

KIT ECOCHIM®

MT07440

Notice d'accompagnement

Noël NOMINE

Julien FLAUS



Avant-propos

La présente notice constitue un document de base dont l'objectif est de familiariser l'enseignant avec le matériel de minichimie de la mallette. Les manipulations décrites correspondent au programme de seconde et sont toutes reproductibles. Elles sont proposées par ordre de difficultés croissantes et peuvent constituer un support de travail pour les élèves.

A cette notice fait suite un fascicule d'approfondissement s'adressant aux enseignants désireux d'aller plus loin. Les expériences de la notice y sont reprises, commentées, approfondies et accompagnées de valeurs chiffrées. D'autre part, des techniques expérimentales (point de fusion au banc Kofler, détermination de l'indice de réfraction, technique de la recristallisation ...) auxquelles il est fait appel sont détaillées dans le livret d'approfondissement. Y figurent également d'autres expériences des classes de première S et terminale S nouveau programme réalisables avec le contenu de la mallette de minichimie.

La mise au point des manipulations décrites a été grandement facilitée par l'aide précieuse apportée par le personnel de laboratoire, Mesdames Geneviève Neumann et Sylvie Drachenberg.

Les Auteurs

Table des matières

Décantation extraction -----	4
Extraction de l'arôme de vanille-----	7
Chromatographie de l'arôme de vanille -----	11
Extraction de l'acétate de linalyle -----	15
Extraction de l'anéthole-----	19
Extraction de l'eucalyptol -----	24
Estérification -----	29
Composition de la mallette -----	36

DECANTATION

EXTRACTION

Objectifs

- approche visuelle de l'extraction
- utilisation de l'ampoule à décanter

Principe

On met à profit la différence de solubilité d'une substance vis à vis de deux solvants non miscibles

Matériel nécessaire

- ampoule à décanter de 50 mL
- tubes à essais
- compte-gouttes
- éprouvette graduée de 10 mL
- entonnoir

Produits nécessaires

- solution aqueuse de dichlore
- solution aqueuse de dibrome
- diiode en solution aqueuse dans KI à $0,1\text{mol.L}^{-1}$
- cyclohexane
- dichlorométhane

Caractéristiques physiques

Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm^{-3})	solubilité dans l'eau	P.F. (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-95	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux
cyclohexane	0,78	insoluble	6	80,7	1,4266	très inflammable, conserver dans un endroit ventilé, à l'écart de toute source de chaleur

Tous les produits sont stockés sous hotte.

Chaque prélèvement de solution aqueuse d'halogène se fait avec gants et lunettes.

Protocole opératoire et exploitation des résultats

Le mode opératoire est valable aussi bien pour le dichlorométhane que pour le cyclohexane.

La seule différence réside dans la position des phases.

Prélever, sous hotte, environ 2 mL de solution aqueuse d'halogène dans un tube à essais.

Diluer avec environ 10 mL d'eau.

Introduire cette phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

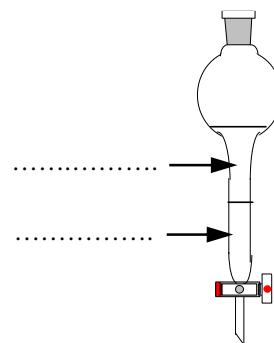
Prélever, sous hotte, 5 mL de solvant extractif et les introduire dans l'ampoule à décanter.

Dans l'expérience réalisée, où se situe :

➤ la phase aqueuse ?

➤ la phase organique ?

Compléter le schéma:



S'aider des données du tableau précédent pour justifier la réponse .

.....

.....

.....

Afin d'identifier la nature des deux phases, observer ce qui se passe en déposant une goutte d'eau (ou de solvant extractif) à la surface de la phase supérieure.

Noter les observations. Que peut-t-on en déduire quant à la nature des deux phases ?

.....

.....

.....

.....

Agiter plusieurs minutes durant, sans excès, afin de prévenir la formation d'une émulsion difficile à éliminer.

Dégazer fréquemment.

Pourquoi est-il nécessaire de dégazer fréquemment ?

.....

.....

.....

Récupérer la phase organique dans un tube à essais. Celle-ci risque d'être trouble à cause de la présence de traces d'eau qu'il convient d'éliminer. A cet effet, introduire une petite spatulée de sulfate de magnésium anhydre. Boucher. Agiter vigoureusement. Filtrer.

Compléter le tableau suivant:

	Teinte avant extraction	Teinte après extraction
solution aqueuse de dichlore		
solution aqueuse de dibrome		
solution aqueuse de diiode		
Cyclohexane		
Dichlorométhane		

Que peut-on conclure des observations du tableau précédent ?

.....

.....

.....

L'extraction par le solvant est-elle totale ? Justifier.

.....

.....

.....

Comment peut-on améliorer l'extraction ?

.....

.....

.....

EXTRACTION DE L'ARÔME VANILLE

Objectifs

Extraire l'arôme contenu dans le sucre à la vanille du commerce en utilisant l'ampoule à décanter.

Introduction

La vanilline est le principe actif des gousses de vanille. C'est l'arôme le plus utilisé dans le monde. Compte tenu du prix élevé de la production de vanille, la vanilline est avantageusement remplacée par l'éthylvanilline, produit de synthèse dont le prix revient en environ 300 fois moins élevé.

Matériel nécessaire

- ampoule à décanter de 60 mL
- éprouvette graduée de 50 mL
- tubes à essais
- tube à hémolyse
- bouchons
- erlenmeyer de 25 mL
- bouchon pour l'erien
- entonnoir
- papier filtre

Produits nécessaires

- sachet de 7,5g de sucre vanillé (arôme naturel)
- sachet de 7,5g de sucre vanilliné (arôme artificiel)
- Sulfate de sodium anhydre
- 10 mL de dichlorométhane

Caractéristiques physiques Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm ⁻³)	solubilité dans l'eau	PF (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-95	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux

Le dichlorométhane doit être prélevé sous hotte.

Protocole opératoire

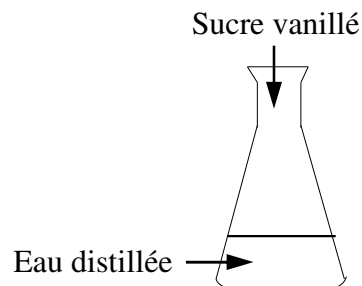
Le sucre à la vanille existe sous 2 formes: le sucre vanillé (à l'extrait naturel) et le sucre vanilliné (à l'arôme artificiel).

Une série de groupes d'élèves réalise la manipulation avec du sucre vanillé tandis qu'une autre série utilisera du sucre vanilliné.

1° Dissolution

Dans l'erlenmeyer de 25 mL, introduire 15 mL d'eau distillée ainsi que le contenu d'un sachet de sucre vanillé (ou de sucre vanilliné).

