium C_B ainsi que son intervalle de confiance ΔC_B (précision 1 %).

Quelle est la concentration molaire C'_B de la solution mère d'hydroxyde de sodium ?

V_E(cm^3)	C_B(mol.L^{-1})	ΔC_B(mol.L^{-1})	C'_B(mol.L^{-1})

Calculer, pour chaque essai, les concentrations molaires en acide propanoïque et en déduire l'intervalle de confiance ΔC. Quelle valeur conservez-vous pour chaque phase (précision 1 %).

En déduire la valeur du coefficient de partage K de l'acide propanoïque entre l'eau et le butan-1-ol

$$K = \frac{[R—COOH]_{eau}}{[R—COOH]_{alcool}}$$

		V'_E(cm^3)	$[R\text{-}COOH]_{eau}$ (mol.L^{-1})	ΔC(mol.L^{-1})	$[R\text{-}COOH]_{alcool}$ (mol.L^{-1})	K
Phase aqueuse	1er essai					
	2e essai					
Phase organique	1er essai					
	2e essai					

Calculer la concentration molaire en acide propanoïque présent dans la phase aqueuse

Phase aqueuse	V'_E(cm^3)	$[R\text{-}COOH]_{eau}$(mol.L^{-1})

Comparer les concentrations molaires en acide propanoïque obtenues à la suite d'une seule extraction utilisant 25 cm^3 de butan-1-ol et de trois extractions successives utilisant 10, puis 10, puis 5 cm^3 de butan-1-ol. Conclusions ?

VI - Questions supplémentaires : extraction sélective

Pour séparer deux constituants A et B totalement solubilisés dans 50 cm^3 d'eau, on se propose de faire une extraction sélective à l'éthoxyéthane (C_2H_5-O-C_2H_5). Seul le composé A est soluble dans cet éther. On dispose de 60 cm^3 d'éther pour faire cette extraction, ainsi que d'une ampoule à décanter.

VI-1 Est-il préférable :
- d'extraire B en une seule fois avec les 60 cm³ d'éther ?
- de faire 3 extractions successives avec chaque fois 20 cm³ d'éther ?

R : Supposons que le mélange initial contienne m g de B dans 50 cm³ de solution et que l'extraction par l'éther soit telle que l'on ait :

$$\frac{[B]_{\text{éther}}}{[B]_{\text{eau}}} = K = 10 \text{ par exemple}$$

Une extraction par 60 cm³ d'éther extrait x g de B. On a :

$$\frac{\frac{x}{M_B} \times \frac{1\,000}{60}}{\frac{m-x}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \; (M_B = \text{masse molaire de B})$$

$$\text{soit : } \frac{x}{m} = \frac{12}{13} \approx 92\,\%$$

Extraction multiples :

La première extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_1 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10$$

$$\text{soit : } \frac{x_1}{m} = \frac{4}{5} = 80\,\%$$

La deuxième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_2 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \qquad \text{soit : } \frac{x_2}{m} = \frac{4}{25} = 16\,\%$$

La troisième extraction par 20 cm³ d'éther extrait x_3 g de B. On a :

$$\frac{\frac{x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{20}}{\frac{m-x_1-x_2-x_3}{M_B} \times \frac{1\,000}{50}} = K = 10 \qquad \text{soit : } \frac{x_3}{m} = 3{,}2\,\%$$

On a extrait au total : $x_1 + x_2 + x_3$ g de B, soit :
80 + 16 + 3,2 = 99,2 % au lieu de 92 %

Il est donc préférable d'effectuer trois extractions par 20 cm³ d'éther plutôt qu'une seule extraction par 60 cm³ d'éther. Bien que la quantité totale d'éther soit inférieure, on constate que l'extraction avec deux fois 20 cm³ d'éther est déjà meilleure qu'avec une fois 60 cm³.

VI-2 Quelle est, dans l'ampoule à décanter, la phase surnageante ?

R : C'est la phase éthérée (la densité de l'éther par rapport à l'eau est de 0,71).

