

Expérience # 7

Analyse fonctionnelle qualitative

1. But

Le but de l'expérience consistera à réaliser quelques tests qualitatifs qui permettent d'identifier certains groupements fonctionnels par des réactions simples.

2. Théorie

Un des buts de la chimie organique consiste à identifier les substances présentes dans un mélange quelconque. Cette identification doit être effectuée en suivant une certaine logique scientifique :

- Premièrement, il faut séparer et purifier tous les composés retrouvés dans le mélange. Pour ce faire, nous utilisons les techniques de bases telles la recristallisation, l'extraction par solvant, la distillation, la sublimation, la chromatographie, ...
- Ensuite, il faut déterminer les caractéristiques de la molécule telles sa masse molaire (spectroscopie de masse ou propriétés colligatives), ses groupements fonctionnels (analyse qualitative) et sa composition centésimale (analyse élémentaire des éléments C, H, O, S, X, N...).
- Il faut enfin déterminer sa structure réelle (méthodes instrumentales, réactions avec différents intermédiaires chimiques et comparaison des propriétés)

À l'heure actuelle, nous sommes en mesure de séparer tous les constituants d'un mélange à l'aide des techniques que nous avons préalablement expérimentées. Nous pouvons aussi savoir la masse molaire grâce à des propriétés colligatives telles l'abaissement de la température de fusion ou l'osmose...

Nous serions capable de déterminer la composition centésimale grâce à l'analyse élémentaire afin de révéler la formule empirique du composé étudié. À cette étape, la connaissance d'éléments structuraux et fonctionnels permettrait d'élucider la structure réelle de notre substance inconnue. Ici, nous ne réaliserons pas l'analyse élémentaire ni l'analyse structurale complète (par RMN, résonance magnétique nucléaire, par spectroscopie de masse et par spectroscopie infrarouge). Nous ferons différents tests qualitatifs qui nous permettront d'avoir une meilleure idée sur la nature d'une espèce inconnue.

La première étape consistera à attribuer un groupement fonctionnel grâce à la solubilité dans différents solvants. Le schéma des étapes est décrit à la figure 1 qui suit.