Boucher. Agiter jusqu'à dissolution complète.



Les teintes des deux solutions sont-elles identiques ? Expliquer

.....

.....

.....

Laquelle des deux solutions semble la plus parfumée ?

.....

.....

2° Extraction

Introduire le contenu de l'erlen dans l'ampoule à décanner.

Rincer l'erlen avec quelques millilitres d'eau distillée que l'on rajoute dans l'ampoule.

Ajouter 10 mL de dichlorométhane.

Agiter plusieurs minutes durant, sans excès, afin d'éviter la formation d'une émulsion qu'il serait difficile à briser.

Dégazer fréquemment.

Pourquoi est-il nécessaire de dégazer fréquemment ?

.....

.....

.....

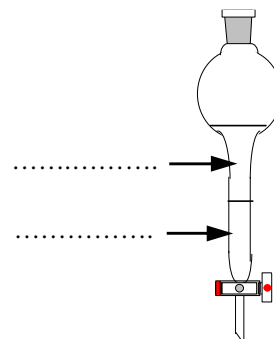
Dans l'expérience réalisée, où se situe :

➤ la phase aqueuse ?

➤ la phase organique ?

Compléter le schéma:

Justifier votre réponse en utilisant les données du tableau précédent .



.....

.....

.....

Afin d'identifier les deux phases, observer ce qui se passe en déposant une goutte d'eau (ou de solvant extractif) à la surface de la phase supérieure.

Qu'observe-t-on ? Que peut-t-on en déduire quant à la nature des deux phases ?

.....

.....

.....

.....

La phase organique est recueillie dans un tube à essais.

3° Séchage

Cette phase organique doit être séchée. Pourquoi ?

.....

.....

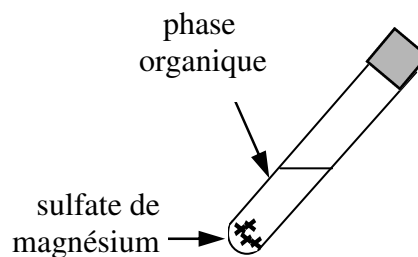
.....

Introduire une petite spatulée de sulfate de sodium anhydre dans le tube à essais.

Boucher. Agiter vigoureusement une bonne minute durant.

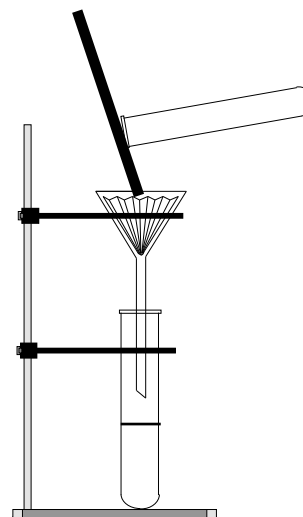
Bien maintenir le bouchon, une petite surpression étant susceptible de se produire.

Si la solution reste trouble, ou si le sulfate de sodium semble "mouillé", rajouter une nouvelle fois un peu de sulfate et agiter à nouveau.



4° Filtration

La phase organique est séparée par filtration comme le montre le schéma ci-contre.



Que contient le filtrat ?

.....

.....

.....

.....

Le filtrat est récupéré et conservé dans un tube à hémolyse bouché pour une analyse ultérieure.(cf chromatographie de l'arôme de vanille)

CHROMATOGRAPHIE DE L'ARÔME VANILLE

Historique

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange. Elle fut découverte par le botaniste Tsvett en 1903. Tsvett avait observé la séparation des colorants de la chlorophylle lorsque la solution qui la contenait migrerait le long d'un papier filtre. Elle est tombée dans l'oubli après sa mort en 1920. Et il fallut attendre 1930 pour que cette méthode soit largement utilisée, puis développée.

Objectif : savoir réaliser et exploiter une chromatographie

Matériel nécessaire

- plaque chromatographique gel de silice sur aluminium
- 2 béchers de 150 mL
- film plastique alimentaire
- cure-dents ou capillaires
- petit cristalliseur
- lampe UV

Produits nécessaires

- extraits de vanilline et d'éthylvanilline
- vanilline et éthylvanilline de synthèse dilués à 1% dans le dichlorométhane (1 pointe de spatulée dans 5 mL de solvant)
- éluant : dichlorométhane / éthanol (96/4 en volumes)
- permanganate de potassium à 0,02 mol.L⁻¹
- diiode

Caractéristiques physiques

Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm ⁻³)	solubilité dans l'eau	PF (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-95	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux
éthanol	0,79	miscible	-117	78	1,3611	très inflammable, à manipuler en dehors de toute présence de flamme
diiode						nocif par inhalation ou contact cutané

Le dichlorométhane doit être prélevé sous hotte.

Protocole opératoire

1° Préparation de la cuve

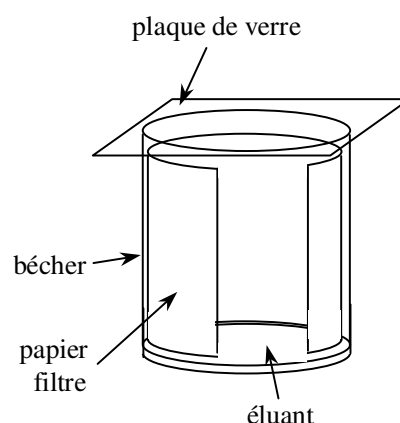
Afin d'éviter l'évaporation de l'éluant au cours de sa migration le long de la plaque, il convient de saturer la cuve en éluant.

Tapisser les 3/4 des parois du bécher servant de cuve avec un morceau de papier filtre.

Introduire 3 mL de dichlorométhane dans la cuve.

Mouiller le papier filtre avec le solvant, puis le plaquer contre la paroi de la cuve

Refermer avec un morceau de film alimentaire.



2° Préparation de la plaque

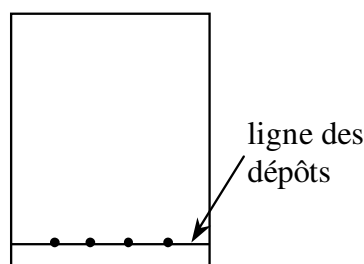
Les dimensions de la plaque sont de l'ordre de 4 cm par 6,5 cm.

Tirer un trait fin au crayon à 7 mm environ du bord inférieur.

Veiller à ne pas creuser la couche de gel de silice.

Marquer, au crayon gras, les dépôts à réaliser.

Emousser la point d'un cure-dents et réaliser 3 à 4 dépôts successifs de l'un des extraits sur le 1^{er} marquage. Pour effectuer ces dépôts, on peut aussi utiliser des tubes capillaires du commerce.



Attendre le séchage entre chaque dépôt.

Utiliser un cure-dent (ou un capillaire) par extrait.

