



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Dr. Tahar Moulay de Saida
Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Travaux pratiques de Chimie Organique

Présenté par :

Dr. Abdelkader BENHELIMA

Maître de conférences « B » en Chimie

Octobre 2018

Avant-propos

Historiquement, la chimie organique fut définie comme étant la chimie du vivant par opposition à la chimie minérale ou inorganique qui s'intéressait à l'étude des substances issues du monde minéral.

Contrairement aux substances minérales, les substances organiques, pensait-on alors, ne pouvaient pas être synthétisées ailleurs que dans un organisme vivant. Mais la découverte au XIX^{ème} siècle de la possibilité de synthétiser certaines molécules (urée, méthanol, benzène...) a rendu cette première définition caduque.

La chimie organique se définit aujourd'hui comme la branche de la chimie qui s'intéresse aux molécules contenant l'élément carbone, on parle aussi de chimie du carbone. Elle est un passage obligé vers la compréhension des autres disciplines de la biologie, en particulier de la biochimie qui s'intéresse spécifiquement aux molécules fabriquées par les organismes vivants.

Ce recueil de travaux pratiques s'adresse aux étudiants de deuxième année de génie des procédés. Il comprend des travaux pratiques de synthèse chimique, d'extraction et de séparation. Chaque travail pratique est accompagné de renseignements théoriques et, de même, des questions sont proposées, afin de contrôler l'acquisition et l'assimilation des connaissances. Le but de ce recueil est d'habituer les étudiants à fournir une activité purement personnelle ; il est donc nécessaire à tout étudiant de connaître parfaitement le côté théorique avant d'exécuter les travaux pratiques proposés.

Intitulé du Licence: Génie des procédés

Intitulé de la matière: TP Chimie organique.

Semestre: 04

Contenu de la matière:

TP N°1 : Estérification (Synthèse de l'aspirine).

TP N°2 : Recristallisation de l'acide benzoïque.

TP N°3 : Extraction d'un produit organique.

TP N°4 : Distillation d'un mélange binaire (Alcool-eau) par distillation simple et fractionnée.

TP N°5 : Détermination de la composition d'un mélange par réfractométrie.

TP N°6 : Etude des propriétés du phénol ou une substance organique.

TP N°7 : Préparation d'un savon.

TP N°8 : Transformation d'un alcool en dérivé halogéné (synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane à partir du 2-méthylpropan-2-ol).

TABLE DES MATIERES

La sécurité dans un laboratoire de chimie.....	01
Les étapes d'une synthèse en chimie organique.....	06
Compte rendu de TP en chimie organique.....	10
TP N°1 : Estérification (Synthèse de l'aspirine).....	11
TP N°2 : Recristallisation de l'acide benzoïque.....	14
TP N°3 : Extraction d'un produit organique.....	17
TP N°4 : Distillation d'un mélange binaire (Alcool-eau) par distillation simple et fractionnée.....	20
TP N°5 : Détermination de la composition d'un mélange par Réfractométrie.....	25
TP N°6 : Etude des propriétés du phénol ou une substance organique.....	31
TP N°7 : Préparation d'un savon.....	34
TP N°8 : Transformation d'un alcool en dérivé halogéné (synthèse du 2-chloro-2- méthylpropane à partir du 2-méthylpropan-2-ol).....	39
Références bibliographiques.....	43

La sécurité dans un laboratoire de chimie

La sécurité au laboratoire est un problème de tous les instants et ne doit pas quitter l'esprit. La plupart des composés organiques sont inflammables. Quelques uns dégagent des vapeurs irritantes et toxiques et certaines d'autres réactions peuvent devenir violentes.

I. Consignes de sécurité

D'une manière générale, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

- Ne pas fumer.
- Ne pas manger ou boire.
- Ne pas mâcher de chewing-gum.
- Ne pas encombrer la paillasse avec de classeurs, trousse, etc...
- Ne pas courir.
- Ne pas utiliser de téléphone portable.
- Ne pas manipuler seul.
- Ne pas faire des essais de manipulation sans avertir l'enseignant.
- Ne pas goûter ou sentir les produits chimiques.
- Ne pas jouer avec le matériel.
- Ne pas encombrer le sol avec divers sacs, cartables, etc...
- En particulier, laisser dégagés les allées et les chemins d'accès vers les sorties de secours.
- Les étudiants doivent toujours manipuler debout.
- Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les propipettes.
- IL est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
- Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur. Reboucher tout flacon immédiatement après usage.
- Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être de longueur raisonnable et à manches longues.
- Pour chaque manipulation présentant un risque, le port des lunettes de protection et de gants en latex est impératif. Les cheveux longs doivent être attachés derrière la tête.
- Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit être réalisée sous une hotte ventilée, avec vitre protectrice.
- Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.

- Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex) lorsqu'il faut chauffer.
- Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidir brutalement un récipient chaud).
- Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laissées parfaitement propres et sèches en fin de séance.
- Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.
- Il est recommandé de ne jamais jeter dans les éviers de laboratoires, les produits à risque: Verser les solutions dans les flacons ou bidons de récupération prévus à cet effet.
- Ne jamais verser d'eau dans une solution d'acide concentré (risque de projection et brûlure).

II. Différents accidents en laboratoire :

Dans le laboratoire les accidents suivants peuvent se produire :

brûlures thermiques, brûlures chimiques, coupures, incendies, électrocutions, etc...

1. Brûlures thermiques :

1.1. Causes :

- Bec Bunsen en fonctionnement ;
- Matériel en contact avec une flamme.

1.2. Préventions :

- Eloigner le bec Bunsen, être prudent et attentionné.

1.3. Les premiers soins :

- Dans le cas de brûlures légères, application de pommade ou d'une huile à vitamine A sur la plaie.
- Panser le lieu de brûlure stérilement ;
- Les brûlures à l'acide nitrique doivent être lavées successivement à l'eau, ou glycérol, ou bicarbonate de sodium.

2. Brûlures chimiques :

2.1. Causes :

- Par aspiration de liquide lors d'un pipetage ;
- Transport de bonbonnes ou de bouteilles d'acide ou de bases concentrées ;
- Préparation de solution.

2.2. Préventions :

- Porter des lunettes dans toutes les manipulations présentant un danger ;

- Tenir correctement les bonbonnes lors d'un transvasement ;
- Employer des gants en caoutchouc ;
- Dans les préparations des solutions d'acides, il est obligatoire de verser l'acide concentré dans l'eau et jamais l'inverse ;
- Ne jamais pipeter directement des liquides concentrés sans utiliser une propipette.

2.3. Les premiers soins :

- Nettoyer la bouche ou la partie touchée abondamment à l'eau ;
- Utiliser les antidotes appropriés: solution de bicarbonate de sodium 10% (cas des brûlures acides), solution d'acide borique ou d'acide acétique 1% (cas des brûlures basiques) ;
- Appliquer un pansement stérile.

3. La projection oculaire

La projection dans les yeux est un accident qui arrive lorsqu'on s'approche d'un tube à essais pour sentir l'odeurs ou pour regarder la coloration obtenue, par exemple etc...

3.1. Les premiers soins :

- Laver immédiatement en mettant de l'eau dans le creux de la main puis faire un bain des yeux par une solution de bicarbonate 0.5%, s'il s'agit de projection acide, ou bien utiliser une solution d'acide borique 2%, s'il s'agit de projection basique.
- Consulter systématiquement un ophtalmologue.

4. Ingestion accidentelle :

4.1. Les premiers soins :

Dans le cas où la substance avalée reste dans la bouche, il faut cracher rapidement et se laver abondamment à l'eau.

Si la substance a été avalée, il faut l'identifier très rapidement et transporter le patient à l'hôpital.

5. Coupures :

5.1. Causes :

- Matériel ébréché ou non bordé.

5.2. Préventions :

- Eloigner tout le matériel ébréché ;
- Utiliser un chiffon pour enfoncer les tubes dans les bouchons.

5.3. Les premiers soins :

- Appliquer un pansement stérile.

6. Incendie :

6.1. Causes :

- Inflammation des produits organiques (solvants).

6.2. Préventions :

- Eloigner toutes flammes ou placer les produits sous la hotte.

6.3. Les premiers soins :

- Ne jamais s'affoler ;
- Eviter tout courant d'air, les fenêtres et les portes doivent être fermées ;
- Combattre l'incendie avec les moyens mise à la disposition (extincteurs, sable, etc...).

7. Electrocutions :

7.1. Causes :

- Appareil électrique non isolé.

7.2. Préventions :

- Mise à la terre du matériel électrique.

7.3. Les premiers soins :

- Couper le courant du compteur ;
- Pratiquer la respiration artificielle (bouche à bouche) en attendant les secours.

III. Risque chimique :

La grande majorité des substances, même celles "naturelles", peuvent être dangereuses suivant l'usage que l'on en fait.

Dans un laboratoire, les risques qu'une substance peut engendrer sont signalés sur l'emballage du produit par un pictogramme de risque. La subdivision des produits chimiques en suivant qu'elle est explosible (E), inflammable (I) ou comburante (O) sont aussi représentés par des pictogrammes de risques (voir tableau).

Les pictogrammes	Il est essentiel de reconnaître les pictogrammes représentés sur les étiquettes des flacons des produits chimiques !
	E : Explosif Manipuler loin des flammes, des étincelles, des sources de chaleur. Eviter les chocs, le frottement.
	O : Comburant Ces produits doivent être tenus à l'écart des combustibles (F ou F+). Toute manipulation doit se faire loin des flammes, étincelles ou toutes sources de chaleur
	T+ ou T : Très toxique à toxique A éviter obligatoirement • l'ingestion • l'inhalation • le contact avec la peau Les risques particuliers encourus sont précisés par le symbole R suivi d'un numéro
	X_n : Toxicité moindre Les mesures sont identiques à celles prises pour les produits toxiques.
	X_i : Irritant Eviter tout contact avec la peau et les yeux. Ne pas inhaler les vapeurs. En cas de projections, laver à grande eau.
	F+ et F : Extrêmement inflammable Tenir à l'écart des comburants. Toute manipulation doit se faire loin des flammes, étincelles ou toutes sources de chaleur.
	C : Corrosif Protéger les yeux, la peau, les vêtements. Le symbole S suivi d'un numéro précise les consignes de sécurité.

Les étapes d'une synthèse en chimie organique

Une synthèse organique se déroule toujours en 3 étapes :

I. Réaction de synthèse :

C'est l'étape où la réaction étudiée se déroule, elle exige un montage dont :

Divers facteurs interviennent dans le choix du montage, ces facteurs sont généralement les suivants:

- Contrôle de la température de la réaction ;
- Addition d'un réactif ou d'un catalyseur ;
- Agitation ;
- Reflux ;
- Dégagement gazeux.

Le montage choisi doit être stable ; on le fixe à l'aide d'une pince et d'une noix à un support. Dans le cas du chauffage, le montage doit reposer sur un élévateur métallique de sorte qu'il soit possible d'ôter le système de chauffage et refroidir le réacteur.

1. Chauffage :

Le chauffage est utilisé pour accélérer et permettre une réaction chimique, sans perte de réactifs ou de produits (chauffage à reflux).

1.1. Principe :

Lors du chauffage d'un milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évapore. Surmonter le ballon d'un réfrigérant à eau permet de condenser les vapeurs formées qui retombent dans le ballon. Le chauffage se fait ainsi sans perte de matière.

Pour réaliser un chauffage à reflux, on utilise :

- ❖ Des grains de pierre ponce que l'on introduit au fond du ballon pour avoir une ébullition douce et régulière. La pierre ponce contient de l'air dans ces pores et par chauffage, cet air est chassé sous forme de bulles qui servent d'origine à une bulle de vapeur.
- ❖ Un réfrigérant qui sert à condenser les vapeurs qui se forment grâce à une circulation d'eau froide constante. Ainsi les réactifs qui s'évaporent sous l'action de la chaleur retournent dans le ballon.
- ❖ Un support élévateur placé sous le chauffe-ballon permet de retirer rapidement ce dernier de manière à stopper instantanément le chauffage du ballon en cas de problème.