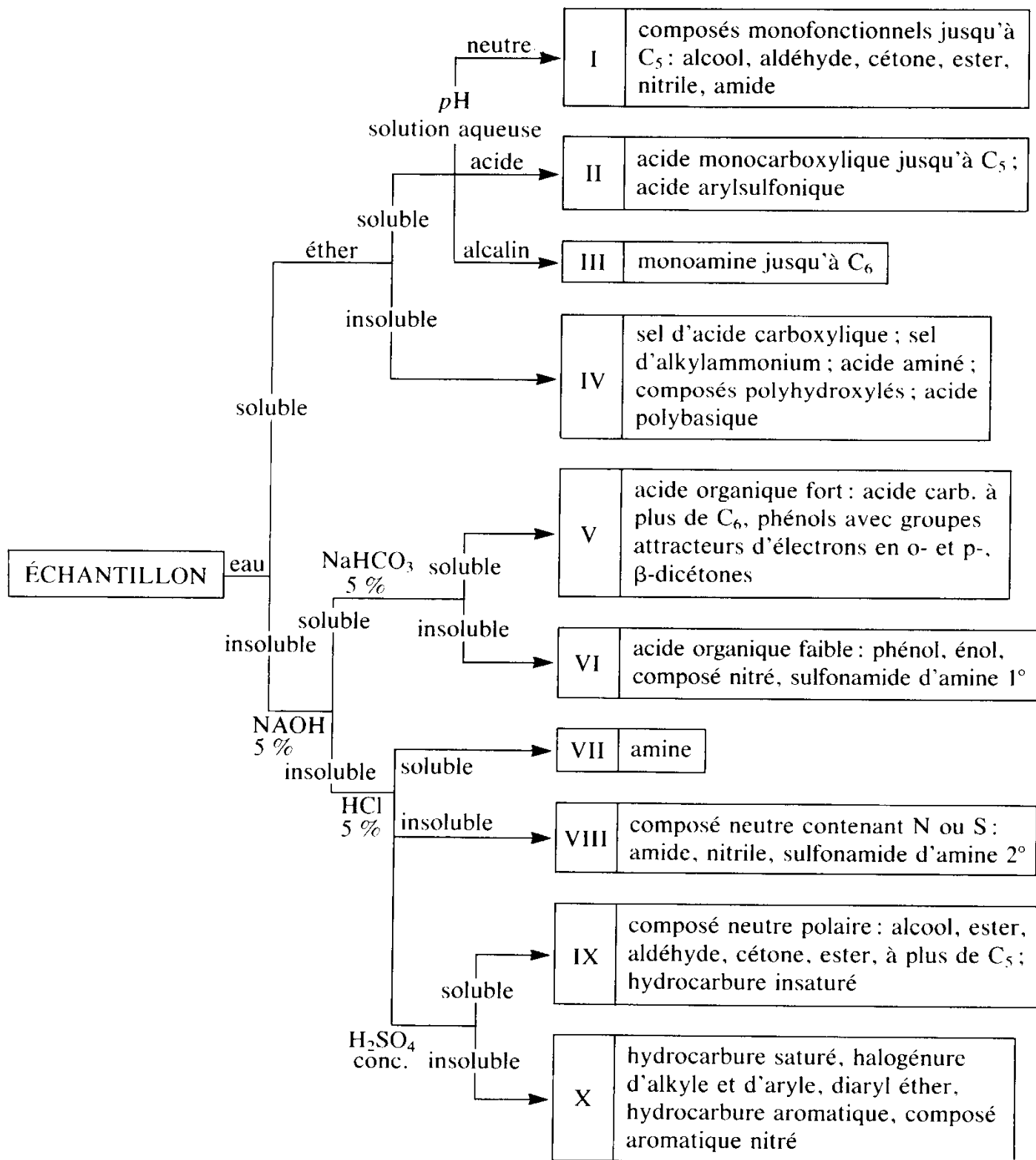


Figure 1. Attribution d'un groupement fonctionnel selon la solubilité dans divers milieux

3. Mode opératoire

3.1 Classification du composé par des tests de solubilité dans différents milieux.

1. Notez les caractéristiques évidentes de chacun de vos composés inconnus (n'oubliez pas de noter chaque numéro).
2. Réalisez les tests de solubilité proposés à la figure # 1.
 - A. Pour se faire, ajoutez trois à quatre gouttes de votre composé inconnu pur dans une éprouvette propre. Ajoutez ensuite 3 mL de solvant (l'eau distillée dans un premier temps) par portions de 0,5 mL à 1,0 mL. Agitez après l'ajout de chaque portion et notez vos observations. Si le composé se solubilise avant l'ajout de 3 mL, notez le volume exact ajouté pour le solubiliser. Notez toutes vos observations

Suggestion : Avant de commencer l'ajout, graduez vous-même une pipette pasteur que vous utiliserez pour les ajouts. Pour ce faire, ajoutez 5,0 mL d'eau dans un cylindre gradué. Prélevez une quantité donnée avec la pipette pasteur et notez le niveau à l'aide d'un marqueur à encre indélébile. Déterminez le volume prélevé dans le cylindre. Refaites pour un volume différent...

Vérifiez aussi le volume approximatif d'une goutte délivrée à l'aide d'une pipette pasteur (comptez les gouttes requises pour obtenir 1,0 mL dans un cylindre gradué).

- B. Déterminez le pH de la solution aqueuse (dans le 3 mL d'eau distillée) à l'aide d'un papier indicateur de pH.
- C. Que la dissolution soit complète ou partielle, récupérez la couche aqueuse (éliminez la couche organique) et neutralisez avec une solution acide ou basique selon le cas. Observez ce qui se passe (solution brouillée, changement de couleur, effervescence, séparation en deux phases, émulsion...)

3.2 Tests chimiques plus spécifiques, confirmation

Pour chaque inconnu, vous devrez effectuer les tests chimiques de confirmation nécessaires à l'identification. Vous confirmerez donc les résultats obtenus avec les tests de solubilité.

Notez que les tests sont présentés dans un ordre aléatoire et qu'ils doivent être effectués de façon sélective sur l'échantillon inconnu.

3.2.1 Tests des alcanes, alcènes, alcynes et aromatiques

A) Le test au permanganate de potassium (alcène et alcyne)

1. Dissolvez 0,1g ou 0,1 mL (~3 gouttes) de l'inconnu dans 2 mL d'éthanol dans une éprouvette.
2. Ajoutez 10 gouttes d'une solution aqueuse de KMnO_4 0,5%. Agitez pendant 5 minutes et observez attentivement. S'il y a réaction, c'est un alcène ou un alcyne. Cependant, la présence d'une fonction oxydable peut fausser ce test...