Réaliser les dépôts suivants :

- ◆ Dépôt (1) : vanilline de synthèse diluée à 1% dans le dichlorométhane (1 pointe de spatulée dans 5 mL de solvant)
- ◆ Dépôt (2) : éthylvanilline de synthèse diluée à 1% dans le dichlorométhane (1 pointe de spatulée dans 5 mL de solvant)
- ◆ Dépôt (3) : extrait obtenu à partir du sucre vanillé dilué dans le dichlorométhane (cf extraction de l'arôme de vanille)
- ◆ Dépôt (4) : extrait obtenu à partir du sucre vanilliné dilué dans le dichlorométhane (cf extraction de l'arôme de vanille)

Vérifier si les dépôts ont bien été réalisés en observant la plaque sous une lampe UV. Si ce n'est pas le cas faire un dépôt supplémentaire sur la ou les taches concernées

Si les dépôts ont été correctement réalisés, leur diamètre est de l'ordre de 2 mm.

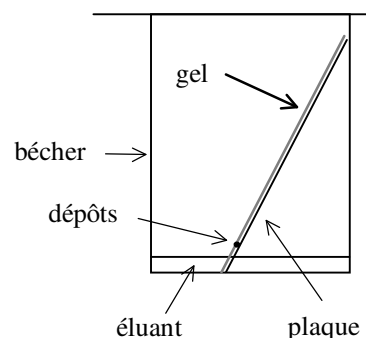
3° Développement

Introduire avec précaution la plaque dans la cuve et refermer avec le film alimentaire.

Ne pas déplacer ni remuer la cuve pour éviter de perturber l'élution.

Lorsque le front du solvant atteint 5 mm environ du bord supérieur, retirer la plaque et marquer sans attendre à main levée le front atteint par l'éluant.

Sécher la plaque avec un sèche-cheveux.



4° Révélation

Les constituants des extraits étudiés étant incolores, il convient de procéder à leur révélation.

Pour cette manipulation, différentes méthodes peuvent être testées.

a) révélation aux UV (254 nm)

Placer la plaque sous un rayonnement UV. Entourer au crayon les taches sombres correspondant aux différentes substances à identifier. Les plaques contiennent généralement un indicateur de fluorescence de surface. Exposée aux UV, la plaque devient fluorescente, sauf aux endroits des taches.

b) révélation aux vapeurs de diiode

Un béccher de 150 mL fermé à l'aide d'une plaque de verre, contenant quelques cristaux de diiode est légèrement chauffé pour conduire à la sublimation du diiode.

Sous hotte, introduire une plaque dans le béccher contenant les vapeurs de diiode.

Au bout de quelques instants, apparaissent les taches des différentes substances à analyser.

Le diiode réagit avec un grand nombre de composés organiques insaturés, conduisant à l'apparition de taches brunâtres.

c) au permanganate de potassium

Immerger la plaque chromatographique dans un petit cristalliseur contenant un fond de la solution de permanganate de potassium, à $0,02 \text{ mol.dm}^{-3}$

Au bout de quelques instants, apparaissent les taches des différentes substances à analyser.

Exploitation des résultats

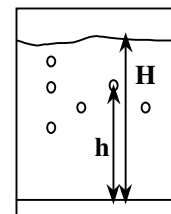
Décrire l'aspect de la plaque chromatographique:

.....

.....

.....

Pour chacune des taches, on peut déterminer le rapport frontal R_f obtenu par la relation : $R_f = h/H$ où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.



Calculer les R_f de toutes les taches observées

.....

.....

.....

.....

Que peut-on en déduire quant à la composition des extraits obtenus à partir du sucre vanillé et du sucre vanilliné ?

.....

.....

.....

L'éthylvanilline se retrouve-t-elle dans la vanille naturelle ?

.....

.....

.....

Parmi les différents constituants dénombrés pour la vanille naturelle, reconnaître la vanilline de synthèse.

.....

.....

.....

EXTRACTION DE L'ACETATE DE LINALYLE

Introduction : Une huile essentielle est un mélange de substances odorantes en général liquides, assez volatiles, et très peu solubles dans l'eau. L'odeur de l'huile essentielle caractérise la plante. L'essence de lavande est constituée principalement d'acétate de linalyle (40%) de linalol (30%), ainsi que de nombreux autres constituants en proportion beaucoup plus faible (de 0,1% à 5%) tels que le géraniol, l'acétate de géraniol, le bornéol, l' α -terpinol, l'ocimène,...

Objectif: Extraire l'huile essentielle de la lavande

Principe: On utilise la propriété que possède la vapeur d'eau à entraîner des huiles essentielles, non miscibles à l'eau, contenues dans certaines plantes.

Matériel nécessaire

- Ballon bicol de 50 mL à fond plat
- Turbulent
- Agitateur magnétique chauffant
- Tête de colonne
- Thermomètre
- Ampoule de coulée
- Ampoule à décanter
- Réfrigérant
- Allonge coudée
- Erlenmeyer de 50 mL
- Cristalliseur de 300 mL

- Cuve chromatographique
- Entonnoir
- Papier filtre

Produits nécessaires

- 2 g de fleurs de lavande mixées
- 20 mL d'eau
- 9 mL de cyclohexane
- Sulfate de magnésium anhydre
- Acétate de linalyle pur
- Linalol pur
- Dichlorométhane