Besançon, 1989

Extraction sélective (protocole et manipulation)

I - Documentation

I-1 Référence : Rouen, 1990

I-2 Index thématique : extraction - décantation

I-3 Utilisation : classes terminales scientifiques

I-4 Prolongements : voir *Extraction solide-liquide, Chimie organique expérimentale*, M. Blanchard-Desce *et al.*, Hermann, 1987, p. 37.

I-5 Données :

I-5-1 Caractéristiques physiques des principaux composés

Elles sont rassemblées dans le *tableau I.*

I-5-2 Décantation, extraction, lavage

L'isolement d'une substance naturelle ou synthétique nécessite souvent une extraction par un solvant et des lavages destinés à l'élimination des impuretés. Ces opérations se terminent toujours par une décantation.

I-5-2-1 Décantation

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

Au laboratoire, la décantation est, le plus souvent, réalisée dans une ampoule à décanter. Les formes les plus courantes d'ampoules sont représentées ci-dessous :

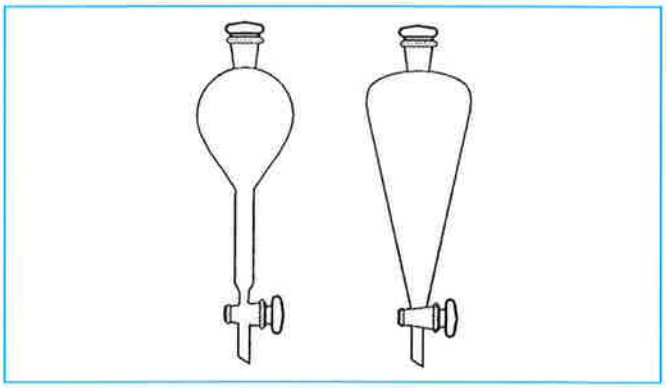


Tableau I- **Caractéristiques physiques des principaux composés.**

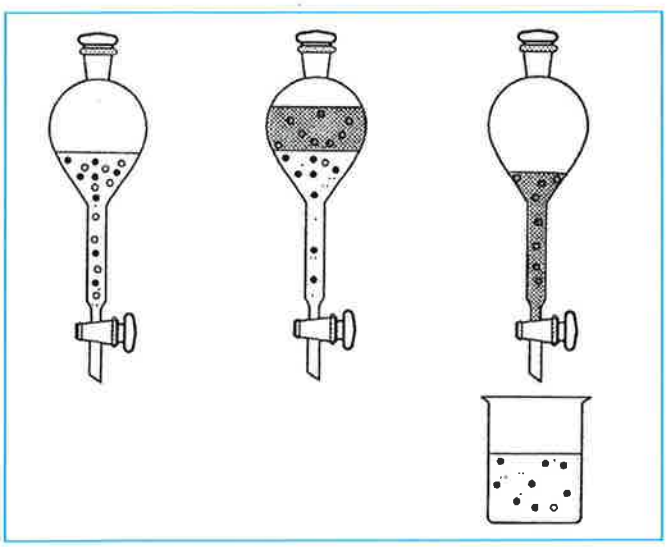
	Acide benzoïque A	Naphtalène B	Aniline C	Éthoxyéthane (éther ou oxyde de diéthyle)	Dichlorométhane
Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	122,12	128,18	93,13	74,12	84,93
Température de fusion (°C)	122,4	80,55	- 6,3	- 116	- 95,1
Température d'ébullition (°C)	249	218	184,1	34,5	40
Densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C	1,2659	1,025	1,0217	0,7137	1,3266
Indice de réfraction par rapport à la raie D du sodium à 20 °C	1,504	1,4003	1,5863	1,3526	1,4242
pK_A	4,19	-	4,65	-	-
Solubilité dans l'eau	ε	i	s	s	
Solubilité dans l'éthanol	ts	s	∞	∞	∞
Solubilité dans l'éthoxyéthane	ts	ts	∞		∞
Solubilité dans la propanone	s	ts	∞		
Solubilité dans le benzène	ts	ts	∞		
Autres solvants	CH_2CL_2 CH_3OH	CH_2CL_2	CH_2CL_2		

Symboles de solubilité :
i : insoluble, ε : très peu soluble, s : peu soluble, ts : très soluble, ∞ : soluble en toutes proportions.