- ❖ Un chauffe-ballon est un appareil électrique à chauffage uniforme réglé par un thermostat. Le ballon doit être bien placé au fond de l'appareil afin que ses parois soient en contact avec les résistances.

Pour porter le mélange réactionnel à la température désirée, on peut utiliser un :

Bain marie : c'est un bain d'eau bouillante ayant une température voisine de 100°C ou autres : plaques chauffantes, bains d'huiles, bain de sable....

2. Réfrigération extérieure :

Dans le cas des réactions exothermiques, on peut refroidir le ballon contenant le mélange réactionnel dans de :

- ❖ L'eau froide
- ❖ La glace fondante (0°C)

3. Agitation.

Dans notre cas, on utilise une agitation magnétique assurée par un barreau aimanté introduit dans le récipient sous lequel tourne un aimant.

II. Séparation & purification des produits :

Cette étape consiste à isoler (séparer) et à purifier les produits formés.

En fin de réaction, on sépare:

- le produit formé,
- des réactifs qui n'auraient pas réagi,
- des produits secondaires formés,
- du solvant de réaction.

Pour exécuter cette opération, on aura besoin de :

1. L'évaporateur rotatif :

C'est une appareil qui permet d'éliminer le solvant d'un mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite.

2. Filtration et l'essorage :

Elles permettent la séparation solide-liquide d'un mélange hétérogène.

Cependant, la filtration et l'essorage sont des techniques permettant de séparer une phase solide et une phase liquide. Ces deux techniques identiques sur le principe diffèrent par la nature de la phase à isoler ; la filtration pour le liquide et l'essorage pour le solide. La filtration peut s'effectuer par gravité en utilisant un entonnoir et un papier filtre.

Cette méthode est cependant lente et pas toujours efficace. La filtration sous vide peut s'effectuer à l'aide d'un entonnoir Büchner ; entonnoir en porcelaine ou plastique présentant un tamis à trous, ou si les particules sont trop fines d'un entonnoir en verre fritté.

Cette opération s'effectue soit à la pression atmosphérique sur un filtre plissé, soit sous vide sur un entonnoir de Büchner.

2.1. Filtration sur filtre plissé :

On utilise un entonnoir dans lequel on place un filtre plissé ; l'entonnoir étant posé sur le col du récipient dans lequel on veut récupérer le liquide.

2.2. Filtration sous vide :

On utilise une fiole à vide surmontée d'un entonnoir Büchner dans lequel on a placé un filtre rond et on aspire dans la fiole au moyen d'une trompe à eau ou pompe à vide.

3. Décantation :

La décantation est un procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes ; en vue de procéder à une extraction liquide-liquide.

Dans la majorité des cas, l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. La phase organique étant souvent moins dense que la phase aqueuse, excepté pour le cas des solvants halogénés.

Pour séparer les deux phases, on utilise l'ampoule à décanter.

3.1. Principe d'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide consiste à transférer, de manière aussi sélective que possible, une espèce chimique d'une phase liquide vers une autre. Cette technique est très utilisée en chimie organique pour effectuer soit l'extraction d'un composé d'une phase aqueuse vers une phase organique à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau soit le lavage d'une phase organique par une phase aqueuse pour la débarrasser de ses impuretés hydrosolubles.

4. Séchage :

4.1. Séchage d'un solide :

La recristallisation de solide obtenu a généralement piégé les molécules de solvant qu'il convient alors à éliminer. Le séchage peut se faire :

- à l'air libre dans un récipient recouvert d'un papier filtre,
- à l'étuve en veillant à ce que la température de l'étuve reste bien inférieure à la température de fusion ou de sublimation du solide,
- dans une cloche à vide.

Le séchage se fait à masse constante c'est-à-dire que lorsque la masse du solide ne varie plus, on peut considérer que le séchage est terminé.

4.2. Séchage d'un liquide :

Le séchage d'un composé organique liquide sert à éliminer les traces d'eau que contient le produit après la synthèse.

Les desséchants chimiques sont des solides inorganiques qui fixent l'eau lorsqu'ils sont ajoutés au milieu humide. Ils sont choisis parmi des sels anhydres susceptibles de s'hydrater tel que : KBr , MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 .

5. Distillation :

La distillation est une méthode de séparation basée sur la différence de température d'ébullition des différents liquides qui composent un mélange. Si on chauffe un mélange de liquides, c'est le liquide le plus volatil: celui qui a la température d'ébullition ($T_{\text{éb}}$) la plus basse qui s'échappera le premier. Dans ce cas, on utilise un montage de distillation simple alors que si les températures sont proches, on utilise un montage de distillation fractionnée.

6. Recristallisation :

La recristallisation est une méthode de purification d'un composé solide.

6.1. Principe :

Cette technique repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et les impuretés présentes dans un solvant de recristallisation. Le solvant de recristallisation doit être choisi de manière à ce que le composé à purifier soit soluble à chaud et insoluble à froid, les impuretés solubles à chaud et à froid.

La recristallisation consiste alors à solubiliser à chaud le composé solide dans un minimum de solvant puis à laisser refroidir pour que le solide précipite, débarrassé d'une grande partie de ses impuretés qui restent en solution. Un essorage permet alors d'éliminer le solvant et les impuretés et d'isoler un produit purifié.

La purification des solides par recristallisation est basée sur leurs différences de solubilité dans un solvant bien choisi. Celui-ci doit :

- ❖ Etre chimiquement inerte vis-à-vis du produit à recristalliser,
- ❖ Dissoudre les impuretés facilement à froid et très difficilement à chaud,
- ❖ Dissoudre le produit à recristalliser totalement à chaud et très peu à froid,
- ❖ Donner facilement, les cristaux du produit.

III. Analyse & Identification des produits

L'analyse a pour but de s'assurer que le produit que l'on obtient :

- est bien le produit attendu,
- qu'il est pur.

Pour identifier un produit et vérifier sa pureté, on mesure :

- ❖ son point de fusion si c'est un solide,
- ❖ son indice de réfraction si c'est un liquide,

puis on compare les résultats aux données de la littérature.

Compte rendu de TP en chimie organique

Pour rédiger un compte rendu de TP en chimie organique structuré, clair et scientifiquement correct, l'étudiant doit suivre certaines règles de présentation, qui sont résumées ci-dessous :

1. Introduction :

Historique concernant la molécule ou la réaction étudiée, ses propriétés...

2. Mécanisme de la réaction :

Ecrire l'équation bilan de la transformation pour chaque réaction étudiée, accompagnée du mécanisme détaillé.

3. Rendement d'une synthèse :

Le rendement d'une synthèse est le rapport entre la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement et la quantité de matière théoriquement attendue (voir (1)).

$$\text{Rdt} = m_{\text{exp}} / m_{\text{théo}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Dont :

Rdt : Rendement

m_{exp} : Masse expérimental

$m_{\text{théo}}$: Masse théorique

Le rendement est inférieur à 100%, car il peut y avoir des réactions secondaires, qui consomment inutilement les réactifs et il peut y avoir des pertes dans chaque étape de la manipulation (lors de la séparation, la purification, le séchage...).

4. Mode opératoire :

L'étudiant doit :

- décrire les différentes étapes qu'il a suivi pour pouvoir réaliser sa synthèse (reflux, changements de couleur, cristallisation, décantation, filtration, lavage, distillation, recristallisation, ...),
- Il doit montrer qu'il a bien compris le travail qu'il a entrepris au laboratoire,
- Il doit pouvoir expliquer clairement la manipulation qu'il a réalisée, de manière à ce que quiconque puisse reproduire l'expérience, à la seule lecture de son compte rendu.

5. Compte rendu :

L'étudiant doit répondre aux questions posées sur le recueil de TP, en se documentant sur le Net, les ouvrages de la bibliothèque et le cours de Chimie 3.

TP 1 : Synthèse de l'aspirine

1. Introduction :

L'aspirine, (acide acétylsalicylique) fut synthétisée en 1897 par l'allemande Bayer. Un des plus vieux médicaments du monde, l'aspirine a traversé des siècles sans prendre une ride et continue de faire la « une » des journaux scientifiques avec la mise en évidence de nouvelles indications thérapeutiques.

L'aspirine est synthétisée à partir de l'acide salicylique dont le nom systématique est acide ortho hydroxybenzoïque, contenu dans le saule (ainsi que d'autres plantes) est utilisé pour ses propriétés antalgique et antipyrétique.

L'acide acétylsalicylique est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires.

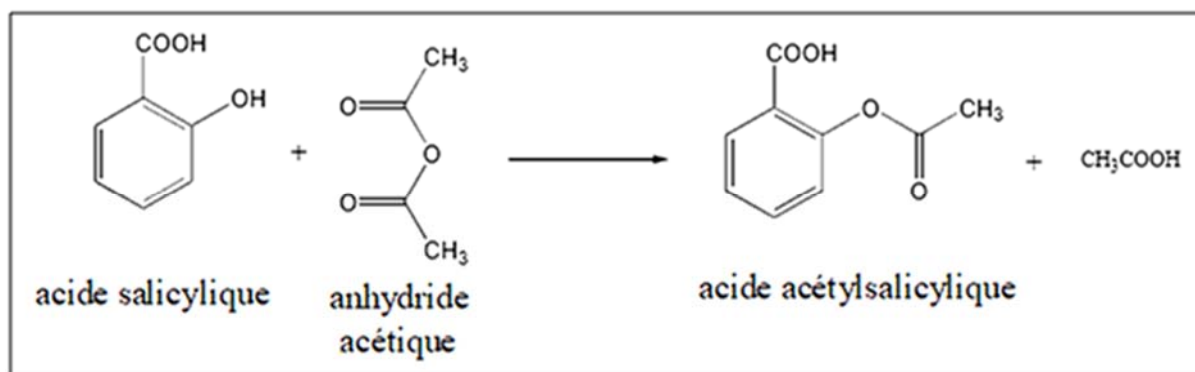
L'aspirine (acide acétylsalicylique) se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et à saveur amère, peu soluble dans l'eau mais très soluble dans l'éthanol.

2. Principe :

Le mécanisme de la réaction d'acétylation implique une addition nucléophile de l'oxygène du phénol sur le groupe carbonyle de l'anhydride d'acide, suivie d'une fragmentation de l'intermédiaire formé.

Le dérivé acétylé de l'acide salicylique obtenu est l'acide 2-acétyl-oxy-benzoïque couramment appelé acide acétylsalicylique et qui est commercialisé sous le nom d'aspirine.

La formation de l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) se fait, selon le schéma réactionnel suivant:



3. Protocole expérimentale :

3.1. Synthèse :

Dans un ballon mono-col de 250 mL (sec), muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux, introduire :

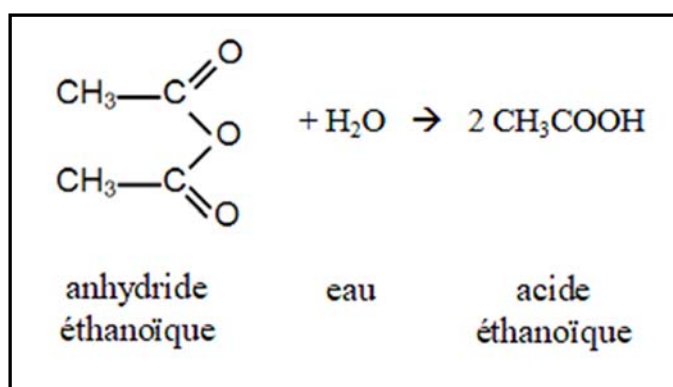
- 2.5 g d'acide salicylique,
- 3.5 mL d'anhydride acétique,
- Quelques gouttes d'acide sulfurique (2 à 3 gouttes).

Bien agiter et mettre à chauffage (maintenir pendant 20 mn).

3.2. Cristallisation :

Après les 20 mn, arrêter le chauffage et laisser refroidir à température ambiante.

Rajouter par petites quantités environ 15 mL d'eau froide pour détruire l'excès d'anhydride éthanoïque. En effet, l'anhydride éthanoïque réagit avec l'eau pour former de l'acide éthanoïque suivant la réaction suivante :



Agiter et refroidir le mélange dans un bain d'eau glacée, puis :

- Filtrer sur Büchner. Essorer puis laver abondamment à l'eau distillée froide.
- Essorer entre chaque lavage, afin d'enlever l'acide acétique résiduel.
- Sécher sur papier filtre.