B) Le test au nitrate d'argent en solution dans l'ammoniaque ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$) (alcyne terminal)

1. Versez 2 mL de AgNO_3 2% dans une éprouvette et ajoutez goutte à goutte une solution d'ammoniaque concentrée de façon à saturer la solution (le précipité brun d'oxyde d'argent qui se forme lors de l'ajout est à peine présent). Diluez ensuite avec environ 2 mL d'éthanol.
2. Ajoutez 3 gouttes du composé inconnu et agitez. L'apparition d'un précipité indique la présence d'un alcyne terminal qui peut être explosif lorsque sec. Il est donc TRÈS important de la détruire...
3. Décantez le surnageant et dissolvez le précipité dans HNO_3 ou HCl moins de 6M.

C) Le test des hydrocarbures aromatiques

1. Versez 2 mL de l'inconnu liquide ou une solution de 0,5g de l'inconnu solide dans 2 mL de cyclohexane ou chloroforme dans une éprouvette propre et sèche.
2. Ajoutez un grain d'azoxybenzène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}(\text{O})=\text{N-C}_6\text{H}_5$) et environ 0,1g de AlCl_3 anhydre au tout. Agitez.
3. S'il n'y a pas apparition d'une couleur, chauffez le tout quelques minutes. Une couleur orange à rouge ou une couleur brune indique un test positif.

3.2.2 Tests des aldéhydes et cétones

A) Le test (DNHP : 2,4-dinitrophénylhydrazine) (aldéhydes ou cétones)

1. Dissolvez 0,2g ou 0,2 mL (5-6 gouttes) de l'inconnu dans 1 mL de méthanol dans une éprouvette.
2. Ajoutez 2 mL du réactif DNHP (3 g de DNHP dissous dans 15 mL de H_2SO_4 conc. qui sont mélangés doucement à un mélange de 20 mL d'eau et 70 mL d'éthanol) et agitez.
3. Le test est positif s'il y a formation d'un précipité jaune, orange ou rouge.

B) Le test de Tollens, $Ag(NH_3)_2OH$ (aldéhyde)

1. Dissolvez 2 gouttes ou 0,05 g d'échantillon dans un minimum d'eau ou d'éthanol.
2. Versez 2 mL du réactif de Tollens (solution de 1 mL de $AgNO_3$ 10% et 1 mL de $NaOH$ 10% à laquelle on ajoute goutte à goutte en agitant NH_4OH 6M jusqu'à dissolution du précipité) dans une éprouvette propre.
3. Ajoutez goutte à goutte sous agitation constante la solution préparée à la première étape.
4. Laissez reposer. S'il ne se forme aucun miroir d'argent ou précipité, chauffez légèrement. L'apparition d'un miroir d'argent indique la fonction aldéhyde.

3.2.3 Tests des alcools

A) Le test de Lucas (alcools à moins de 6 carbones 1° , 2° ou 3°)

1. Versez 1 mL du réactif de Lucas ($ZnCl_2$ dans $HCl_{conc.}$) dans une éprouvette propre. Ajoutez 4-5 gouttes du composé que l'on croit être un alcool et agitez vigoureusement.
2. Au départ, la solution est claire. Si elle devient brouillée très rapidement, l'alcool est tertiaire, si le temps requis est d'environ 5 minutes, l'alcool est secondaire et si le temps est très élevé (heure(s)), l'alcool est primaire.

B) Le test au chlorure ferrique ($FeCl_3$) (phénols ou énols)

1. Versez 2 mL de chloroforme dans une éprouvette propre et sèche et ajoutez 5 gouttes ou 0,1 g de l'inconnu. Dissolvez le tout.
2. Ajoutez 2 gouttes du réactif Fe III ($FeCl_3$ anhydre 1% dans le chloroforme) et 3 gouttes de pyridine et agitez le tout. L'apparition d'une coloration indique la présence d'un phénol ou d'un énol. D'autres fonctions telles amide, nitrile ou esters peuvent fausser le test...

C) Le test de Jones (distinction alcools 1° ou 2° / 3°)

1. Versez 1 mL d'acétone dans une éprouvette propre et ajoutez 1 goutte ou 0,02 g du composé inconnu.
2. Ajoutez une goutte du réactif de Jones (25 g de CrO_3 dissous dans 25 mL de $H_2SO_{4\ conc.}$ mélangés lentement à 75 mL d'eau froide) et agitez. Le test est positif s'il y a apparition d'une couleur turquoise en quelques minutes. Le test est faussé par la présence de la fonction aldéhyde qui réagira aussi. Si l'alcool est tertiaire, la couleur orange persistera

3.2.4 *Test des acides carboxyliques*

1. Ajoutez une petite pointe de spatule de NaHCO_3 et 1 mL d'eau dans une éprouvette.
2. Versez quelques gouttes de l'échantillon dans l'éprouvette et agitez fortement. S'il y a effervescence, c'est un acide carboxylique. Notez que si les solutions sont peu solubles, il est possible d'ajouter un peu de méthanol pour faciliter la dissolution.