I-5-2-2 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dont elle est souvent difficile à séparer dans un autre solvant dont elle sera facilement isolable. Cette opération réalisée habituellement par agitation est possible, à condition que les deux solvants soit très peu ou pas miscibles entre eux. Elle est d'autant plus efficace que la substance à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial. Par exemple, on peut extraire par l'éther éthylique (éthoxyéthane) une substance organique comme l'acide éthanoïque en solution aqueuse : l'acide éthanoïque est très soluble dans l'éther, lequel n'est pas miscible à l'eau. La *figure* ci-dessous représente schématiquement l'extraction d'un composé organique en solution aqueuse par un solvant.

Lorsque la séparation des deux phases est nette, leur récupération s'effectue de la manière suivante : on enlève le bouchon de l'ampoule, puis on ouvre le robinet pour que la couche inférieure s'écoule jusqu'à la surface de séparation. Il est recommandé d'effectuer la coulée par intermittence et d'appliquer à l'ampoule un léger mouvement de rotation afin d'entraîner entièrement la phase inférieure dont une partie risque d'adhérer aux parois.



A gauche, la solution aqueuse contient un mélange de molécules représentées par des sphères noires et blanches.
Au centre, le solvant d'extraction (zone ombragée) est agité vigoureusement avec la solution aqueuse.
A droite, séparation des deux couches.

I-5-2-2-1 Pourquoi enlève-t-on le bouchon pendant la coulée ?

R : Lorsque le bouchon reste en place, la diminution de volume de liquide qui s'écoule entraîne une dépression dans l'ampoule. Lorsqu'au niveau du robinet la pression dans l'ampoule (gaz + colonne de liquide) est égale à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre et le liquide ne s'écoule plus. L'écoulement peut cependant avoir lieu par intermittence chaque fois qu'une bulle d'air remonte dans l'ampoule.

La valeur de la densité du solvant permet, dans la plupart des cas, de reconnaître les phases aqueuse et organique : par exemple, une phase éthérée forme la couche supérieure, tandis qu'avec le dichlorométhane, la phase organique se retrouve au fond de l'ampoule. Cependant, la densité de la couche aqueuse peut être telle qu'il est difficile d'identifier chaque phase avec certitude. Voici quelques moyens simples d'identification :

– quand il ne reste qu'un faible volume de la couche inférieure, ajouter un peu d'eau dans l'ampoule : la couche inférieure est aqueuse si son volume augmente, sinon elle est organique ;
– ajouter quelques gouttes d'eau : selon qu'elles traversent la couche supérieure ou s'y mélangent, on peut déterminer si cette dernière est organique ou aqueuse ;
– prélever une goutte de l'une des couches et ajouter une goutte d'eau : la miscibilité ou non avec l'eau permet d'identifier les phases organique et aqueuse.

Les solvants d'extraction courants au laboratoire et dans l'industrie sont mentionnés dans le *tableau II*.

II - But de la manipulation

On se propose de séparer par extraction sélective les différents constituants d'un mélange contenant :
14,32 % d'un acide aromatique A : acide benzoïque

Tableau II - **Solvants d'extraction courants.**

Solvant	T_{eb}	D_4^{20}	Avantages	Inconvénients
Éthoxyéthane	34,5	0,7137	Facile à éliminer	Très inflammable
Dichlorométhane	40	1,3266	Facile à éliminer	Forme des émulsions
Trichlorométhane	61	1,47	Assez facile à éliminer	Forme des émulsions Potentiellement cancérogène Ne pas chauffer en milieu basique
Pentane	36	0,626	Facile à éliminer	Très inflammable
Hexane	69	0,659	Facile à éliminer	Très inflammable
Cyclohexane	80-81	0,778	Peu toxique	Facilement inflammable
Toluène	111	0,867	Peu toxique	Inflammable
Trichloroéthène	86-87	1,461	Ininflammable	Modérément toxique
1,2-Dichloroéthane	84	1,253	Peu inflammable	Modérément toxique Vapeurs irritantes
1,1,2-Trichloroéthane	111-114	1,434	Ininflammable	Modérément toxique
Tétrachloroéthène	120-122	1,622	Ininflammable	Modérément toxique

T_{eb} : température d'ébullition (°C)
D_4^{20}: densité à 20 °C par rapport à l'eau à 4 °C

38,10 % d'un hydrocarbure aromatique B : naphtalène
47,59 % d'une amine primaire aromatique C : aniline.