Caractéristiques physiques

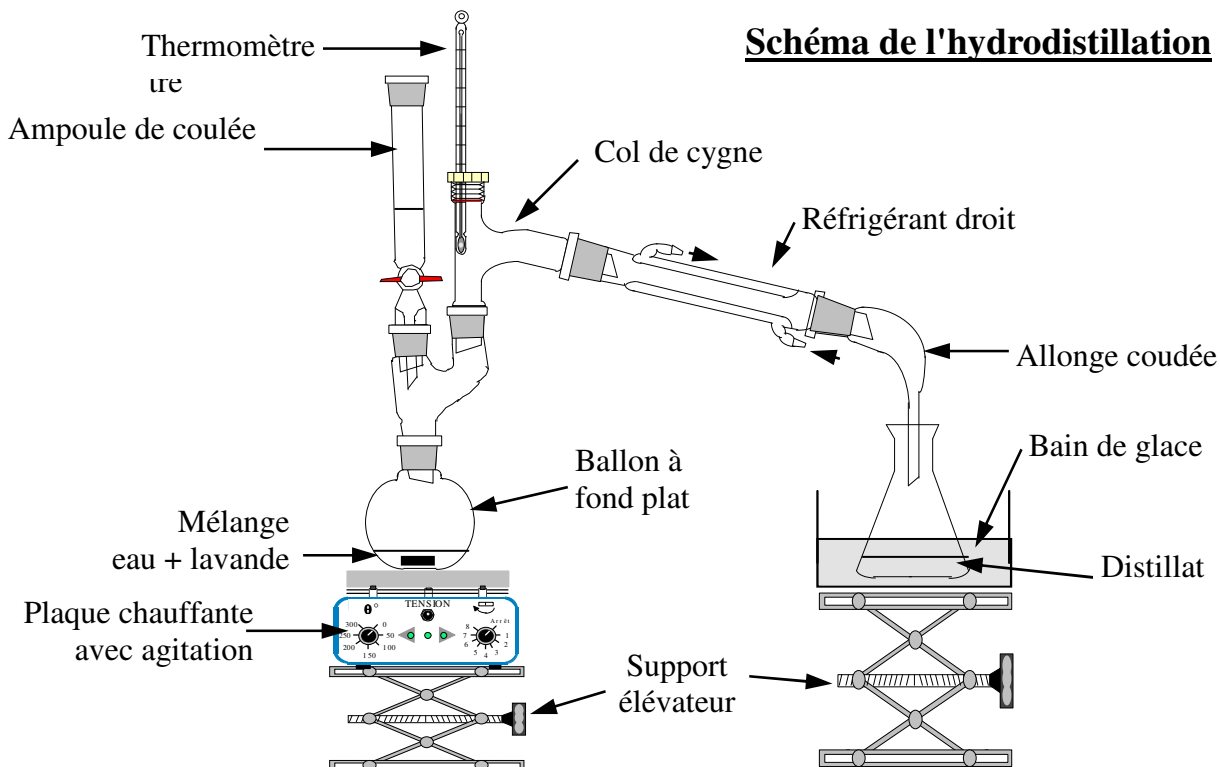
Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm ⁻³)	solubilité dans l'eau	P.F. (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-95	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux
cyclohexane	0,78	immiscible	6	180,7	1,4266	Inflammable, conserver à l'écart de la chaleur
linalol	0,86	immiscible	-117	199	1,4620	irritant, à manipuler avec des gants
acétate de linalyle	0,895	immiscible		220	1,4544	irritant, à manipuler avec des gants

Le dichlorométhane doit être prélevé sous hotte.

Protocole opératoire

1° L'hydrodistillation



Dans le ballon, introduire 2g de lavande broyée, le turbulent et 20 mL d'eau. Porter à ébullition.

Aux premières gouttes de distillat, noter la température en tête de colonne.

$\theta = \dots\dots\dots$

Donner l'aspect des gouttes qui tombent dans l'erlen au cours de la manipulation.

.....
.....

Que recueille-t-on dans l'erlen ?

.....
.....

Si nécessaire, rajouter de l'eau par l'ampoule de coulée.

Arrêter l'ébullition lorsque l'on a recueilli environ 12 à 15 mL de distillat.

Donner l'aspect des gouttes qui tombent dans l'erlen à la fin de la manipulation

.....

2° L'extraction

Verser le distillat dans l'ampoule à décanter.

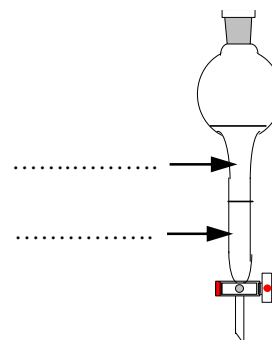
Utiliser 3 fractions de 3 mL chacune de cyclohexane pour extraire l'ester.

Dans l'expérience réalisée, où se situe :

➤ la phase aqueuse ?

➤ la phase organique ?

Compléter le schéma:



S'aider des données du tableau précédent pour justifier la réponse .

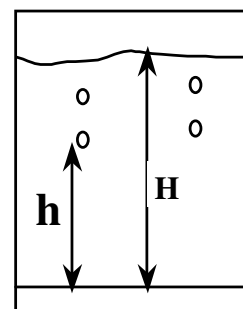
.....

Sécher avec 1 g de sulfate de magnésium anhydre, puis filtrer sur papier filtre.

3° Chromatographie

Réaliser 3 dépôts:

- ♦ le premier avec l'extrait,
- ♦ le second avec le linalol pur dilué à 5% dans le cyclohexane,
- ♦ le troisième avec l'acétate de linalyle pur dilué également à 5% dans le cyclohexane (1 goutte dans 5 mL).



Le développement est réalisé dans une cuve chromatographique par le dichlorométhane.

La révélation peut se faire soit avec une solution aqueuse de permanganate de potassium à 5% (de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$), soit dans des vapeurs de diiode (s'entourer des précautions d'usage) ou encore à la lampe UV.

Décrire l'aspect de la plaque chromatographique:

.....

.....

.....

Pour chacune des taches, on peut déterminer le rapport frontal R_f obtenu par la relation : $R_f = h/H$ où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Calculer les R_f de toutes les taches observées

.....

.....

.....

.....

Que peut-on en déduire quant à la composition de l'extrait obtenu à partir de l'hydrodistillation de la lavande ?

.....

.....

.....

EXTRACTION DE L'ANETHOLE

Introduction

Certaines huiles essentielles se trouvent en quantités suffisantes dans la plante pour pouvoir être extraites par décoction ou macération plutôt que par hydrodistillation ou par entraînement à la vapeur. Le montage s'en trouve avantageusement simplifié. L'anéthole est présent dans la badiane, le fenouil, et surtout dans l'anis. On l'utilise comme matière première dans la fabrication de liqueurs, et en médecine comme stimulant et aromatisant.

Objectif

Utiliser la technique de la décoction suivie d'une extraction par un solvant

Matériel nécessaire

- erlenmeyer de 100 mL
- bécher de 150 mL
- réfrigérant à air
- turbulent
- agitateur magnétique chauffant

Produits nécessaires

- 4 g d'anis étoilé broyé
- dichlorométhane
- cyclohexane
- anéthole dilué à 2% dans le cyclohexane
- sulfate de magnésium anhydre

Caractéristiques physiques

Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm ⁻³)	solubilité dans l'eau	P.E. (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-9,5	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux
cyclohexane	0,78	immiscible	6	80,7	1,4266	Inflammable, conserver dans un endroit ventilé, à l'écart de source de chaleur
anéthole	0,9882	insoluble	21,3	234	1,5615	
estragol	0,965	insoluble		215,5	1,5195	

Protocole opératoire

1° Décoction

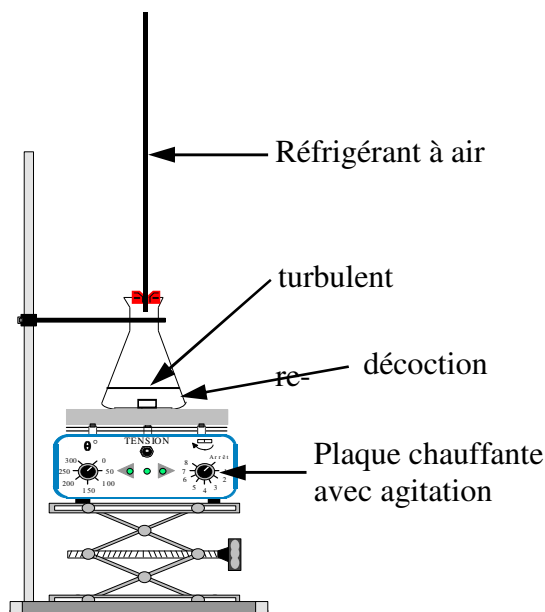
Introduire l'anis étoilé broyé dans l'erlenmeyer.