Le solide obtenu est de l'acide acétylsalicylique impur.

3.3. Purification et recristallisation :

Dans un erlenmeyer, verser :

- L'acide acétylsalicylique impur et 3 mL d'éthanol.
- Chauffer au bain-marie en agitant jusqu'à dissolution complète du solide.
- Ajouter 15 mL d'eau distillée à la température ambiante.
- Laisser refroidir à température ambiante, puis placer l'erlenmeyer dans un bain d'eau glacée.
- Après essorage sur Büchner et lavage du précipité à l'eau glacée, sécher l'acide acétylsalicylique obtenu.
- Déterminez ensuite le point de fusion via Banc de Kofler.

4. Questions :

1. Schématiser et légender le dispositif de chauffage à reflux ?
2. Donner les groupes fonctionnels présents dans les molécules d'acide salicylique et d'acide acétylsalicylique ?
3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
4. Pourquoi chauffe-t-on le milieu réactionnel ?
5. Quel nom porte ce montage ? Justifier son intérêt ?
6. A quoi sert la recristallisation de l'aspirine ?
7. Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute de l'eau glacée lors de la première filtration ?
8. Calculer le rendement de votre synthèse ?

5. Compte rendu :

1.

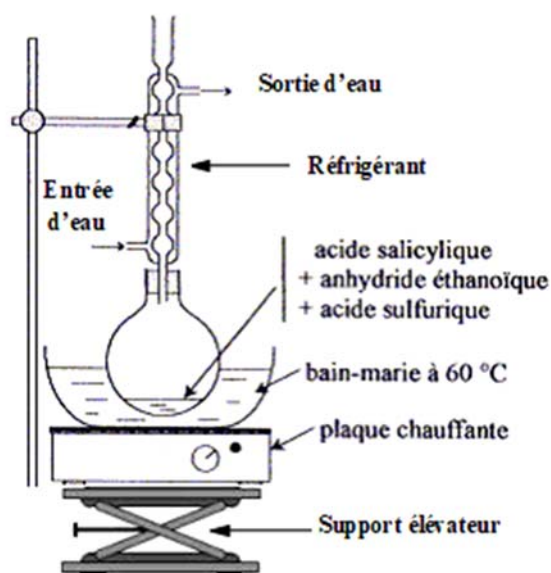


Figure : montage de chauffage à reflux

2. Pour l'acide salicylique, on observe : une fonction d'acide carboxylique et une fonction alcool associée au phényle (phénol). Pour l'acide acétylsalicylique, on observe : une fonction ester.
3. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Il augmente la vitesse de réaction. Il participe à la réaction mais n'entre pas dans le bilan global de la réaction.
4. La température est aussi un facteur cinétique. En chauffant, la température augmente, ainsi la transformation chimique est plus rapide.

5. Il porte le nom de Chauffage à reflux, (On peut chauffer en conservant l'intégralité des réactifs et produits dans le ballon) donc sans perdre de quantités de matière (optimisation du rendement). De plus si les vapeurs s'échappaient dans la salle cela serait toxique.
6. Pour la purification de produit.
7. On observe le début d'apparition de quelques cristaux.
8. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)

TP 2 : Recristallisation de l'acide benzoïque

1. Introduction :

L'acide benzoïque est un conservateur utilisé dans de nombreux cosmétiques et produits pharmaceutiques. Il est naturellement présent dans les propolis (sous-produit du miel). Il est aussi souvent utilisé comme conservateur (E 210) dans certains aliments tels que les jus de fruits.

Aussi, c'est un additif alimentaire présent dans de nombreuses boissons sans alcool. Il a une action efficace contre le développement des microorganismes. C'est un solide blanc à odeur désagréable de formule C_6H_5COOH .

2. Principe :

La synthèse organique de l'acide benzoïque est dû principalement par oxydation à partir du l'alcool benzylique ($C_6H_5CH_2OH$) et permanganate de potassium ($KMnO_4$) puis la purification du composé solide est obtenu par recristallisation en se basant sur la différence de solubilité à chaud et froid dans un solvant.

L'acide benzoïque est très peu soluble dans l'eau à froid mais il est très soluble dans les solvants organiques comme l'éther éthylique, l'éthanol ou le dichlorométhane.

3. Protocole expérimentale :

3.1. Synthèse :

Dans un réacteur équipé d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée,

- on introduit un volume $V = 2.0$ mL d'alcool benzylique,
- puis on verse 20 mL d'une solution de soude (2 mol/L),
- et on ajoute quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

Avec l'ampoule de coulée :

- on introduit 120 mL d'une solution aqueuse à 0.25 mol/L de permanganate de potassium et verser le contenu de l'ampoule de coulée peu à peu dans le ballon et faire bouillir le mélange pendant 1 heure.

Puis on arrête le chauffage, tout en maintenant la circulation d'eau puis on laisse le mélange se refroidir.

- On réduit l'excès d'ion permanganate par l'ajout de quelques millilitres d'éthanol par l'ampoule de coulée jusqu'à la disparition de la couleur violette.

3.2. Cristallisation :

Laisser la solution refroidir,

- puis filtrer sur Büchner le mélange obtenu,
- Ajouter délicatement au filtrat, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl de concentration $C = 2.0 \text{ mol /L}$.
- Placé ce dernier dans un cristallisateur qui contient de la glace pilée.

L'acide benzoïque doit être précipité sous forme de cristaux blancs.

- Collecter l'acide benzoïque par filtration sous vide, le laver avec un peu d'eau glacé et le sécher à l'air sur de papiers filtre.

3.3. Purification et recristallisation :

Dans un erlenmeyer de 100 mL,

- introduire les cristaux obtenus et ajouter environ 20 mL d'eau distillée.
- Porter à ébullition le contenu jusqu'à la dissolution total (5 min).
- Filtrer à chaud la solution sur Büchner,
- récupérer le filtrat, le refroidir dans un cristallisateur contenant un mélange eau-glace. L'acide benzoïque précipite (cristaux blanc).
- Filtrer la solution sur Büchner, lavé à l'eau glacée, essorer puis sécher l'acide benzoïque.
- Déterminez ensuite le point de fusion de l'acide benzoïque sec obtenu.

4. Questions :

1. Ecrire en milieu basique, l'équation bilan de la réaction entre l'alcool benzylique et le permanganate de potassium ?
2. Calculer les quantités initiales des réactifs introduits ?
3. Ecrire les formules de l'alcool benzylique et de l'acide benzoïque. Identifier les fonctions oxygénées ?
4. Schématiser l'étape de filtration sur Büchner ?
5. Rappeler le principe d'une recristallisation ?

5. Compte rendu :

1.



2. Les calculs se font en utilisant les lois usuelles de calcul de nombre de mole et masse.

3. Les formules sont illustrées :

L'alcool benzylique : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ - Fonction alcool

L'acide benzoïque : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ - Fonction acide carboxylique

4.

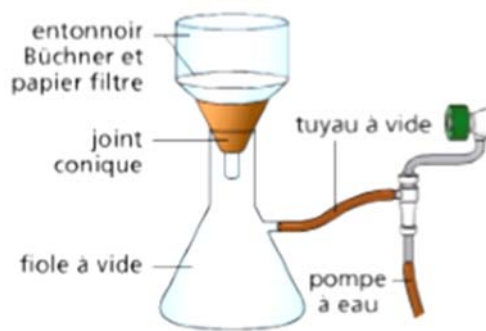


Figure : montage de filtration sous vide (sur Büchner)

5. La cristallisation est un procédé qui permet la purification d'un cristal à partir d'un mélange (en solution ou solide). Elle utilise la propriété qu'à ce solide doit être soluble dans un certain solvant uniquement à chaud.

La recristallisation, quand à elle, désigne uniquement l'extraction du cristal pur d'un mélange impur par la propriété qu'a le composé à purifier doit avoir une solubilité différente que les impuretés dans un certain solvant en fonction de la température.

TP 3 : Extraction d'un produit organique

(Extraction de la caféine du thé)

1. Introduction :

La caféine, anciennement appelé guaranine, fut découverte en 1819 par un chimiste allemand Friedrich Runge.

La caféine ou (1,3,7-triméthylpurine-2,6-dione) est un alcaloïde de la famille des méthylxanthines. Elle est présente dans les graines, les feuilles et les fruits de différentes plantes où elle agit comme stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire.

De même, des boissons très populaires contiennent de la caféine comme le café et le thé. On la trouve également dans certains sodas et boissons énergisantes à base de dérivés de la noix de kola qui en contient de grandes quantités. Il s'agit d'une molécule, de formule brute $C_8H_{10}N_4O_2$ (voir figure).

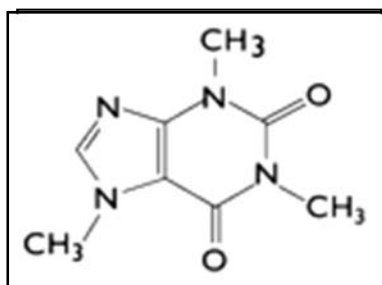


Figure : structure de caféine

2. Principe :

Les extractions solide/liquide et liquide/liquide sont parmi les méthodes les plus utilisées en chimie organique pour séparer les mélanges. Elles reposent sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles.

Dans cette expérience, la caféine est d'abord extraite avec l'eau par décoction. Des agents de saveurs comme la chlorophylle et des tannins sont entraînés avec l'eau mais l'addition de carbonate de calcium les transforme en sels insolubles et qui seront ensuite éliminés par filtration.

La caféine et la chlorophylle sont extraites de la solution aqueuse par le dichlorométhane (chlorure de méthylène) et la purification finale est réalisée par recristallisation.

3. Protocole expérimentale :

3.1. Extraction :

La première étape consiste en une extraction solide/liquide par décoction. Pour cela, dans un ballon de 250 mL muni du réfrigérant ascendant, de façon à pouvoir chauffer sans perte de matière :

- verser 10 g de thé réduit en poudre.
- Ajouter 100 mL d'eau et 5 g de carbonate de calcium (CaCO_3). Maintenir le mélange à ébullition douce durant 1/2 heures.

Laisser refroidir le ballon et préparez un montage pour une filtration sous vide puis filtrer les feuilles de thé (marc).

3.2. Décantation :

La seconde étape est une extraction liquide/liquide :

- Introduire un volume entre (50-100 mL) de filtrat de couleur marron dans l'ampoule à décanter et ajouter 50 mL de dichlorométhane.
- Après avoir bouché l'ampoule, on la tient retournée, à deux mains, et on agite vigoureusement pour extraire le soluté de façon optimale, en prenant soin de dégazer entre chaque agitation pour éviter une surpression dans l'ampoule.
- La caféine change alors de phase et passe dans le dichlorométhane.
- Laisser décanter (sans bouchon) et récupérer la phase organique d'une part, et la phase aqueuse d'autre part.
- Sur cette phase aqueuse, refaire une extraction avec 50 mL de dichlorométhane, de façon à extraire le maximum de caféine.
- Répéter la décantation, dont une nouvelle extraction des 100 mL de phase aqueuse avec 50 mL de dichlorométhane.
- Une fois ces extractions réalisées, regrouper les phases organiques dans un erlenmeyer sec.

3.3. Séchage :

Afin de sécher la phase organique (éliminer les traces d'eau).

- On ajoute, une spatule du chlorure de calcium anhydre (CaCl_2) ou du sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4). Les molécules d'eau sont captées par le sel anhydre.
- Filtrer la solution et récupérer la phase organique dans un ballon sec rodé.

3.4. Evaporation :

Procéder à l'évaporation du dichlorométhane au moyen d'un évaporateur rotatif (de type Rotavapor) ou par distillation du solvant dans un montage de distillation simple en surveillant la température (car si celle-ci était trop élevée la caféine serait détruite).

Une fois que tout le solvant est évaporé, il reste au fond du ballon une poudre jaune pâle : il s'agit de caféine brute.