On dispose de 21 g de ce mélange (les pourcentages sont donnés en masses).

III - Protocole opératoire

III-1 Séparation de l'acide aromatique A

Le mélange initial (A + B + C) est dissous dans 50 cm³ de dichlorométhane. On ajoute 15 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium préparée en dissolvant 10 g de NaOH dans 100 cm³ d'eau. L'ensemble est mis dans une ampoule à décanter ; on sépare la phase aqueuse de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses réunies sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane. On réunit les phases organiques dans un erlenmeyer de 100 cm³. Elles seront traitées ultérieurement.

La phase aqueuse est traitée par une solution d'acide chlorhydrique (contenant 1/2 mole de HCl pour 100 cm³) jusqu'à pH = 1. L'acide A précipite. Le précipité est filtré sur Büchner et lavé avec un peu d'eau. Mettre le précipité dans un flacon taré portant une étiquette à votre nom, puis le placer à l'étuve à 80 °C pendant une heure. Peser et déterminer la température de fusion.

III-2 Séparation de l'hydrocarbure aromatique B

La phase organique placée dans l'erlenmeyer est reprise. On ajoute lentement et en agitant 25 cm³ de la solution d'acide chlorhydrique à 1/2 mole pour 100 cm³. La phase aqueuse est séparée de la phase organique. La phase organique est lavée avec deux fois 10 cm³ d'eau. Les phases aqueuses sont lavées avec 10 cm³ de dichlorométhane ; on réunit les phases organiques. La phase aqueuse sera traitée ultérieurement.

La phase organique est séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre ; après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

On obtient un résidu dont on détermine la masse et la température de fusion.

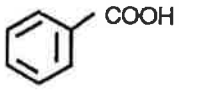
III-3 Séparation de l'amine primaire aromatique C

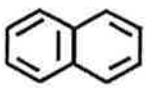
La solution aqueuse précédente est reprise et traitée par une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % jusqu'à pH = 13. On extrait par trois fois 10 cm³ de dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est lavé par 10 cm³ d'eau. La phase organique est ensuite séchée par 5 g de sulfate de magnésium anhydre. Après filtration, elle est placée dans un ballon de 100 cm³ préalablement taré et étiqueté. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'évaporateur rotatif.

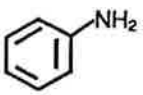
Peser l'amine obtenue et mesurer son indice de réfraction.

IV - Questions

IV-1 Écrire la formule semi-développée de chacun des composés présents dans le mélange.







R : Acide benzoïque — Naphtalène — Aniline

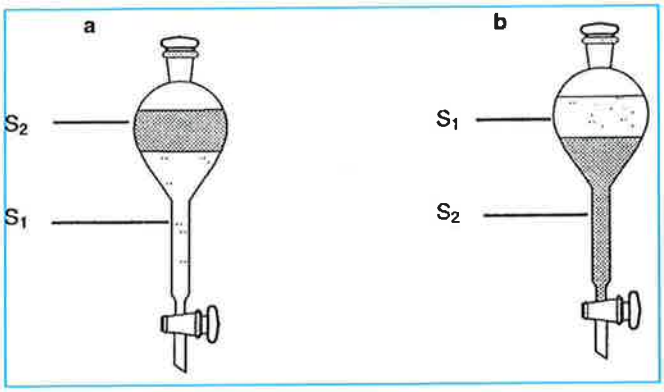
IV-2 Calculer la masse de chacun des constituants du mélange et leur fraction molaire.