Ajouter 20 à 30 mL d'eau chaude.

Adapter le réfrigérant à air selon le schéma ci-contre.

Chauffer à reflux 15 minutes environ, puis laisser refroidir.

Filtrer afin de recueillir le filtrat.



Quel intérêt présente un chauffage à reflux ?

.....

.....

.....

Pourquoi utilise-t-on un support élévateur ?

.....

.....

.....

2° Extraction

Verser le filtrat dans l'ampoule à décanter.

Dissoudre 3 g de chlorure de sodium

Extraire avec 2 fois 3 mL de cyclohexane.

Pourquoi ajoute-t-on du chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter ?

Donner 2 raisons

.....

.....

.....

Pourquoi procède-t-on à deux extractions successives ? Quelle est l'avantage par rapport à une extraction unique ?

.....

.....

.....

Dégazer fréquemment.

Pourquoi est-il nécessaire de dégazer fréquemment ?

.....

.....

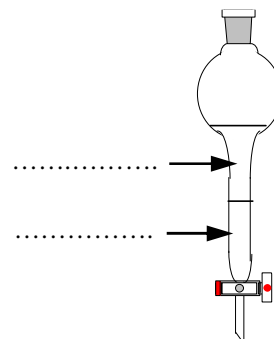
.....

Que contient la phase organique ? la phase aqueuse ?

Dans l'expérience réalisée, où se situe :

- la phase aqueuse ?
- la phase organique ?

Compléter le schéma:



S'aider des données du tableau en début de manipulation pour justifier la réponse .

.....

.....

.....

Les phases organiques successives sont recueillies dans un tube à essais.

3° Séchage

Cette phase organique doit être séchée. Pourquoi ?

.....

.....

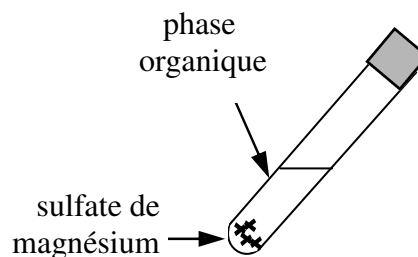
.....

Introduire une petite spatulée de sulfate de magnésium anhydre dans le tube à essais.

Boucher. Agiter vigoureusement une bonne minute durant.

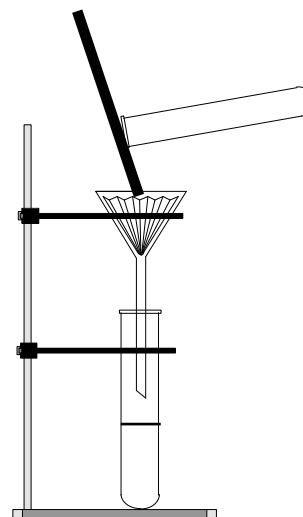
Bien maintenir le bouchon, une petite surpression étant susceptible de se produire.

Si la solution reste trouble, ou si le sulfate de magnésium semble "mouillé", rajouter une nouvelle fois un peu de sulfate et agiter à nouveau.



4° Filtration

La phase organique est séparée par filtration comme le montre le schéma ci-contre.



Que contient le filtrat ?

.....

.....

.....

Celui-ci est récupéré et conservé dans un tube à hémolyse bouché pour l'analyse chromatographique.

5° Chromatographie

Reprendre le protocole décrit dans la chromatographie de la vanille.

La plaque est préparée avec 2 dépôts :

- ♦ un premier dépôt avec le filtrat,
- ♦ le second avec l'huile essentielle d'anéthole du commerce diluée à 2% dans le cyclohexane (2 gouttes dans 5 mL).

L'éluant utilisé pour le développement est le dichlorométhane (3 à 4 mL).

Révéler aux UV.

Décrire l'aspect de la plaque chromatographique:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Pour chacune des taches, on peut déterminer le rapport frontal R_f obtenu par la relation :
 $R_f = h/H$ où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Calculer les R_f de toutes les taches observées

.....

.....

.....

.....

Que peut-on en déduire quant à la composition du filtrat ?

.....

.....

.....

EXTRACTION DE L'EUCALYPTOL

Introduction

Certaines huiles essentielles se trouvent en quantités suffisantes dans la plante pour pouvoir être extraites par décoction ou macération plutôt que par hydrodistillation ou par entraînement à la vapeur. Le montage s'en trouve avantageusement simplifié. L'eucalyptol, utilisé pour ses propriétés antiseptiques dans les soins des voies respiratoires, est présent dans divers végétaux : romarin, laurier, cajepout, et surtout dans l'eucalyptus globulus.

Objectif

Utiliser la technique de la décoction suivie d'une extraction par un solvant

Matériel nécessaire

- erlenmeyer de 100 mL
- bécher de 150 mL
- réfrigérant à air
- plaque chauffante

Produits nécessaires

- 4 g de feuilles d'eucalyptus globulus broyées
- dichlorométhane
- cyclohexane
- eucalyptol dilué à 2% dans le cyclohexane
- sulfate de sodium anhydre

Caractéristiques physiques

Risques et règles de sécurité

	μ (g.cm ⁻³)	solubilité dans l'eau	P.F. (°C)	P.E. (°C)	n	risques, sécurité
dichlorométhane	1,32	20 g/L	-95	40	1,4246	nocif, à manipuler avec gants et lunettes, bien ventiler les locaux
cyclohexane	0,78	immiscible	6	80	1,4266	inflammable
eucalyptol	0,927	très peu soluble		176	1,4586	

Protocole opératoire

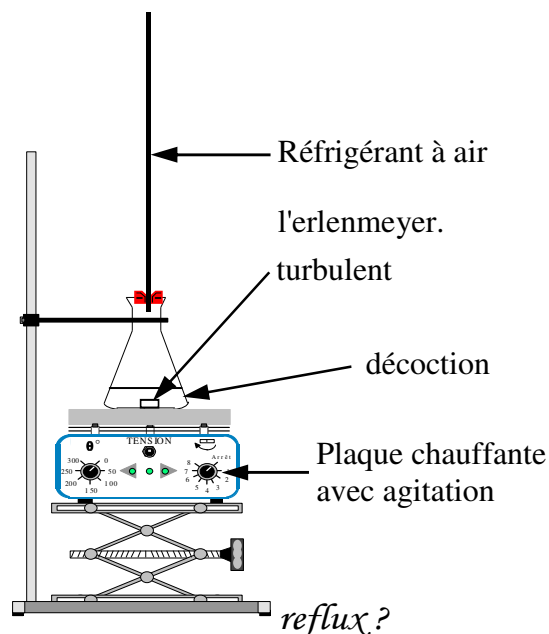
1° Décoction

Introduire les feuilles d'eucalyptus broyées dans

Ajouter 20 à 30 mL d'eau chaude.