4. Questions :

1. Quel est l'intérêt du montage à reflux ?
2. Quel est le rôle de la pierre ponce ?
3. Calculer le rendement de l'extraction.
4. Citer les différents solvants chlorés que vous connaissez ?
5. Déterminer le point de fusion expérimental, le comparer au point de fusion théorique.
6. La caféine est-elle une substance naturelle ou artificielle ?
7. Quelle est la différence entre caféine et théine ?
8. Quel est l'intérêt d'ajout du sulfate de magnésium anhydre ou du chlorure de calcium anhydre ?
9. Quel est l'intérêt d'ajout du carbonate de sodium ?

5. Compte rendu :

1. Chauffage à reflux, (On peut chauffer en conservant l'intégralité des réactifs et produits dans le ballon donc sans perdre de quantités de matière (optimisation du rendement). De plus si les vapeurs s'échappaient dans la salle cela serait toxique.
2. Les grains de pierre ponce n'ont pas de rôle chimique. Ils jouent un rôle mécanique dont l'effet est de réguler l'ébullition du mélange : cela limite le bouillonnement.
3. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)
4. Chlorure de méthyle (chlorométhane), Chloroforme (trichlorométhane), Tétrachlorure de carbone (tétrachlorométhane).
5. Déterminer le point de fusion de caféine via bank de kofler.
6. Une substance naturelle
7. Il existe une différence de point de vue d'origine.
8. En raison de son fort pouvoir desséchant, à capter les molécules d'eau et de sa polyvalence.
9. L'addition de carbonate de calcium transforme les agents de saveurs comme la chlorophylle et des tannins en sels insolubles éliminés par filtration.

TP 4 : Distillation d'un mélange binaire

(Alcool-eau)

par distillation simple et fractionnée

1. Introduction :

La distillation est un procédé couramment utilisé pour séparer et purifier des composés liquides comportant des impuretés solides voir un mélange de deux ou plusieurs liquides de température d'ébullition significativement différente.

Cette technique permet :

- de purifier un brut réactionnel à la fin d'une synthèse ;
- d'isoler un composé à partir d'une substance naturelle ;
- de déplacer un équilibre par élimination d'un produit de la réaction.

Selon le but de l'opération et la miscibilité des composés à l'état liquide, plusieurs montages existent et des conditions opératoires doivent être adaptées.

Il existe différentes techniques de distillation, mais nous n'en aborderons que deux, fréquemment utilisées et simples à noter ; Distillation simple et fractionnée.

2. Principe :

La technique de distillation est basée sur le principe élémentaire qui dit que dans un mélange, c'est le composé le plus volatil qui s'évapore en premier. Elle se résume en deux actions :

- Chauffer un liquide impur ou un mélange de liquides pour les transformer en vapeurs par ébullition.
- Condenser ensuite les vapeurs par refroidissement et isoler les liquides purs.

3. Protocole expérimentale :

3.1. Distillation simple ou élémentaire :

- Dans un ballon mono-col, un mélange de 100 mL équi-voluméque eau/éthanol a été versé,
- Ce ballon est ensuite été surmonté avec un pont de distillation (tête à distiller) muni d'un thermomètre,
- Ce dernier, est relié avec un réfrigèrent latéral pour condenser les vapeurs par refroidissement,

- A l'autre extrémité du réfrigérant, un récipient (ballon, erlenmyer ou autre...) sec sert à récupérer les distillats est fixé au réfrigérant, qui doit être mis en marche (circulation d'eau) avant le début de distillation,
- Lancer la distillation, en chauffant le mélange réactionnel à l'aide d'un chauffe-ballon,
- Surveiller le montage jusqu'à l'apparition des premières gouttes du distillat,
- Changer de récipient, une fois que vous remarquez une élévation de $T^{\circ}\text{C}$ grâce au thermomètre,
- Arrêter la distillation, quand le résidu est faible.

3.1.1. Diagramme binaire :

Nous savons que l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et l'eau (H_2O) sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide, leur diagramme binaire à $P = 1$ bar est présenté ci-dessous : (voir figure)

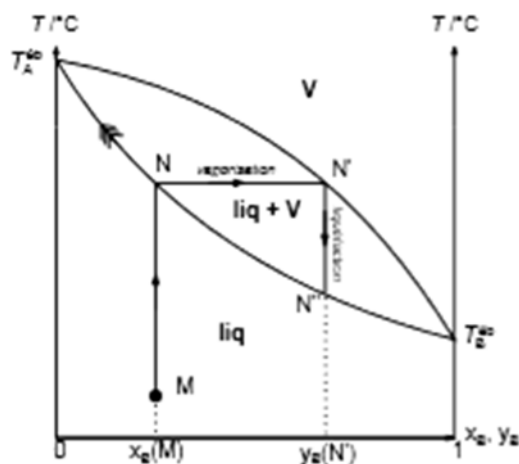


Figure : Diagramme binaire de distillation simple (mélange binaire)

Dans la figure, on remarque que le système initial est représenté par le point M qui possède une fraction molaire x_B (M) en composé B.

Lors du chauffage, le point représentatif du système monte verticalement et la première bulle de vapeur apparaît au point N. Cette vapeur monte dans la tête à distiller, se condense dans le réfrigérant à eau (point N'') et retombe sous forme liquide dans le récipient récupérateur. Ce dernier est enrichi en B (composé le plus volatil) par rapport au mélange initial.

Au fur et à mesure, le liquide contenu dans le bouilleur s'appauvrit en B: le point N se déplace donc vers la gauche du diagramme.

Finalement, A reste seul dans le bouilleur tandis que le distillat s'est enrichi en B par rapport au liquide initial.

3.1.2. Questions :

1. Schématiser et légender le dispositif de distillation simple ?

2. Quel est le rôle du chauffage ?
3. A quoi sert le réfrigérant ?
4. Que mesure le thermomètre placé en haut de la colonne ?
5. Calculer le rendement de cette distillation ?

Compte rendu :

1.

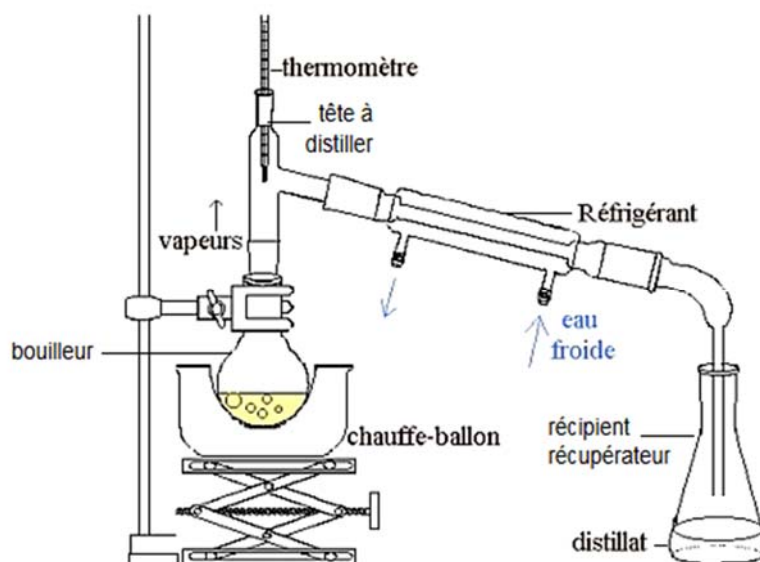


Figure : montage de distillation simple

2. On chauffe pour augmenter la température de mélange réactionnelle pour le faire bouillir et l'évaporer.
3. Condenser les vapeurs par refroidissement.
4. Le thermomètre sert à mesurer la température des vapeurs qui seront condensé par le réfrigèrent.
5. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)

3.2. Distillation fractionnée :

Le montage doit se faire dans le même ordre que celui donné pour la distillation simple, en intercalant la colonne Vigreux entre la tête à distiller et le réfrigèrent.

- Introduire dans le ballon un volume $V=100$ mL du mélange eau/éthanol (50/50) et un peu de pierre ponce,
- Mettre en fonction le réfrigérant à eau latéral, puis le chauffe-ballon, de manière à assurer un léger chauffage,

- Lorsque les premières gouttes de distillat tombent du réfrigérant à eau dans le récipient (erlenmyer, éprouvette graduée ou autre...) qui sert à récupérer les distillats, relever la température en haut de la colonne à distiller,
- Lorsque la température recommence à augmenter, remplacer temporairement l'éprouvette par un autre récipient et augmenter légèrement le chauffage,
- Lorsque la température se stabilise, remplacer le récipient par un deuxième éprouvette et relever la température en haut de la colonne à distiller,
- Poursuivre la distillation jusqu'à ce qu'il reste une petite quantité de mélange réactionnelle dans le ballon, puis arrêter le chauffe-ballon, baisser l'élévateur, mais laisser le réfrigérant (circulation d'eau en marche),
- Noter le volume de distillat recueilli dans chaque éprouvette et peser les deux éprouvettes graduées contenant les liquides distillés.

3.2.1. Diagramme binaire :

Considérons le même système binaire (A, B) que précédemment et leur diagramme binaire est présenté ci-dessous : (voir figure)

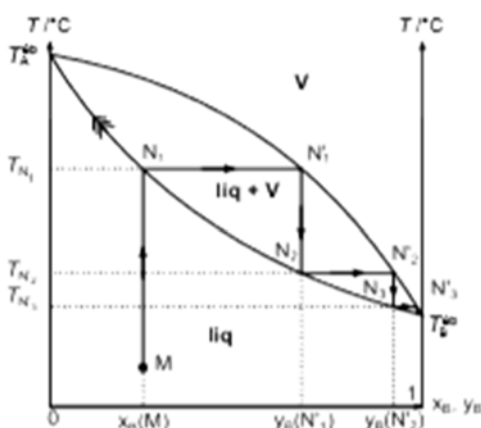


Figure : Diagramme binaire de distillation fractionnée (mélange binaire)

Initialement, le mélange de départ de composition x_B (M) est chauffé jusqu'à l'apparition de la première bulle de vapeur au point N_1 de composition y_B (N'_1) à la température T_{N1} .

La vapeur formée monte dans la colonne Vigreux (composé de plateaux) et y est refroidie. Elle se condense au point N_2 pour donner un liquide de même composition. Un équilibre liquide-vapeur s'établit à nouveau dans la colonne à la température T_{N2} et la vapeur de composition y_B (N'_2) formée monte un peu plus haut dans la colonne, est refroidie puis condensée à la température T_{N3} .

Ce processus se contenu, ainsi les vapeurs formées étant de plus en plus riches en composé le plus volatil (ici B).

Au fur et à mesure de la distillation, le bouilleur s'appauvrit en B et à la fin, le composé A y est pur.

3.2.2. Questions :

1. Dessiner un schéma clair et soigneusement légendé du montage de distillation fractionnée ?
2. Tracer la courbe $T^{\circ}\text{C} = f(V_{\text{distillat}})$ sur du papier millimétré ? interpréter ce graphe ?
Quelle est votre conclusion ?
3. Quel est le rôle de pierres poncées ?
4. Quel volume de distillat a été recueilli dans l'éprouvette graduée 1 ? Le comparer au volume d'éthanol introduit dans le ballon ? Quelle est votre conclusion ?
5. Quelle est les $T^{\circ}\text{C}$ de condensation d'éthanol et d'eau remarquer au cours de distillation ? Comparez-les aux valeurs théoriques ? Quelle est votre conclusion ?
6. Calculer la masse volumique de chaque composant de mélange ?
7. Comment varie la température quand elle s'élève dans la colonne de distillation ?

Compte rendu :

1.