R :	A	Acide benzoïque	$m_1 = 3{,}0$ g	$N_A = 0{,}024$
	B	Naphtalène	$m_2 = 8{,}0$ g	$N_B = 0{,}062$
	C	Aniline	$m_3 = 10{,}0$ g	$N_C = 0{,}107$

IV-3 L'éthoxyéthane et le dichlorométhane sont comparables quant au prix ; tous deux sont d'excellents solvants et peuvent être utilisés pour réaliser la présente manipulation. Justifier l'emploi du dichlorométhane de préférence à l'éthoxyéthane.

R : L'éthoxyéthane est très inflammable tandis que le dichlorométhane est peu inflammable.

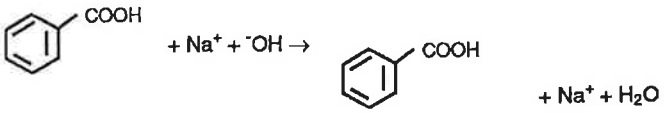
IV-4 Dans l'extraction simple, indiquer où se trouvent la phase aqueuse S_1 et la phase organique S_2 lorsque le solvant organique est :
a) l'éthoxyéthane,
b) le dichlorométhane — compléter le schéma ci-après.



IV-5 Séparation de l'acide aromatique A :

IV-5-1 Au paragraphe III-1, quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ajouté au mélange A + B + C ? Écrire l'équation de la réaction.

R : On transforme l'acide benzoïque très peu soluble dans l'eau en une espèce ionique (le benzoate de sodium) hydrosoluble.



IV-5-2 Après décantation

IV-5-2-1 Que renferme la phase organique ?

R : les composants B et C

IV-5-2-2 Que renferme la phase aqueuse ?

R : l'acide organique A sous forme de sel (benzoate de sodium), espèce ionique hydrosoluble : anion benzoate et cation Na^+

IV-5-3 Au paragraphe III-1, quel est l'intérêt des lavages ?

R : Extraire la totalité du benzoate de sodium (soluble dans l'eau).

IV-5-4 Calculer les volumes v_1 d'acide chlorhydrique concentré (35,7 %, 12 mol.L^{-1}) et d'eau v_2 nécessaires pour obtenir 150 cm³ de solution à 1/2 mole pour 100 cm³. Quelle est sa molarité ?

R : La solution d'acide chlorhydrique est 5 molaire.

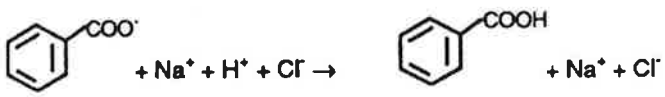
$$v_1 = \frac{1\,000 \times 5 \times 150}{12 \times 1\,000} = 62{,}5 \text{ cm}^3$$

$$v_2 = 150 - 62{,}5 = 87{,}5 \text{ cm}^3$$

(en supposant que la dilution ne s'accompagne pas de variation de volume).

IV-5-5 Quel est le rôle de HCl ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Reprécipiter l'acide benzoïque A



IV-5-6 Quel est le volume de solution d'acide chlorhydrique (à 1/2 mole pour 100 cm³) nécessaire pour neutraliser le milieu ?

R : Il faut neutraliser

$$\frac{10}{100} \times 15 = 1{,}5 \text{ g de NaOH, soit } 0{,}0375 \text{ mol}$$

$$\text{d'où : } v = \frac{1\,000 \times 0{,}0375}{5} = 7{,}5 \text{ cm}^3$$

IV-6 Séparation de l'hydrocarbure B

IV-6-1 Au paragraphe III-2, quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ajouté ? Écrire l'équation de la réaction.

R : Extraction de l'aniline (basique) sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique hydrosoluble.

IV-6-2 Au paragraphe III-2, après décantation

IV-6-2-1 Que contient la phase aqueuse ?