Adapter le réfrigérant à air selon le schéma ci-contre.

Chauffer à reflux 15 minutes environ, puis laisser refroidir.



Quel intérêt présente un chauffage à reflux ?

.....

.....

.....

Pourquoi utilise-t-on un support élévateur ?

.....

.....

.....

Filtrer afin de recueillir le filtrat.

2° Extraction

Verser le filtrat dans l'ampoule à décanter.

Dissoudre 3 g de chlorure de sodium

Extraire avec 2 fois 3 mL de cyclohexane.

Pourquoi ajoute-t-on du chlorure de sodium dans l'ampoule à décanter ?

Donner 2 raisons

.....

.....

.....

Pourquoi procède-t-on à deux extractions successives ? Quelle est l'avantage par rapport à une extraction unique ?

.....

.....

.....

Dégazer fréquemment.

Pourquoi est-il nécessaire de dégazer fréquemment ?

.....

.....

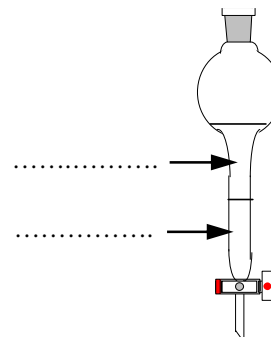
.....

Que contient la phase organique ? la phase aqueuse ?

Dans l'expérience réalisée, où se situe :

- la phase aqueuse ?
- la phase organique ?

Compléter le schéma:



S'aider des données du tableau en début de manipulation pour justifier la réponse .

.....

.....

.....

Les phases organiques successives sont recueillies dans un tube à essais.

3° Séchage

Cette phase organique doit être séchée. Pourquoi ?

.....

.....

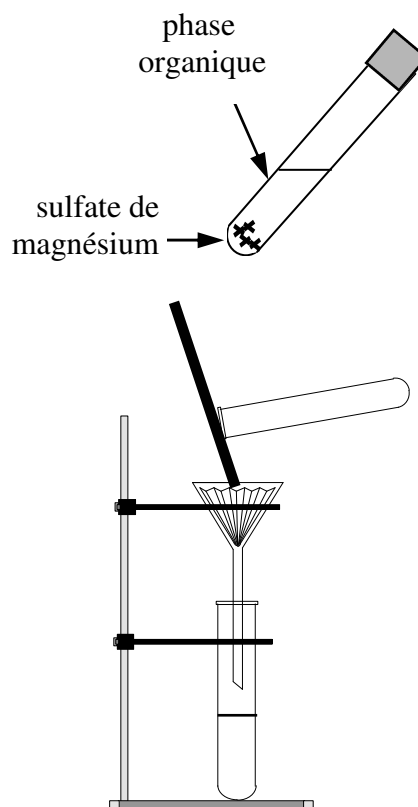
.....

Introduire une petite spatulée de sulfate de sodium anhydre dans le tube à essais.

Boucher. Agiter vigoureusement une bonne minute durant.

Bien maintenir le bouchon, une petite surpression étant susceptible de se produire.

Si la solution reste trouble, ou si le sulfate de sodium semble "mouillé", rajouter une nouvelle fois un peu de sulfate et agiter à nouveau.

**4° Filtration**

La phase organique est séparée par filtration comme le montre le schéma ci-contre.

Que contient le filtrat ?

.....

.....

.....

Celui-ci est récupéré et conservé dans un tube à hémolyse bouché pour une l'analyse chromatographique.

5° Chromatographie

La plaque est préparée avec 2 dépôts :

- ♦ un premier dépôt avec le filtrat,
- ♦ le second avec l'huile essentielle d'eucalyptol du commerce diluée à 2% dans le cyclohexane (2 gouttes dans 5 mL).

L'éluant utilisé pour le développement est un mélange de 3 à 4 mL de cyclohexane et d'acétate d'éthyle (70/30 en volumes)

Révéler aux vapeurs de diiode.

Décrire l'aspect de la plaque chromatographique:

.....
.....
.....

Pour chacune des taches, on peut déterminer le rapport frontal R_f défini par la relation :

$R_f = h/H$ où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Calculer les R_f de toutes les taches observées

.....
.....
.....
.....

Que peut-on en déduire quant à la composition du filtrat ?

.....
.....
.....

ESTERIFICATION

Objectifs

- préparer un ester par distillation
- préparer un ester par relargage

Généralités

L'un des modes d'obtention d'un ester consiste à faire réagir un acide carboxylique avec un alcool.

Sans précaution particulière, cette réaction d'estérification s'accompagne toujours de la réaction inverse : l'hydrolyse de l'ester.

L'équation-bilan, renversible, s'écrit : $acide + alcool \rightleftharpoons ester + eau$

Le tableau ci-dessous donne tout le matériel et produits requis pour réaliser deux estérifications par distillation et deux estérification par relargage.

Les caractéristiques physiques des produits ainsi que leurs risques et les règles de sécurité à observer sont donnés en annexe.

Matériel nécessaire

- élévateur
- cristalliseur
- erlenmeyer
- éprouvette graduée
- allonge coudée
- réfrigérant droit
- col de cygne
- thermomètre
- colonne de Vigreux
- ballon de 50 mL
- plaque chauffante