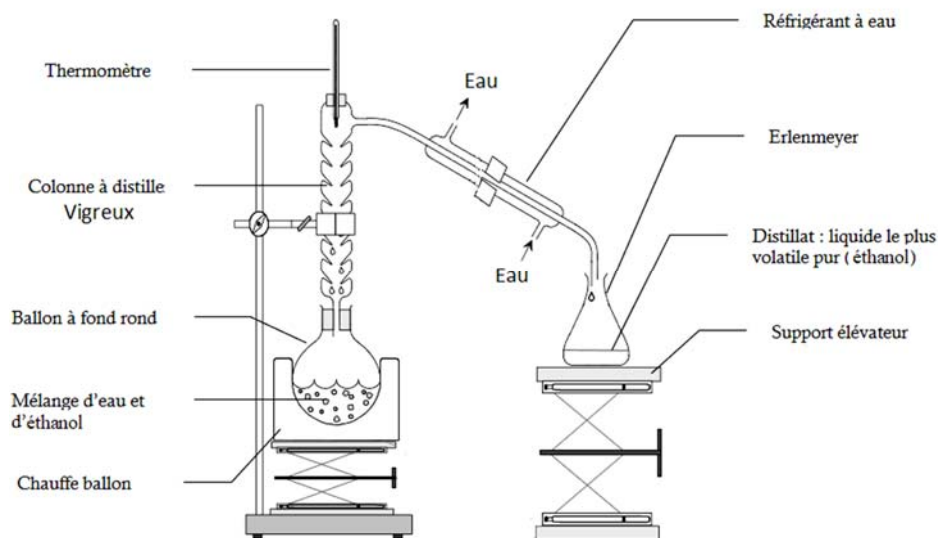


Figure : montage de distillation fractionnée

2. la courbe de $T^{\circ}\text{C} = f(V_{\text{distillat}})$
3. Destinés à régulariser l'ébullition.
4. Calculer le volume de distillat recueilli par éprouvette.

5. Observer les T°C de condensation d'éthanol et de l'eau.
6. Calcule de ρ (mase volumique) de chaque composant de mélange.
7. Elle est inversement proportionnelle, c'est-à-dire elle diminue en fonction de la hauteur de la colonne.

TP 5 : Détermination de la composition d'un mélange par Réfractométrie

1. Introduction :

Le réfractomètre permet la mesure de l'indice de réfraction d'un milieu. Nous allons ici nous restreindre, comme c'est en général le cas en chimie organique, à la mesure de l'indice de réfraction d'un liquide.

Cette détermination d'indice de réfraction peut permettre :

- d'identifier une espèce chimique ;
- de contrôler sa pureté ;
- de déterminer la composition d'un mélange (fraction molaire).

Le terme de réfractomètre est principalement utilisé pour nommer des appareils qui permettent de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide.

2. Principe :

La réfractométrie est le domaine concernant la mesure de l'indice de réfraction. L'indice de réfraction d'une substance est mesuré à l'aide d'un réfractomètre.

Le passage d'un rayon lumineux d'un milieu transparent à un autre de nature différente entraîne sa déviation : c'est la réfraction. L'angle de réfraction de la lumière est lié à la concentration des produits qu'elle traverse.

Le réfractomètre permet de mesurer cet angle de réfraction.

3. Le réfractomètre :

Le réfractomètre (voir fig. 1) est un appareil qui permet de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide clair ou d'un solide transparent, il permet aussi :

- ❖ soit d'identifier la nature d'un corps pur et de contrôler sa pureté ;
- ❖ soit de déterminer la composition d'un mélange homogène.

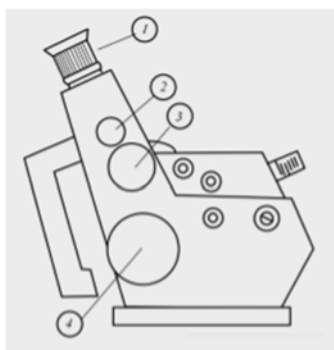


Fig. 1 : Le réfractomètre

Le réfractomètre est composé de :

1- Oculaire :

Permet de voir le champ visuel qui comprend à la fois le réticule et l'échelle. Equipé d'une vis moletée pour la mise au point.

2- Capuchon pour vis de réglage de l'échelle graduée :

Dévisser le capuchon : apparaît alors la vis de réglage. Le réglage s'effectue facilement en tournant cette vis à l'aide de l'accessoire prévu à cet effet

3- Bouton "dispersion" :

Achromatiser pour obtenir une ligne de démarcation nette entre la plage lumineuse et la plage sombre du champ visuel.

4- Bouton de mesure :

Tourner le bouton pour faire coïncider la ligne de démarcation entre la plage lumineuse et la plage sombre avec la croisée des fils du réticule dans le champ visuel.

Ce bouton est également relié à l'échelle graduée qui se trouve dans le même champ visuel que la ligne de démarcation.

4. Indice de réfraction :

La lumière change de direction lorsqu'elle passe d'un milieu transparent à un autre, elle est dite réfractée et la propriété qui caractérise les différents milieux transparents est la réfringence, qui se traduit par une valeur numérique : l'indice de réfraction **n**.

L'indice de réfraction d'une matière **n** est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, notée **c** et la vitesse de la lumière dans le corps transparent (milieu), notée **v** :

$$\boxed{n = c / v} \dots\dots\dots(2)$$

Dans un matériau transparent (c'est-à-dire sans absorption, comme l'air ou l'eau par exemple), la vitesse **v** de propagation de l'onde est toujours inférieure à la vitesse de propagation de l'onde dans le vide **c**.

L'indice **n** d'un matériau est un nombre sans dimension, toujours supérieur à 1.

Cela s'explique par la relation suivante :

$$c > v \quad \Longrightarrow \quad c / v > 1$$

Un dioptre est l'ensemble constitué par deux milieux transparents d'indice différent, ainsi que leur interface. C'est cette interface qui détermine la géométrie du **dioptre**.

On dit, un milieu transparent qu'il est plus réfringent qu'un autre milieu transparent lorsque son indice de réfraction **n** est plus élevé que celui de l'autre milieu.

La réfringence est la capacité d'un milieu à réfracter la lumière. L'indice de réfraction est une mesure de la réfringence d'un milieu pour une lumière de fréquence donnée (voir fig. 2).

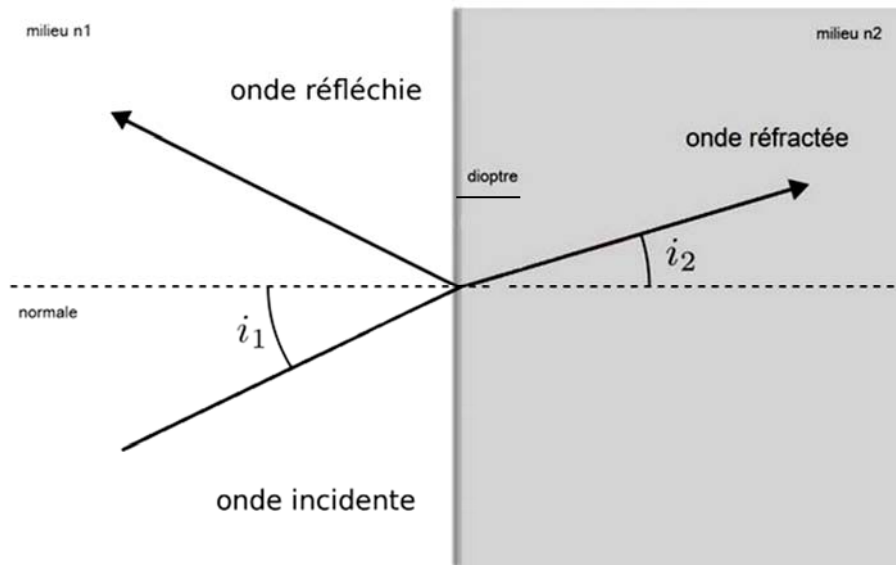


Fig. 2 : L'indice de réfraction et le dioptre

5. Loi de Snell-Descartes :

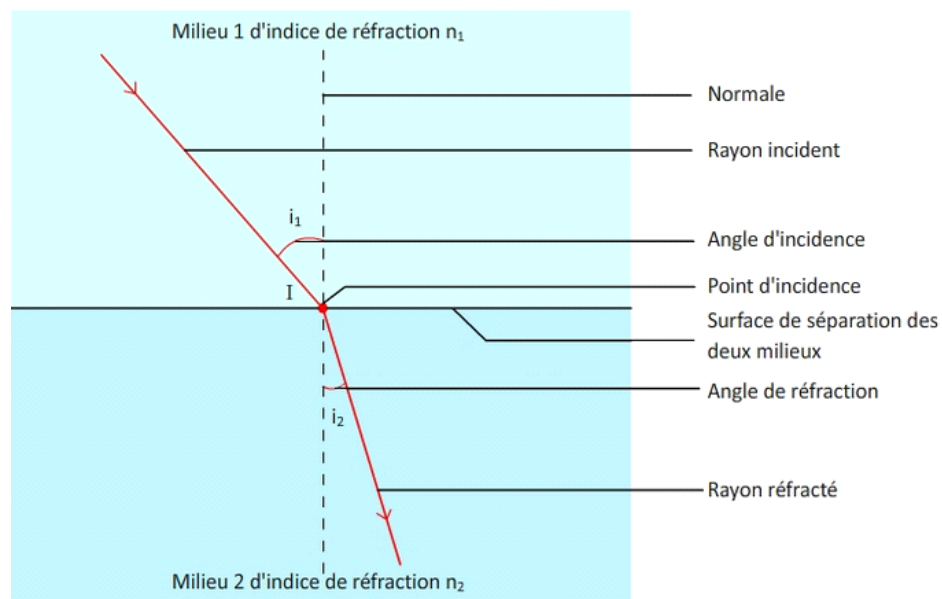


Fig. 3 : L'indice de réfraction du Loi de Snell-Descartes

La formulation des lois de Snell-Descartes (voir fig. 3) nécessite de définir dans un premier temps certains nombre d'éléments, de grandeurs et de notations :

- **Surface de séparation:** il s'agit de la surface de contact entre les deux milieux où la lumière se propage (avant et après la réfraction).

- **Rayon incident:** il s'agit d'un rayon lumineux représentant la propagation de la lumière dans le premier milieu (avant la réfraction)
- **Rayon réfracté:** il s'agit du rayon lumineux représentant la propagation de la lumière dans le deuxième milieu, après réfraction de la lumière.
- **Point d'incidence:** souvent noté **I** (en majuscule pour ne pas confondre avec un angle) il correspond au point de la surface de séparation atteint par le rayon incident.
- **Normale** (au point d'incidence): c'est une droite passant par le point d'incidence et perpendiculaire à la surface de séparation.
- **Angle d'incidence:** souvent noté **i** (ou **i1**) il correspond à l'angle entre le rayon d'incidence et la normale.
- **Angle de réfraction:** souvent noté **r** (ou **i2**) il correspond à l'angle entre le rayon réfracté et la normale.

La loi établit une relation entre l'angle d'incidence, l'angle de réfraction et les indices de réfraction des milieux:

$$n_1 \cdot \sin (i_1) = n_2 \cdot \sin (i_2) \dots\dots\dots(3)$$

Où :

- ❖ **n₁** est l'indice de réfraction du premier milieu (celui du rayon d'incidence),
- ❖ **n₂** est l'indice de réfraction du deuxième milieu (celui du rayon réfracté),
- ❖ **i1** est l'angle d'incidence,
- ❖ **i2** est l'angle de réfraction.

Si l'on étudie par exemple la réfraction subie par la lumière lorsqu'elle passe de l'air à l'eau cette relation peut s'écrire:

$$n_{\text{air}} \cdot \sin (i_1) = n_{\text{eau}} \cdot \sin (i_2) \dots\dots\dots(4)$$

Puisque l'indice de réfraction de l'air vaut 1 la relation devient:

$$\sin (i_1) = n_{\text{eau}} \cdot \sin (i_2) \dots\dots\dots(5)$$

6. Protocole expérimentale :

6.1. Etalonnage du réfractomètre :

- ❖ Ouvrez le prisme **P'** et nettoyez avec un papier imbibé d'éthanol les surfaces des prismes **P** et **P'** (voir fig. 4).