R : L'amine C sous forme de sel d'anilinium, espèce ionique : cation anilinium et anion Cl^-

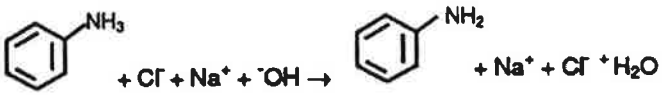
IV-6-2-2 Que contient la phase organique ?

R : Le constituant B

IV-7 Séparation de l'amine C

IV-7-1 Au paragraphe III-3, quel est le rôle de NaOH ajoutée ? Écrire l'équation de la réaction.

R : NaOH, base forte, libère l'aniline de son sel.



IV-7-2 Déterminer le volume théorique v_1 de solution de NaOH à 10 % que l'on doit ajouter pour neutraliser le milieu.

R : Il faut neutraliser 25 cm³ de solution de HCl 5 molaire soit 1,25 mol de HCl nécessitant 1,25 mol de NaOH en solution (10 g pour 100 cm³, soit 2,5 molaire), d'où : $v_1 = 50$ cm³

IV-8 Résultats

IV-8-1 Compléter l'organigramme (*page suivante*) (on notera l'acide A par Ar—COOH, l'hydrocarbure B par Ar—H et l'amine C par Ar—NH_2)

R : 1 = Ar—COOH + Ar—H + Ar—NH_2
2 = Ar—COO^- 3 = Ar—COOH
4 = Ar—H + Ar—NH_2
5 = Ar—H 6 = Ar—NH_3^+ 7 = Ar—NH_2

IV-8-2 Dresser le bilan de l'extraction ; indiquer pour chaque constituant du mélange la masse de produit isolé, une constante physique et le rendement d'extraction. Calculer le rendement global de l'opération.

R :

Acide benzoïque :

$m_A =$

$\rho_A = \frac{m_A}{3} \times 100 =$

$T_F =$

Naphtalène :

$m_B =$

$\rho_B = \frac{m_B}{8} \times 100 =$

$T_F =$

Aniline :