Produits nécessaires

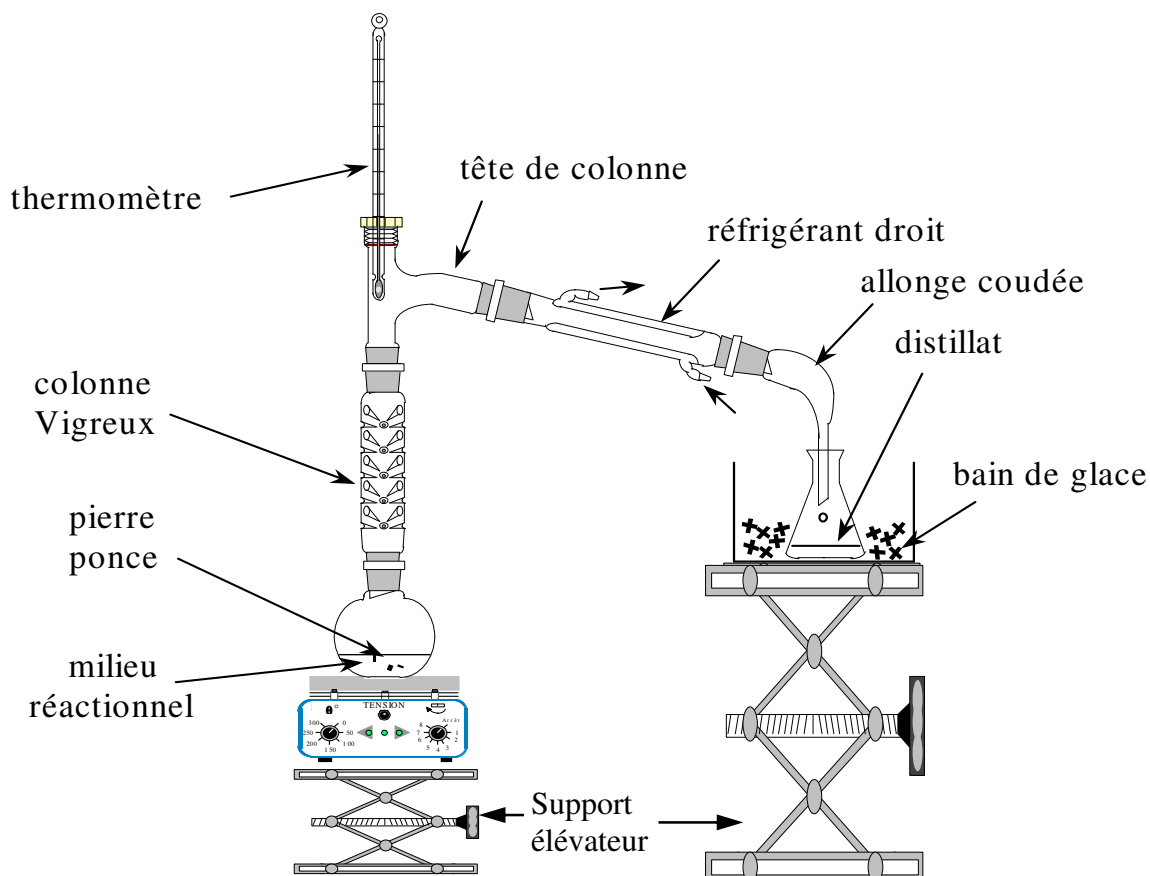
- méthanol
- éthanol
- acide formique
- acide acétique
- butan-1-ol
- alcool isoamylique
- pierre ponce
- acide sulfurique concentré

1 Préparation d'un ester par distillation

Cette méthode est rendue possible lorsque le point de fusion de l'ester est plus bas que l'un quelconque des points de fusion des autres constituants présents.

C'est le cas notamment du **formiate de méthyle** et du **formiate d'éthyle**.

Schéma de la manipulation



Le Vigreux, le ballon et le réfrigérant droit sont fixés aux statifs du socle. Tous les rodages sont solidaires par clips.

Protocole opératoire

Cas du formiate de méthyle

Introduire 7,5 mL d'acide formique ainsi que 8 mL de méthanol dans le ballon de 50 mL

Cas du formiate d'éthyle

Introduire 7,5 mL d'acide formique ainsi que 11,5 mL d'éthanol dans le ballon de 50 mL

La suite du protocole est semblable pour chacun de ces deux esters.

Ajouter sous hotte environ 8 gouttes d'acide sulfurique concentré.

Introduire quelques grains de pierre ponce dont le rôle est de régulariser l'ébullition.
Réaliser le montage schématisé ci-dessus.
Porter à ébullition douce.

Aux premières gouttes de distillat, noter la température en tête de colonne.

$\theta =$

Donner l'aspect des gouttes qui tombent dans l'erlen au cours de la manipulation

.....
.....

Arrêter le chauffage dès l'observation d'une élévation brutale de température.
Chacun des esters peut être identifié par la comparaison entre la température en tête de colonne et la température d'ébullition de l'ester.
Ils sont reconnaissables également à leur odeur. Le méthanoate d'éthyle, par exemple, se caractérise par une odeur de rhum, alors que le formiate de méthyle a une odeur de dissolvant.

Comparer le point d'ébullition relevé en tête de colonne avec celui donné dans le tableau des caractéristiques physiques figurant en annexe. Noter les observations. Conclure.

.....
.....
.....

Mesurer au réfractomètre l'indice de réfraction de l'ester obtenu

$n =$

Comparer cette valeur avec celle donnée dans le tableau des caractéristiques physiques figurant en annexe. Conclure.

.....
.....
.....

On peut encore calculer le rendement ρ de cette synthèse. Dans les 2 cas, l'alcool est en léger défaut et donc constitue le limitant de la réaction.

La relation donnant le rendement s'écrit : $\rho = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}}$

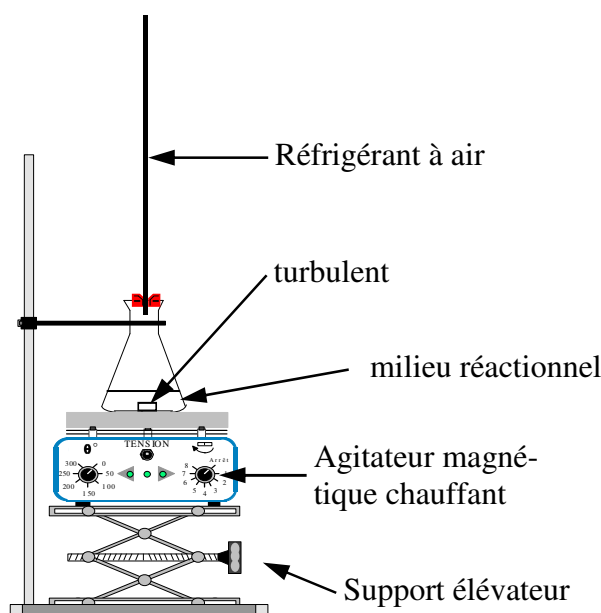
2 Préparation d'un ester par relargage

Lorsque le point de fusion de l'ester à synthétiser est trop proche de l'un des autres produits présents dans le milieu réactionnel, la distillation n'est plus possible.

Tel est le cas de l'estérification par l'acide acétique du butan-1-ol et de l'alcool isoamylique.

On utilise la particularité que possède l'ester à avoir une solubilité dans l'eau inférieure aux réactifs qui lui ont donné naissance. On a ensuite recours à la technique du relargage.

Schéma de la manipulation



Protocole opératoire

Prévoir dès à présent le bain-marie comme le montre le schéma ci-dessus.

Cas de l'acétate d'isoamyle

On introduit 3 mL d'acide acétique pur ainsi que 6 mL d'alcool isoamylique dans l'erenmeyer de 25 mL.