- ❖ Mettez en place la lampe en face du réfractomètre et régler le miroir de renvoi lumineux de manière à visualiser l'échelle de lecture de l'indice située en bas dans la lunette **L₁**.
- ❖ Placez la cale d'étalonnage sur le prisme **P** en ayant au préalable déposé quelques gouttes de bromonaphtalène.
- ❖ Ouvrir le miroir de renvoi lumineux situé sous le prisme **P**.
- ❖ Observer dans la lunette **L₂**, le réticule ; en faire la mise au point en tournant la lunette.
- ❖ Ajustez la valeur de l'indice **n** à celle donnée par la cale étalon (1,5222) avec la molette de gauche.
- ❖ Observez les deux zones dans la lunette **L₂** (l'une sombre et l'autre clair) ; si vous ne les voyez pas ou peu, faites la mise au point (molette de droite).
- ❖ Si la ligne de séparation entre la zone sombre et la zone claire est parfaitement située au milieu du réticule, le réfractomètre est étalonné.
- ❖ Enlevez délicatement la cale, nettoyer la avec un peu d'éthanol et la remettre dans la boîte prévue à cet effet.
- ❖ Renetteyez le prisme **P** avec un papier imbibé d'éthanol.

6.2. Préparation des solutions d'éthanol à différentes concentrations :

- ❖ Rincer les deux burettes à l'eau distillée,
- ❖ Rincer une des deux burettes avec un peu d'éthanol,
- ❖ Remplir une burette d'eau et l'autre d'éthanol,
- ❖ Ajuster à zéro les deux burettes,
- ❖ Recopier et compléter le tableau ci-dessous de telle façon que le volume total de chaque solution soit de 10 mL (le pourcentage donné est un pourcentage en volume) :

Solution n°	C éthanol (%)	V éthanol (mL)	V eau (mL)
1	0		
2	10		
3	20		
4	30		
5	40		
6	50		
7	60		

8	70		
9	80		
10	90		
11	100		

- ❖ Versez, au compte-gouttes, un faible volume de la solution n°1 sur le prisme et rabattre le prisme **P'** comme indiqué sur la figure ci-dessous :

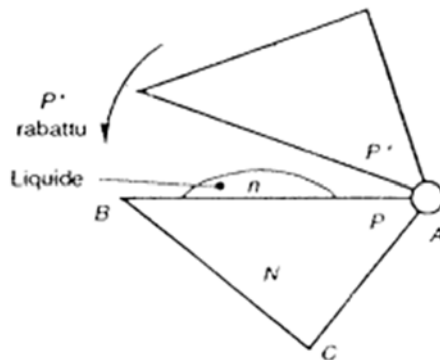


Fig. 4 : Mise en place de la substance d'indice n à mesurer

- ❖ Observez dans la lunette **L₂** le réticule,
- ❖ Observez les deux zones dans la lunette **L₂**, l'une sombre et l'autre claire.
- ❖ Amenez au centre du réticule la ligne de séparation des deux zones (molettes 4).
- ❖ Relevez sur l'échelle la valeur de l'indice **n** en tenant compte de chaque décimale,
- ❖ Refaire les mêmes opérations avec les solutions suivantes ainsi qu'avec les deux solutions inconnues.
- ❖ Recopiez dans le tableau la valeur des indices de réfractions mesurés

Vérifiez que le bain thermostaté est allumé et réglé à 20°C.

Questions :

- ❖ Compléter le tableau précédent ?
- ❖ Tracer le graphe de l'indice de la solution en fonction de sa concentration en éthanol $n = f(C)$, que remarquer-vous ?
- ❖ Reporter, sur le graphe précédent, les valeurs des indices mesurées pour les solutions inconnues ?
- ❖ Pouvez-vous déduire leurs compositions ?
- ❖ expliquer pourquoi ?
- ❖ Pouvez-vous déduire leurs concentrations ?
- ❖ Si ce n'est pas le cas, expliquer pourquoi ?

TP 6 : Etude des propriétés du phénol

ou une substance organique

1. Introduction :

En chimie organique, les phénols sont des composés chimiques aromatiques portant une fonction hydroxyle -OH.

Parmi les propriétés les plus redoutables attribués aux phénols que nous les pouvons avouer sont les réactions de substitution affectant le cycle par exemple la nitration.

La nitration consiste à remplacer dans une molécule organique un ou plusieurs atomes d'hydrogène par groupements Nitro (NO_2), l'atome d'azote est lié directement à l'atome d'hydrogène.

2. Principe :

Le phénol est nitré directement par action de l'acide nitrique (HNO_3), en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré qui favorise la réaction en absorbant, au fur et à mesure de sa formation l'eau produite.

3. Protocol expérimental :

3.1. Synthèse :

- ❖ Initialement dans un erlenmeyer de 250 ml, 12.5 g de phénol sont dissous aussi complètement que possible dans 50 ml d'eau.
- ❖ Dans le ballon de réaction uni-cols, 25 g d'acide nitrique concentré sont mis.
- ❖ Sous refroidissement dans un bain de glace, 13.5 ml d'acide sulfurique sont ajoutés.
- ❖ Ensuite, à une température interne stable, le mélange phénol-eau est ajouté par petites portions comme suit: Chaque fois après une forte agitation de l'Erlenmeyer, une petite partie du mélange est remplie dans l'entonnoir d'addition, puis rapidement ajouté goutte à goutte à la solution agitée intensivement dans le ballon uni-cols. La température interne indiquée ci-dessus (20°C) ne doit pas être dépassée.
- ❖ Quand la réaction semble terminée (quand la température demeure constante par agitation) adapter au ballon un réfrigérant et chauffer une demi-heure au bain d'eau bouillante en agitant (via chauffage à reflux), cette opération a pour but de stopper la réaction,
- ❖ Le liquide se sépare en deux couches, la couche inférieure est séparée par le mélange sulfonitrique et la couche supérieure par le nitrophénol.

3.2. Séparation :

- ❖ Placer le produit dans une ampoule à décanter et ajouter peu à peu 100 mL d'eau,
- ❖ En faisant attention aux projections possibles, agiter fortement l'ampoule et laisser décanter, la dilution rend le mélange sulfonitrique moins dense, le produit se trouve à l'état laiteux au fond de l'ampoule,
- ❖ Séparer et laver le avec 20 à 30 mL d'eau,
- ❖ Au bout de trois lavages, le mélange devient limpide et se sépare rapidement (signe de pureté),

3.3. Séchage :

- ❖ Verser le (le mélange nitrophénol) ensuite dans un Erlenmeyer sec contenant 10 g de CaCl_2 anhydre, chauffé au bain Marie jusqu'à ce qu'il devienne limpide,
- ❖ Ensuite filtrer.

3.4. Purification :

- ❖ Le produit obtenu est un liquide ayant une odeur agréable (des amandes amères), est purifié par distillation.

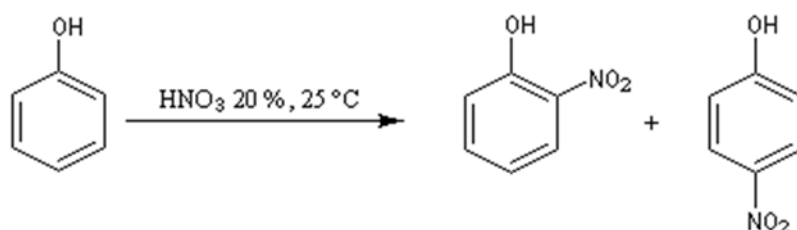
4. Questions :

1. Ecrire le mécanisme détaillé de la nitration ?
2. Nommer les produits résultants possibles ?
3. Expliquer l'intervention de l'acide sulfurique dans la réaction ?
4. Déterminer le rendement de la réaction ?
5. Comment se fait la nitration dans le cas du toluène, de l'aniline et du benzène ?

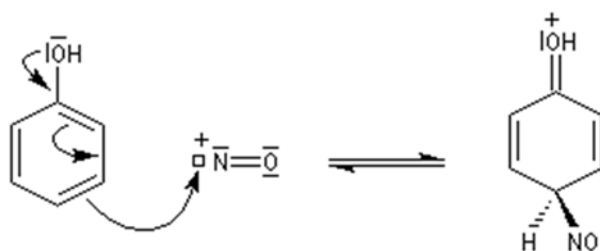
Compte rendu :

1.

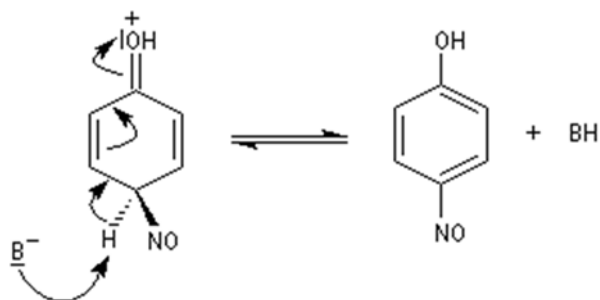
Réaction global :



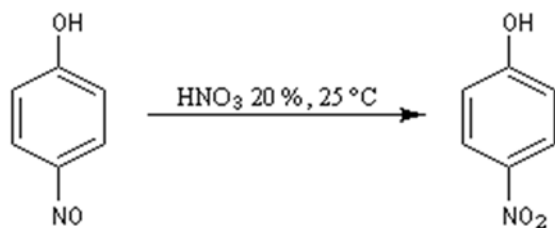
1-En milieu acide dilué l'entité électrophile est l'ion NO^+ . Ecrivons le mécanisme pour la formation du dérivé *para*.



2-L'intermédiaire perd rapidement un proton pour conduire à un dérivé nitrosé.



3-Le nitrosophénol est oxydé en nitrophénol.



2. Les produits résultants sont : 2-nitrophénol et 4-nitrophénol

3. L'acide sulfurique concentré favorise la réaction en absorbant, au fur et à mesure de sa formation l'eau produite.

4. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)

5.

TP 7 : Préparation d'un savon

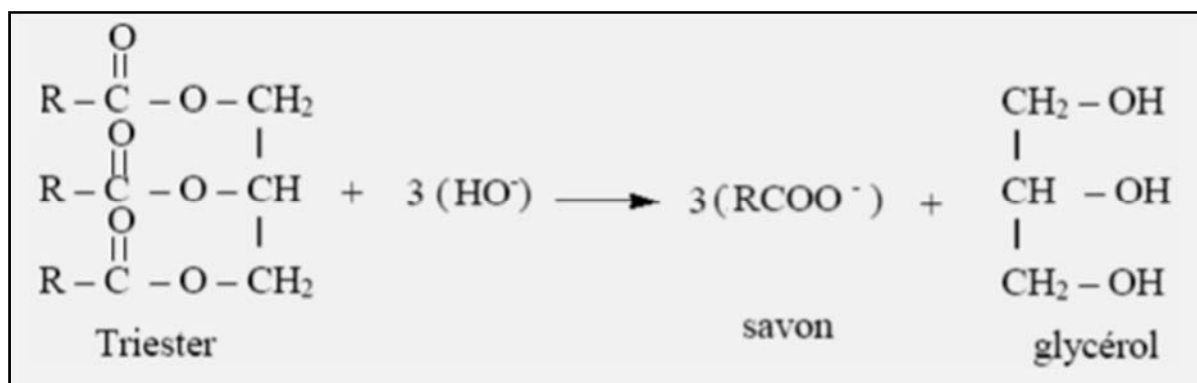
1. Introduction :

Un savon est formé de molécules composées d'une partie hydrophobe et une partie hydrophile, cette double propriété des molécules leur confère un pouvoir émulsifiant et détergent.

La partie hydrophile leur assure une certaine solubilité dans l'eau, alors que la partie hydrophobe est rejetée sous forme de bulles vers l'extérieur de la solution aqueuse qu'est dissout, les traces de matières organiques avec lesquelles elle se trouve en contact.

Les sels alcalins des acides gras $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ et $\text{RCOO}^- \text{K}^+$ sont les savons car leurs chaînes hydrocarbonée est hydrophobe, tandis que l'ion carboxylate est hydrophile. Les sels de sodium des acides gras donnent des savons durs alors que les sels de potassium sont employés pour la confection des savons mous ou liquide.

La formation de savon se fait, selon le schéma réactionnel suivant:



2. Principe :

Comme tous les esters, les graisses peuvent être hydrolysées par action de l'eau, à chaud. Si cette hydrolyse se fait par action de NaOH ou KOH, elle porte le nom de saponification.