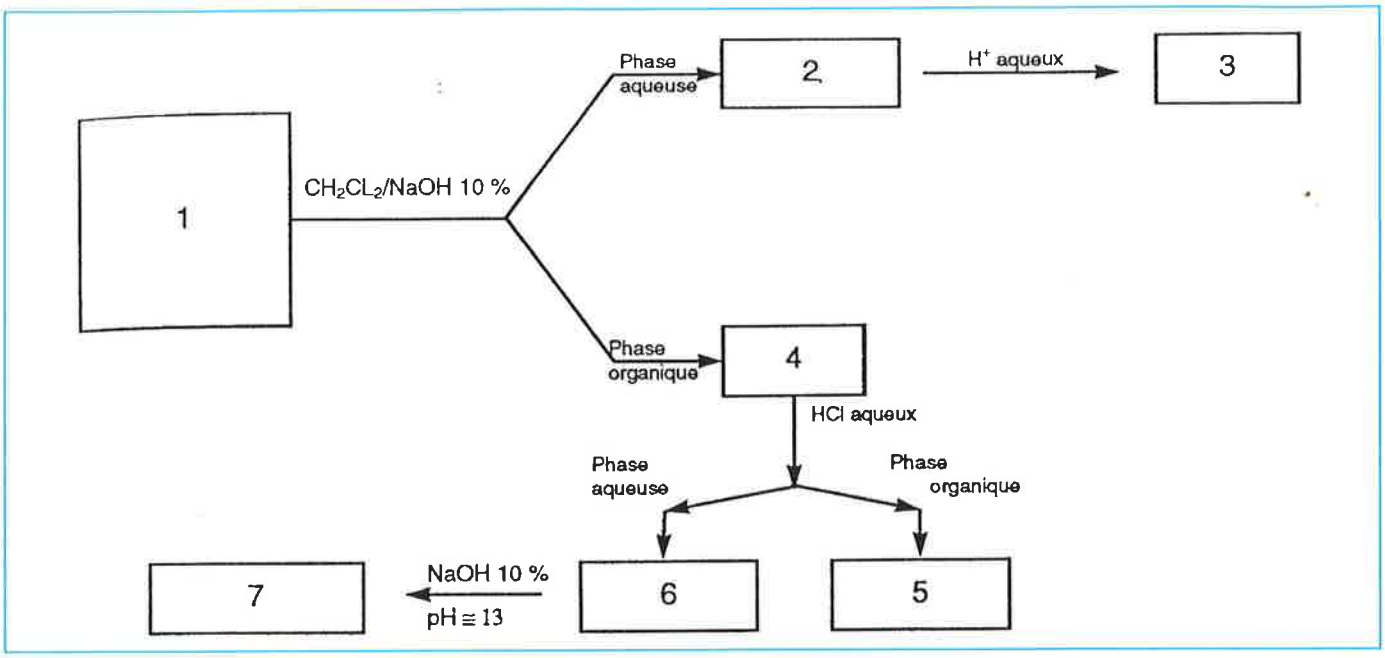
$m_C =$

$\rho_C = \frac{m_C}{10} \times 100 =$

$n_D^{20} =$

Rendement global :

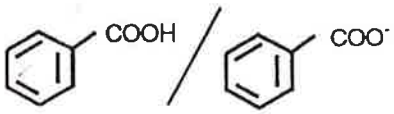
$\rho = \frac{m_A + m_B + m_C}{21} \times$



Organigramme à compléter de la question IV-8-1.

V - Questions supplémentaires

V-1 Pour le couple



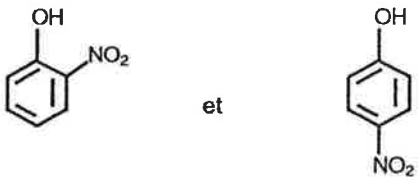
pKA = 10 et pour le couple CH_3COOH /CH_3COO^-, pK_A = 4,8. Le phénol est très peu soluble dans l'eau. Dans une synthèse organique, on obtient à pH = 12 un mélange d'éthanoate de sodium et de phénolate de sodium. Proposer un mode opératoire permettant de séparer les deux constituants sous leur forme acide.

R : On abaisse le pH du milieu en acidifiant : le phénol est libéré. Si l'on veut conserver CH_3COO^-, il faut que le pH soit nettement supérieur à la valeur du pK_A du couple (de l'ordre de 7).
L'anion éthanoate reste alors en solution.
Une extraction au moyen d'un solvant non miscible à l'eau (tel le dichlorométhane) permet de séparer le phénol. Si l'on désire isoler l'acide éthanoïque, on doit acidifier davantage la solution aqueuse après extraction du phénol. On pourrait extraire l'acide éthanoïque par un solvant.

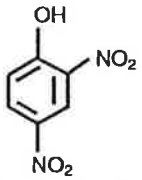
V-2 La bromation du phénol donne le 2,4,6-tribromophénol, solide blanc que l'on isole par filtration, puis séchage. Écrire l'équation de la réaction.

V-3 Le groupe —OH du phénol impose l'orientation des substitutions ultérieures. Quelles sont les positions privilégiées ? En déduire les isomères que l'on obtiendrait par mononitration (fixation de —NO_2) du phénol.

R : Le groupe -OH oriente en ortho (position 2) et en para (position 4). La nitration du phénol conduit donc à un mélange de

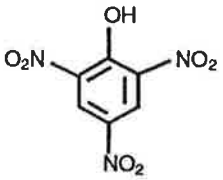


La polynitration conduit d'abord au dérivé dinitré :



2,4-dinitrophénol

puis au dérivé trinitré, l'acide picrique :



2,4,6-trinitrophénol

V-4 Comment peut-on extraire un solide d'un mélange solide + liquide dans lequel il est totalement insoluble ?

On vient de synthétiser un composé solide dans les conditions usuelles.

Quel critère nous permet d'affirmer qu'il s'agit d'un corps pur ?

Quelle technique expérimentale utilise-t-on pour vérifier sa pureté ?

R : On effectue une filtration. Critères de pureté :
- température de fusion déterminée au banc chauffant de Kofler
- spectre de RMN
- spectre d'absorption infrarouge

Aix-Marseille, 1990