Cas de l'acétate de butyle

On introduit 3 mL d'acide acétique ainsi que 5 mL de butan-1-ol dans l'erenmeyer de 25 mL.

La suite du protocole est semblable pour chacun de ces deux esters.

Ajouter sous hotte environ 8 gouttes d'acide sulfurique concentré.

Introduire le turbulent.

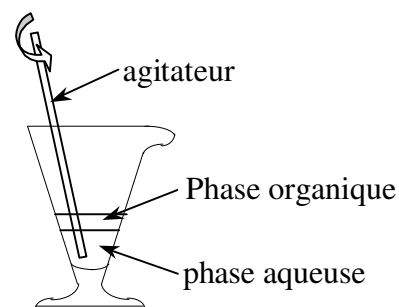
Adapter le réfrigérant à air, puis placer l'ensemble au bain-marie.

Maintenir l'agitation 10 minutes environ.

Refroidir en suite l'erlenmeyer sous l'eau froide, puis verser le milieu réactionnel dans un verre à pied contenant de l'eau salée.

Agiter et laisser reposer.

La phase organique surnage.



Pourquoi la phase organique surnage-t-elle ?

.....

.....

Chacun des esters est reconnaissable à son odeur :

- ♦ l'acétate d'isoamyle est reconnaissable à son odeur de bonbon anglais
- ♦ l'acétate de butyle rappelant celle de la banane.

Quelle est la composition de la phase organique recueillie précédemment ?

(S'aider des solubilités dans l'eau des produits présents dans le milieu réactionnel)

.....

.....

.....

La composition de la phase organique peut être confirmée par une chromatographie sur couche mince. (cf chromatographie de l'arôme vanille)

L'éluant est un mélange cyclohexane / éthanoate d'éthyle (70 /30 en volumes)

Réaliser les dépôts suivants :

- ♦ Dépôt (1) : phase organique diluée à 1% dans le cyclohexane (1 goutte dans 5 mL de solvant)
- ♦ Dépôt (2) : alcool dilué à 1% dans le cyclohexane (1 goutte dans 5 mL de solvant)

La révélation se fait sous UV (254 nm) ou dans des vapeurs de diiode ou dans une solution à 5% de permanganate de potassium.

Décrire l'aspect de la plaque chromatographique:

.....

.....

.....

Pour chacune des taches, on peut déterminer le rapport frontal R_f obtenu par la relation :

$R_f = h/H$ où h désigne la hauteur atteinte par la tache et H la hauteur atteinte par le front de l'éluant.

Calculer les R_f de toutes les taches observées

.....

.....

.....

.....

Que peut-on en déduire quant à la composition de la phase organique ?

.....

.....

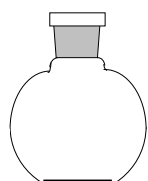
.....

Caractéristiques physiques

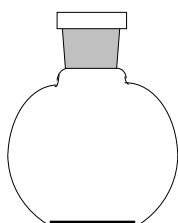
	Masse molaire	μ (g.cm ⁻³)	PF (°C)	PE (°C)	n	Solubilité (g/L) par rapport à l'eau à 20°C
méthanol						
éthanol						
butan-1-ol						
acide formique						
alcool isoamylique						
acide acétique						
formiate de méthyle						
formiate d'éthyle						
acétate d'isoamyle						
acétate de butyle						

Risques et règles de sécurité à observer

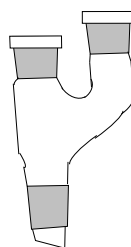
Composition de la mallette



Ballon à fond plat
de 25 mL



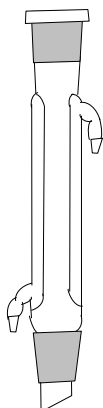
Ballon à fond plat
de 50 mL



Chandelier double



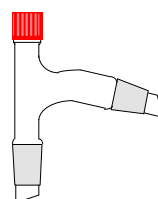
Ampoule de coulée
simple



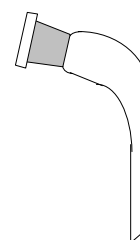
Réfrigérant de



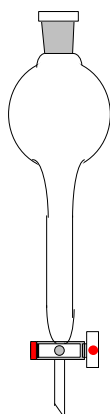
Colonne Vigreux



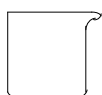
Tête de colonne
avec prise thermo-
mètre



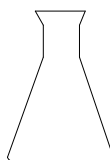
Allonge coudée
simple



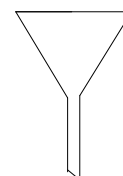
Ampoule à décanter



Bécher de 25 mL



Erlenmeyer de
25 mL



entonnoir



turbulent



Bouchon PTFE



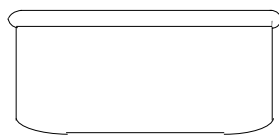
Tube à hémolyse



Éprouvette graduée
de 10 mL

clips

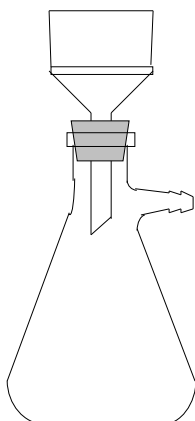
Matériel accessoire



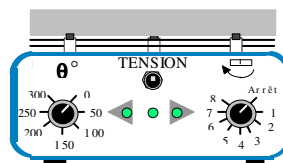
Cristallisateur de 300 mL



Noix et tige de fixation



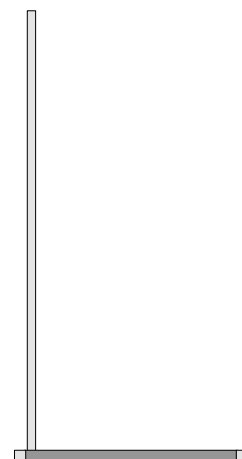
Büchner + fiole à vide



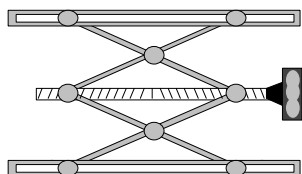
Agitateur magnétique chauffant



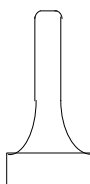
Thermomètre



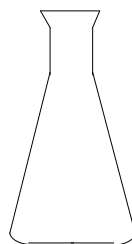
Socle de fixation



Support élévateur ou boy



Tapon



Erlenmeyer de 100 mL



Baguettes de verre

Plaques chromatographiques
Capillaires ou cure-dents
Trompe à vide
Feuille anglaise
Tube de graisse à rodage
Anneau support pour l'ampoule à décanter.
Papier filtre plissé
Papier filtre

Les schémas présentés ont été réalisés avec le logiciel VERIKIT de Pierron