Les savons sont obtenus par réaction de saponification de triesters appelés corps gras ou triglycérides.

L'action de l'hydroxyde de sodium (soude) ou de potassium (potasse) sur le triester conduit à un carboxylate de sodium (ou de potassium) constituant le savon et du propan-1,2,3 tri-ol (glycérol).

3. Principe de nettoyage de savon :

Un savon est formé de molécules composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe (voir fig. 1). Cette double propriété des molécules leur confère un pouvoir émulsifiant et détergent.

La partie hydrophile leur assure une certaine solubilité dans l'eau, alors que la partie hydrophobe est rejetée sous forme de bulles vers l'extérieur de la solution aqueuse et dissout les traces de matière organiques avec lesquelles elle est en contact. On dit aussi que la partie hydrophobe est lipophile.

Les savons sont des sels alcalins d'acides gras RCOO^- , Na^+ (savons durs) ou RCOO^- , K^+ (savons mous) bien que les savons soient constitués d'un mélange de différents sels organiques, nous le considérerons comme un corps pur.

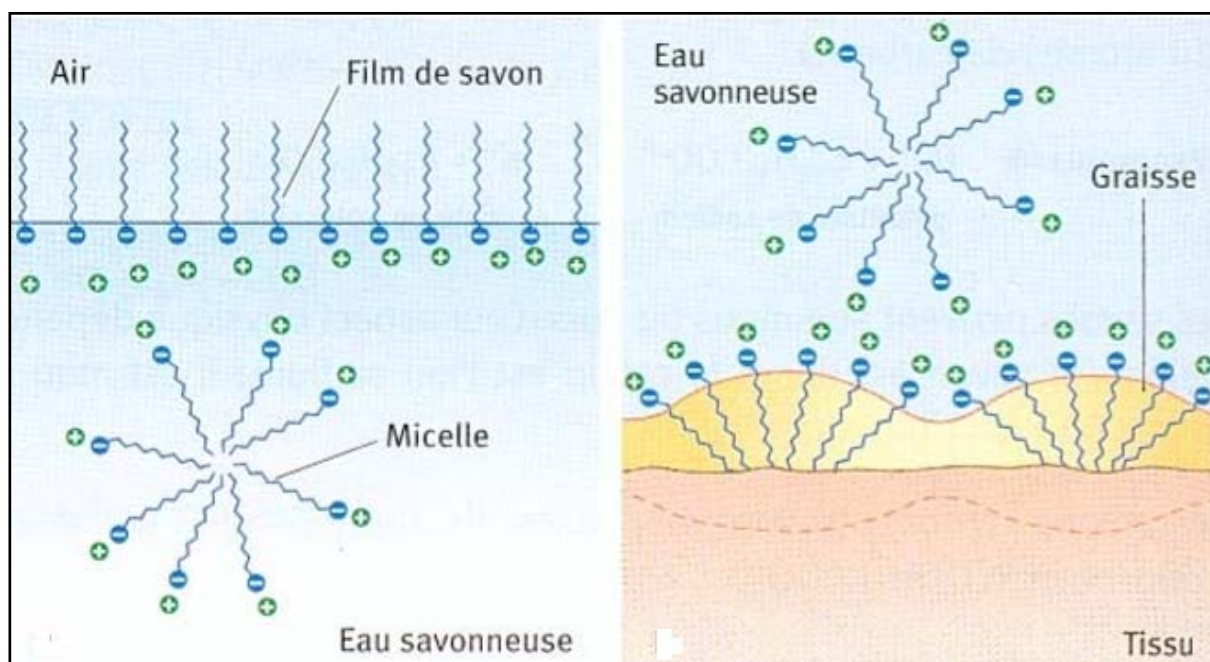


Fig. 1 : Principe de nettoyage de savon

Première partie : SYNTHESE DE SAVON

4. Protocol expérimental :

4.1. Réaction de saponification :

- ❖ Dans un ballon de 250 mL, introduire, avec beaucoup de précaution, 5 g d'hydroxide de sodium (NaOH) et 16 mL d'un mélange équimolaire d'eau éthanol.
- ❖ Agiter, afin de dissoudre la soude.
- ❖ Ajouter après 5 g d'une graisse animal ou végétal et quelques grains de pierre ponce.
- ❖ Réaliser un montage à reflux puis chauffer pendant 45 mn.

4.2. Relargage :

- ❖ A la fin du chauffage, verser le contenu du ballon dans un Bécher contenant une solution de chlorure de sodium saturée (20 g de NaCl dans 100 mL d'eau).

- ❖ On observe la formation d'une couche d'un solide jaunâtre qui flotte à la surface de l'eau salée: c'est le savon qui précipite. Cette opération s'appelle le relargage.

4.3. Filtration et lavage :

- ❖ Après addition, continuer à agiter pendant 5 min environ, puis laisser reposer.
- ❖ Filtrer à l'aide d'un filtre Büchner de grand diamètre.
- ❖ Laver le savon à l'eau glacée.
- ❖ Laisser sécher le savon (lui donner une forme en le mettant dans un moule).

5. Questions :

1. Schématiser et légender le montage de filtration utilisé ?
2. Quel est le rôle du chauffage à reflux ?
3. Pourquoi ajoute-t-on de l'éthanol ?
4. A quoi sert la pierre ponce ?
5. Quel est le but du relargage ?
6. Donner le nom et la formule du savon préparé, si on considère que le triglycéride est un triester de l'acide oléique de formule brute $C_{18}H_{34}O_2$?
7. Calculer la masse de savon attendue et le rendement de l'opération ?

Compte rendu :

1.

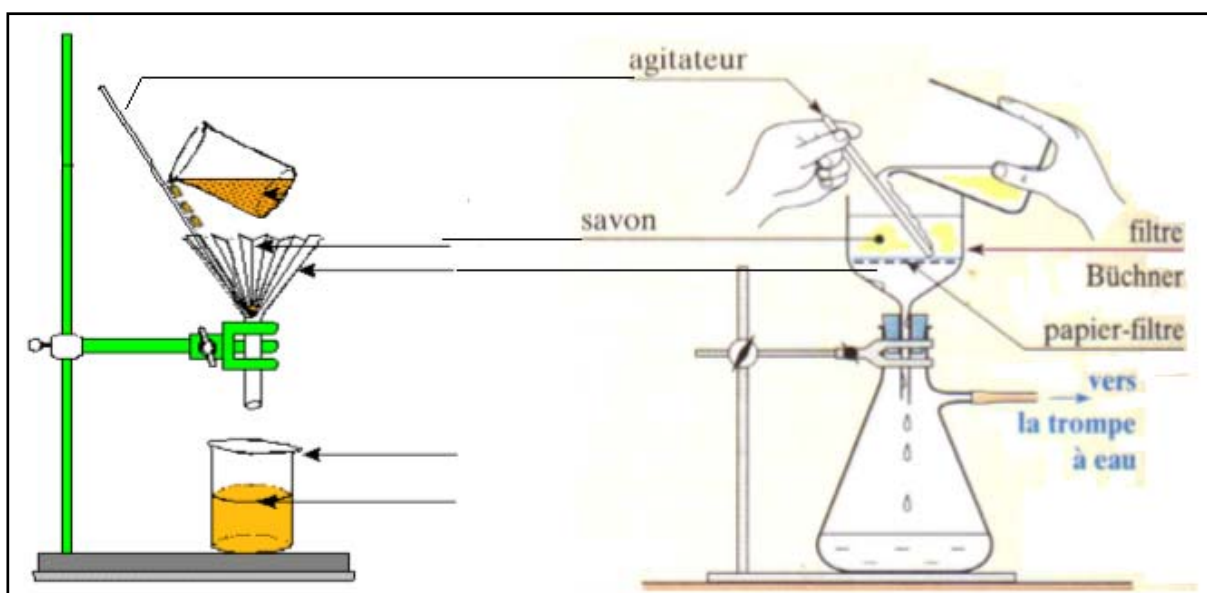


Figure : montage de filtration

2. Le chauffage à reflux permet de maintenir le volume du milieu réactionnel constant. Le réfrigérant évite que des réactifs ou des produits une fois à l'état gazeux, en raison de la chaleur, ne partent pas dans le laboratoire. Ils sont condensés, sous l'effet de l'eau froide, passent à l'état liquide et restent ainsi dans le milieu réactionnel.

3. Il faut que les corps gras soient en contact avec les anions hydroxyde pour que la réaction de saponification puisse avoir lieu. Si on travaillait en solution aqueuse, les triesters étant insolubles dans l'eau, il se formerait deux phases (une aqueuse avec HO^- , une organique avec les triesters). La saponification serait difficile. Cependant, l'éthanol permet d'obtenir une seule phase qui contient tous les réactifs.
4. Les grains de pierre ponce n'ont pas de rôle chimique. Ils jouent un rôle mécanique dont l'effet est de réguler l'ébullition du mélange : cela limite le bouillonnement.
5. Le savon est soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'eau salée. Dans l'eau salée, on va obtenir le savon sous forme de précipité, donc de solide.
6. Le nom de savon est : _____ et sa formule est : _____
7. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)

Deuxième partie : ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DES SOLUTIONS SAVONNEUSES

8. Protocol expérimental :

a. Solubilité d'un savon dans différents milieux :

Le mode opératoire est le même pour les expériences décrites ci-dessous, concernant la solubilité.

Dans un tube à essai, verser 3 mL de la solution de savon, puis ajouter goutte à goutte environ 1 mL d'une solution S_i .

Agiter, puis observer.

A. En milieu acide :

Solution S_1 : acide chlorhydrique (HCl) (1 mol/L)

- Ecrire l'équation de la réaction ?
- Justifier les observations ?

B. En milieu salin :

Solution S_2 : Solution salée (NaCl) (30 g/L)

- Ecrire l'équation de la réaction ?
- Cette opération a été utilisée dans la synthèse du savon ; à quel moment ?, Donner son nom et son rôle ?
- Peut-on utiliser un savon pour effectuer un lavage dans de l'eau de mer ?

C. En présence d'une eau dure :

La dureté totale d'une eau représente la teneur de cette eau (non traitée) en sels de calcium et de magnésium.

Solution S₃ : Solution de chlorure de calcium saturée (CaCl₂) (solution saturée).

Solution S₄ : eau minérale riche en calcium et en magnésium.

Solution S₅ : eau de robinet.

- Ecrire l'équation de la réaction (avec la solution de chlorure de calcium) ?
- Cette opération a été utilisée dans la synthèse du savon ; à quel moment ?, Donner son nom et son rôle ?
- Peut-on utiliser un savon pour effectuer un lavage avec une eau dure ?

D. Pouvoir moussant d'un savon :

Préparer les solutions suivantes dans des tubes à essai numérotés :

Tube n°1 : 5 mL d'eau savonneuse.

Tube n°2 : 3 mL d'eau minérale riche en calcium et en magnésium et 2 mL d'eau savonneuse.

Tube n°3 : 3 mL d'eau distillée et 2 mL d'eau savonneuse.

- Comparer le pouvoir moussant dans chacun des cas ?
- Quel inconvénient présente un rinçage effectué dans une eau douce ?

E. Pouvoir lavant d'un savon :

Tube n°1 : 5 mL d'eau savonneuse.

Tube n°4 : 5 mL d'eau distillée.

Ajouter 5 gouttes d'huile dans chaque tube.

- Comparer le pouvoir lavant dans chacun des cas ?

Compte rendu :

TP 8 : Transformation d'un alcool en dérivé halogéné

(synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane à partir du 2-méthylpropan-2-ol)

1. Introduction :

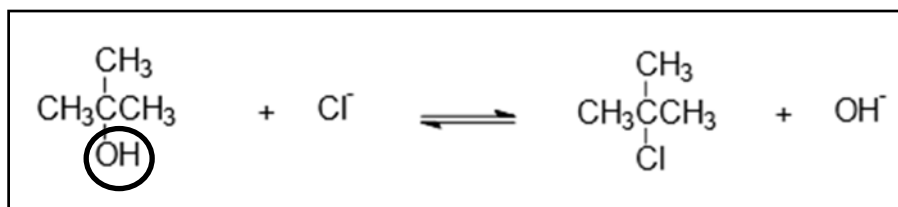
Les dérivés halogénés sont des composés qui possèdent une liaison carbone-halogène. L'halogène pouvant être le fluor, le chlore, le brome ou l'iode.