3.2.5 *Test des nitriles et des amides*

1. Versez 5 mL de NaOH 10% dans une éprouvette que vous fixerez de façon à pouvoir porter à ébullition plus tard (avec une plaque chauffante et peut-être un bain marie)
2. Ajoutez 0,2g ou 6 gouttes de l'inconnu dans l'éprouvette et agitez. Humectez un papier indicateur de pH et fixez-le au dessus de l'éprouvette.
3. Portez à ébullition. Le dégagement d'ammoniac (pH alcalin) indique un test positif.

3.2.6 *Test de la fonction nitro*

1. Dissolvez 0,2g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans environ 2 mL d'eau distillée dans une éprouvette.
2. Ajoutez 2-3 gouttes de l'échantillon (ou 0,04 g) à l'éprouvette.
3. Versez 1 goutte de H_2SO_4 2M et 1 mL d'une solution de KOH dans l'éthanol 2M.
4. Fermer l'éprouvette avec un bouchon et agitez vigoureusement. L'apparition d'un précipité rouge à brun indique un test positif.

3.2.7 *Test des halogénures*

1. Versez 2 mL d'une solution de AgNO_3 2% dans l'éthanol dans une éprouvette.
2. Ajoutez 1 goutte de l'inconnu (ou quelques gouttes d'un solide inconnu dissous dans l'éthanol).
3. Agitez et notez le temps requis pour l'apparition d'un précipité. Si aucun précipité n'apparaît après quelques minutes, chauffez et continuez à mesurer le temps. Si le précipité est apparu rapidement, c'est un iodure ou un bromure primaire ou secondaire, ou un chlorure tertiaire. Si le précipité apparaît après le chauffage, c'est un chlorure primaire ou secondaire.

4. Ajoutez 2-4 gouttes de HNO_3 5% et agitez. Si le précipité disparaît, le test a été faussé par la présence d'une fonction acide carboxylique et les résultats sont invalides.

3.2.8 *Test des amines (test de Hisnberg)*

1. Versez 4 mL d'eau distillée dans une éprouvette et 4 gouttes de votre composé inconnu (ou 0,1 g).
2. Ajoutez 1 mL de NaOH 10% et 7 gouttes de chlorure de benzènesulfonyle ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$).
3. Bouchez l'éprouvette et agitez vigoureusement pendant 5 minutes. Notez vos observations (chaleur, précipité, couleur, turbidité). L'absence de réaction indique possiblement une amine tertiaire.
4. Chauffez légèrement et agitez encore quelques minutes. Vérifiez le pH de la solution et rendez le milieu alcalin en ajoutant goutte à goutte une solution de NaOH. Agitez encore.
5. Vérifiez la précipitation dans un bain de glace (grattez les parois avec une tige de verre, évidemment à l'intérieur ☺).
6. Ajoutez 5 mL d'eau et agitez vigoureusement. Si le précipité demeure insoluble, l'amine est probablement secondaire.
7. Acidifiez avec HCl 6M. S'il y a précipitation, l'amine est possiblement primaire.

4. Cahier de laboratoire

1. Titre de l'expérience
2. But
3. Données et observations

5. Rapport de laboratoire

1. Page titre
2. Données et observations (8,0 pts)
 - Résumez vos données et observations pour chaque composé inconnu. Traitez chaque inconnu individuellement (un à la fois) et résumez toutes les observations incluant les tests de solubilité et les tests spécifiques effectués.
3. Résultats et analyse(12,0 pts) ***** La qualité des résultats est évaluée*****

Vous serez évalué en fonction de l'exactitude de l'identification d'un maximum d'inconnus, de la démarche suivie (réalisation de tous les tests nécessaires qui sont JUSTIFIABLES en fonction des résultats des tests qui précèdent) et de l'explication des résultats.

- Identifiez chaque inconnu qui vous a été attribué (dans un tableau).
- Pour chaque composé inconnu, décrivez le cheminement (raisonnement) permettant de faire l'identification. Expliquez ce que le résultat de chaque test effectué vous a indiqué et ce pour chaque inconnu traité.