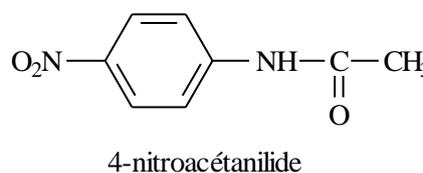
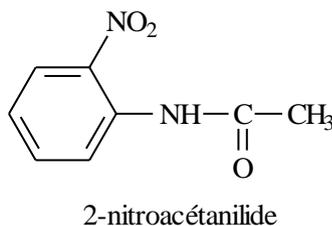
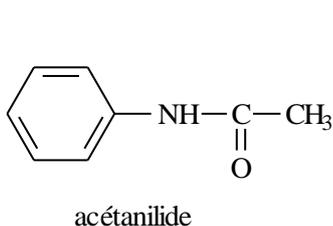


## TPO 4 : Purification d'un solide par recristallisation

Le solide à purifier est celui qu'on obtiendrait par nitration de l'acétanilide : il contient essentiellement des traces d'acétanilide, du 4-nitroacétanilide, et éventuellement des traces de 2-nitroacétanilide. Par manque de temps, la synthèse n'est pas effectuée dans ce TP et chacun préparera un mélange jouant le rôle de brut réactionnel.

### 1. Données

- **éthanol absolu**  
M = 46,1 g.mol<sup>-1</sup> ; T<sub>f</sub> = -114 °C ; T<sub>eb</sub> = 78,2 °C ; d = 0,789 ; soluble dans l'eau, l'éther, l'acétone et le benzène, très inflammable, nocif par inhalation et par ingestion.
- **Acétanilide (N-phénylacétamide)**  
M = 135,2 g.mol<sup>-1</sup> ; T<sub>f</sub> = 114 °C ; T<sub>eb</sub> = 304-305 °C ; peu soluble dans l'eau (5,4 g.L<sup>-1</sup> dans l'eau froide et 50 g.L<sup>-1</sup> dans l'eau bouillante), soluble dans l'acide acétique, très soluble dans l'éthanol ; nocif en cas d'ingestion.
- **4-nitroacétanilide (N-(4-nitrophényl)acétamide)**  
M = 180,2 g.mol<sup>-1</sup> ; T<sub>f</sub> à déterminer ; peu soluble dans l'eau, faiblement soluble à froid et soluble à chaud dans l'éthanol ; irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- **2-nitroacétanilide (N-(2-nitrophényl)acétamide)**  
M = 180,2 g.mol<sup>-1</sup> ; T<sub>f</sub> = 94 °C ; peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'éthanol ; irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.



### 2. Mode opératoire

- Peser une masse exacte, environ égale à 4,2 g, de 4-nitroacétanilide et y ajouter une pointe de spatule d'acétanilide. Introduire ce mélange représentant le produit brut, à l'aide d'un entonnoir à solide, dans le ballon de 100 mL. Y placer une petite olive.
- Verser l'éthanol dans le ballon, **de façon à recouvrir à peine le solide**.
- Surmonter le ballon d'un réfrigérant à reflux.
- Chauffer progressivement jusqu'à ébullition, en agitant constamment.

#### **Préparer un bécher propre et le mettre à chauffer à l'étuve**

- Une fois l'ébullition atteinte, vérifier si la dissolution du produit est totale. Dans le cas contraire, rajouter un peu de solvant par le haut du réfrigérant **en ayant préalablement retiré la plaque chauffante**<sup>1</sup>, et chauffer à nouveau jusqu'à ébullition tout en agitant, recommencer jusqu'à ce que tout le produit brut soit dissous à chaud.

#### **Appel n°1 : appeler l'enseignant pour validation**

- Arrêter l'agitation et laisser refroidir lentement le mélange jusqu'à ce que le reflux s'arrête.
- Transvaser le mélange encore chaud dans le bécher préalablement mis à l'étuve.
- Laisser ce bécher refroidir lentement jusqu'à température ambiante, puis le mettre dans un bain d'eau froide puis dans un bain de glace, la cristallisation doit être lente.
- Quand la température de la solution devient inférieure à 5 °C, filtrer à froid sur Büchner.

<sup>1</sup> si le solvant utilisé est l'eau, ou un mélange eau/éthanol, il n'est pas nécessaire de retirer la plaque.

- Lors de la filtration à froid sur Büchner, laver le solide avec un peu de solvant de recristallisation très froid (mis au préalable à refroidir dans la glace). Essorer. Sécher le produit recristallisé à l'étuve à 95 °C jusqu'à masse constante.
- Peser le 4-nitroacétanilide recristallisé.

### 3. Contrôles de pureté

- 3.1. Réaliser les spectres IR du 4-nitroacétanilide (commercial et recristallisé).
- 3.2. Déterminer le point de fusion du 4-nitroacétanilide recristallisé.
- 3.3. Réaliser une C.C.M. sur gel de silice :
  - faire quatre dépôts : acétanilide de référence, 4-nitroacétanilide de référence, produit brut et produit recristallisé, tous en solution diluée (environ 1%) dans l'acétone.
  - éluer avec de l'éther diéthylique.
  - révéler sous la lampe U.V.

**Appel n°2** : expliquer le principe de la révélation sous U.V. et commenter l'allure de la plaque CCM

### 4. Résultats

- 4.1. Calculer le rendement de la recristallisation.
- 4.2. Analyser les spectres IR en attribuant les principales bandes. On présentera sous forme d'un tableau :

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Type de vibration

- 4.3. Conclure quant à la pureté du 4-nitroacétanilide recueilli (CCM, IR, T<sub>fus</sub>).

### 5. Questions sur le mode opératoire

- 5.1. Qu'élimine-t-on lors de la recristallisation ?
- 5.2. Remplir le tableau suivant en répondant par oui/non:

Solubilité	Solvants			
	Eau à froid	Eau à chaud	Ethanol à chaud	Ethanol à froid
4-nitroacétanilide				
acétanilide				

- 5.3. Indiquer les propriétés que doit posséder un solvant de recristallisation et justifier le choix du solvant de recristallisation choisi dans cette manipulation.
- 5.4. Faire le bilan de toutes les espèces respectivement présentes dans le gâteau et dans le filtrat lors de la filtration à froid, après la recristallisation.
- 5.5. Pourquoi lave-t-on le solide avec du solvant de recristallisation très froid ?
- 5.6. Pourquoi a-t-on réglé l'étuve à 95°C ?
- 5.7. En citant les interactions intermoléculaires mises en jeu, justifier la solubilité du 4-nitroacétanilide dans l'éthanol et expliquer pourquoi il n'est pas soluble dans l'eau.
- 5.8. Expliquer la miscibilité de l'eau et de l'éthanol.