Plus on descend dans la classification périodique et plus l'atome d'halogène est gros. Plus l'atome d'halogène est gros et plus la liaison carbone-halogène est faible et donc facile à rompre.

Les dérivés chlorés sont, entre autres, très utilisés comme intermédiaires de synthèse et solvants.

2. Principe :

Les alcools tertiaires se caractérisent par la mobilité du groupement -OH . Cette mobilité est due à l'addition des effets inducteurs des groupements alkyles, qui facilitent la formation des carbocations, suivant la réaction suivante :



Le but de la manipulation est la préparation d'un halogénure d'alkyle (ou halogénoalcane) : le 2-chloro-2-méthylpropane par substitution nucléophile, à partir d'un alcool tertiaire : 2-méthylpropan-2-ol.

3. Protocol expérimental :

3.1. Halogénéation :

- Dans un ballon bi-col de 250 mL, muni d'un réfrigérant ascendant, et d'une bonne agitation ; introduire 8 g de chlorure de calcium anhydre puis 25 mL de 2-méthylpropan-2-ol.
- Avec l'ampoule de coulée, introduire, sous agitation, 60 mL d'acide chlorhydrique concentré (environ 12 mol.L^{-1}).
- Laisser le mélange réactionnel sous agitation pendant 25 mn.

3.2. Extraction et lavage :

- Avec précaution, transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Ajouter environ 20 mL d'eau distillée.
- Laisser le mélange décanter jusqu'à séparation des phases puis éliminer la phase aqueuse.
- Ajouter 20 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) à 50 g/L.

Attention à bien dégazer en ouvrant le robinet tant que le dégagement de dioxyde de carbone est important.

- Agiter doucement.
- A la fin du dégagement gazeux, replacer l'ampoule sur son support, la déboucher et recueillir la phase organique dans un récipient sec.
- Ajouter ensuite 20 mL d'eau distillée, agiter comme précédemment, laisser décanter, puis recueillir la phase organique dans un petit erlenmeyer bien sec.

3.3. Séchage :

- Ajouter dans l'erlenmeyer deux spatules de sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4) ou chlorure de calcium anhydre (CaCl_2).
- Bien agiter puis filtrer le mélange en récupérant le filtrat dans un erlenmeyer sec.

3.4. Purification :

- Préparer un montage à distillation.
- Distiller le produit avec un chauffage assez réduit.
- Recueillir le produit objet dans un erlenmeyer sec, placé dans un bain d'eau glacée.

4. Questions :

1. Schématiser et légender le montage à reflux utilisé ?
2. Expliquer le principe d'une distillation ? Dessiner et nommer les différentes parties du montage de distillation ?
3. Calculer le rendement de la synthèse ?
4. Comment distinguez-vous la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?
5. Expliquer le dégagement gazeux observé dans l'ampoule à décanter ?
6. Indiquer le rôle du chlorure de calcium anhydre ?
7. Pourquoi recueille-t-on le chlorure de tertibutyle purifié dans un bain d'eau glacée ?
8. Ecrivez le mécanisme réactionnel ?

9. Calculer le nombre de mole de chaque réactif introduit et la masse de produit théoriquement attendu ?

Compte rendu :

1.

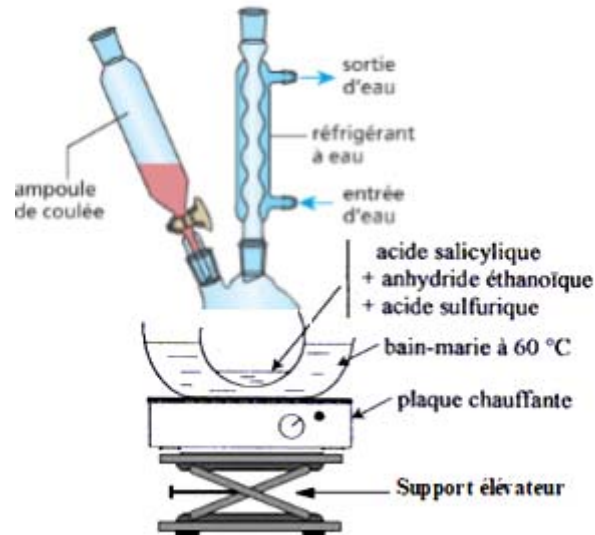


Figure : montage de chauffage à reflux

2. La technique de distillation est basée sur le principe élémentaire qui dit que dans un mélange, « c'est le composé le plus volatil qui s'évapore en premier ».

Elle peut être réalisée de plusieurs façons selon plusieurs critères.

Elle se résume en deux actions :

- Chauffer un liquide impur ou un mélange de liquides pour les transformer en vapeurs par ébullition.
- Condenser ensuite les vapeurs par refroidissement et isoler les liquides purs.

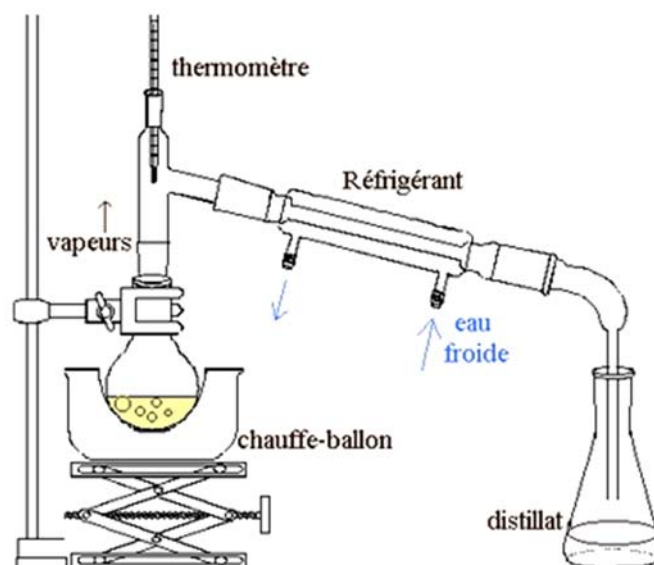
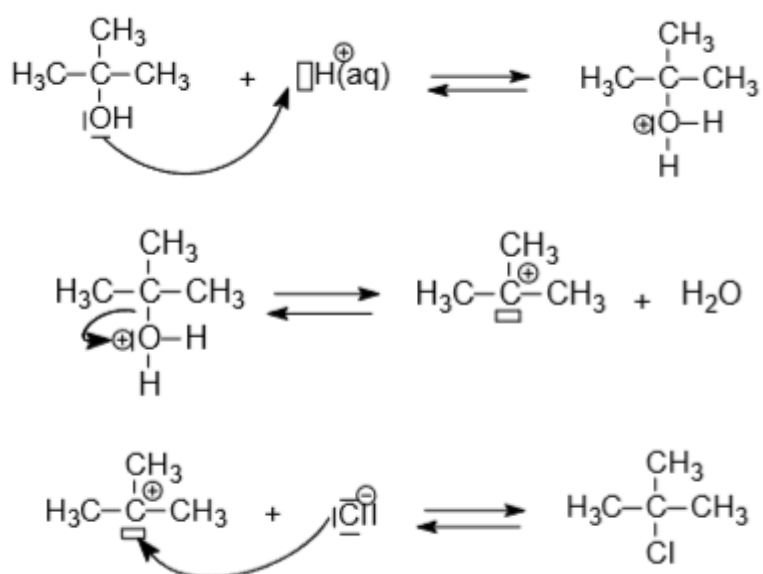


Figure : montage de distillation

3. Le calcul de rendement se fait après la synthèse en appliquant la formule (1)
4. Grâce a la position de chaque phase ; la phase organique est supérieure tandis que la phase aqueuse est inférieure.
5. Le gaz c'est de CO₂.
6. Le rôle du chlorure de calcium anhydre est pour adsorber l'eau ou l'humidité.
7. On recueille le chlorure de tertibutyle purifié dans un bain d'eau glacée pour qu'il se recrystallise.
- 8.



9. Les calculs se font en utilisant les lois usuelles de calcul de nombre de mole et masse.

Références bibliographiques :

- [1] M. Chavanne, G.-J. Beaudouin, A. Jullien, F. Flammand. Chimie organique expérimentale. Ed. Modulo, 1991.
- [2] Shoemaker Garland. Experiments in physical chemistry. International Student edition, second edition, 1962.
- [3] M. Chavanne, A. Jullien, G.-J. Beaudoin. Chimie organique expérimentale. Belin, 1999.
- [4] Thomas Barilero, Aurélie deleuze, Matthieu Emond, Hélène Monin-Soyer. Travaux pratique de chimie. Edition Rue d'ULM, 2013.
- [5] Weiss berger. Physical methods of Organic Chemistry. volume I, Interscience Publisher, 1945.
- [6] J.-M. Brébec, P. Denève, T. Desmarais, M. Ménétrier, B. Noël, C. Orsini. Hprépa Optique, 1ère année MPSI - PCSI - PTSI. Hachette supérieur, 1999.
- [7] Nadia Boulekras. Chimie organique expérimentale. OPU, 2010.
- [8] Allen S. E. "Chemical analysis of ecological materials", Blackwell, Oxford, 1974.
- [9] L. M. Harwood, G. J. Moody, J. M. Percy. Experimental organic chemistry : standard and microscale. Blackwell science Ltd, 1998.
- [10] J.-P. Bayle. 400 manipulations commentées de chimie organique. vol. 1, Ellipéd, 2006
- [11] Elodie Martinand-Lurin, Raymond Grüber. 40 expériences illustrées de chimie générale et organique. 1^{er} édition. De Boeck Supérieur s.a., Bruxelles, Belgique, 2012.
- [12] A.-S. Bernard, S. Clède, M. Émond, H. Monin-Soyer, J. Quérard. Techniques expérimentales en Chimie. Dunod, Paris, France, 2014.
- [13] J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq. La chimie expérimentale. Dunod, 2004
- [14] Abegg Daniel. TP Chimie Organique 1^{er}, 2009.
- [15] Vollhardt K. Peter, Neil E. Schore. Traité de chimie organique. De Boeck, 2004. 4^{ème} édition, 2004.
- [16] M.-H. Aubert, S. Bernier, A. Brendel, B. Diers. 150 fiches pratiques, sécurité des produits chimiques au laboratoire, Dunod, 2011.
- [17] J. Mareda. Polycopié de chimie organique première année, 2007.
- [18] Kenneth Helrich. Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 15 Edition. Virginia, USA, 1990.
- [19] F. Roussac, A. Rouessac, D. Cruché. Analyse chimique-Méthodes et techniques instrumentales modernes. Dunod, 2009

- [20] Guillaume Bélanger. La Chimie du Carbonyle et des Substitutions. Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2008.
- [21] Arthur I. Vogel, D.Sc. (Lond.), D.LC., F.R.I.C. Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis. 3^{ème} édition. USA, 1956.
- [22] Brian S. Furniss, Antony J. Hannaford, Peter W. G. Smith, Austin R. Tatchell. Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis. 5^{ème} édition. USA, 1989.
- [23] A. I. Vogel, A. R. Tatchell, B. S. Furinis, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith. Vogel's textbook of practical organic chemistry. Prentice Hall, 1989.
- [24] <http://www.jallu.fr/Galilee/2de/TP/ChimieI%20TP3%202de.pdf>
- [25] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Caféine>
- [26] <http://www.educnet.education.fr/rnchimie>
- [27] <http://www.exchem.fr/Dibenzylideneacetone-DBA.htm>
- [28] http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_ac%C3%A9tylsalicylique
- [29] <http://perso.orange.fr/guy.chaumeton/ts11ch.htm#a>
- [30] <http://www.ac-grenoble.fr/disciplines/spc/file/doc/.../synterbu.doc>
- [31] http://www.unspf.fr/ressources/1_06_chimie_organique/halogenoalc/Cours_halo_genoalc-meca.pdf