



Chimie

**CAPES ET AGRÉGATION
DE SCIENCES PHYSIQUES**

100 manipulations de chimie

organique et inorganique

Nouvelle édition

Jacques Mesplède – Christine Saluzzo

 **Breal**



**CAPES ET AGRÉGATION
DE SCIENCES PHYSIQUES**

100 manipulations de chimie

organique et inorganique

Cet ouvrage est destiné en premier lieu aux **candidats au CAPES externe de sciences physiques** ainsi qu'aux candidats préparant le concours de **l'agrégation de sciences physiques (option physique et chimie)**.

Ils trouveront dans les quatre parties de cet ouvrage :

- **la description des techniques expérimentales** utilisées dans un laboratoire de chimie, sans oublier la sécurité ;
- **100 manipulations** permettant d'illustrer les différentes notions abordées dans les montages.

Réf. 810 0005 – ISBN 2 7495 0352 3
www.editions-breal.fr



576,60

CAPES ET AGRÉGATION DE SCIENCES PHYSIQUES

100 manipulations de chimie organique et inorganique

par

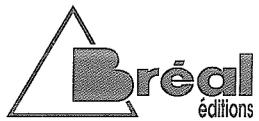
Jacques Mesplède et Christine Saluzzo

Université Claude Bernard LYON 1

15168

CG

CRMEF Région Casablanca
Annexe Mers Sultan
Bibliothèque CPA Physique
N° d'inventaire: 15168
Date d'entrée: 13/02/2015



« Le logo ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit tout particulièrement dans le domaine des sciences humaines et sociales (ou de sciences, techniques, médecine ; ou de droit ; ou d'enseignement), le développement massif du **photocopillage**.

Le code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, du présent ouvrage est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 3, rue d'Hautefeuille, 75006 Paris) ».



© Bréal 2004

ISBN 2 7495 0352 3

Toute reproduction même partielle interdite

Avant-propos

CRMEF Région Caraïbes
Annexe Mers Sultan
Bibliothèque CPA Physique
No. d'ordre :
Date d'entrée :

Ce livre est la suite de "100 manipulations de chimie générale et analytique". Il est particulièrement recommandé aux candidats préparant les concours de l'éducation nationale : capes de sciences physiques et agrégation de sciences physiques. Parmi toutes les manipulations proposés, le candidat trouvera certainement une ou plusieurs manipulations permettant d'illustrer le sujet qui lui sera proposé le jour de l'oral. Parmi ces expériences, il est obligatoire que le candidat fasse un choix judicieux incluant des manipulations qualitatives et quantitatives (absolument nécessaires) pour que la présentation n'excède pas 30 minutes pour l'épreuve du Capes et 60 minutes pour l'épreuve de l'Agrégation de Sciences Physiques.

Cet ouvrage contient 78 manipulations de chimie organique et 39 manipulations de chimie inorganique. En chimie organique, chaque manipulation est détaillée ; il sera cependant utile, pendant l'année de préparation au concours, de refaire chaque manipulation pour voir le temps réel nécessaire à la réalisation pratique de chaque manipulation.

Nous avons proposé systématiquement une caractérisation du produit par son spectre infra-rouge, sachez donc analyser le spectre obtenu pour en déterminer les bandes caractéristiques de(s) la fonction(s) que vous souhaitez mettre en évidence. Cet ouvrage comporte aussi l'ensemble des techniques expérimentales nécessaires à la réalisation des manipulations de la troisième partie et de la sixième partie.

Nous avons volontairement divisé le livre en deux parties traitant respectivement la chimie organique et la chimie inorganique. Alors que la partie expérimentale est particulièrement développée pour les manipulations de chimie organique, nous l'avons rendue particulièrement succincte pour les manipulations de chimie inorganique, qui utilisent des techniques déjà développées dans le précédent ouvrage.

J.M. et C.S.

Liste des montages de Chimie Organique proposés au Capes de Sciences Physiques

- 1) Expériences illustrant les propriétés chimiques des alcools.
- 2) Expériences illustrant les propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones.
- 3) Expériences illustrant les propriétés chimiques des acides carboxyliques et de leurs dérivés.
- 4) Expériences illustrant les propriétés chimiques des amines.
- 5) Expériences portant sur les réactions d'addition et de substitution en chimie organique.
- 6) Expériences portant sur les réactions d'estérification, d'hydrolyse ainsi que sur la saponification des esters.
- 7) Expériences utilisant les techniques de séparation, de purification et de caractérisation courantes en chimie.

Liste des montages de Chimie Organique et Inorganique proposés à l'Agrégation de Sciences Physiques (option Physique-Chimie).

Pour chacun des thèmes de la liste ci-dessous, il conviendra, dans la mesure du possible, de présenter des applications.

11. L'azote et ses composés en chimie inorganique.
12. Le zinc et ses composés.
13. Le fer et ses composés.
14. Le dichlore et l'eau de Javel.
15. Le dioxygène et l'eau oxygénée.
16. Les oxydants minéraux.

17. Les réducteurs minéraux.
18. Alcènes et alcynes (éthylène et acétylène exclus).
19. Aldéhydes.
20. Cétones.
21. Alcools.
22. Amines.
23. Organométalliques.
24. Substitutions électrophiles
25. Substitutions nucléophiles.
26. Acides carboxyliques et dérivés.
27. Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides.
28. Méthodes de séparation des constituants d'un mélange en chimie organique.
29. L'eau en chimie organique.
30. Produits organiques contenus dans les substances naturelles. Séparation et identification.

Sommaire

Partie 1 : Techniques expérimentales en chimie organique

1- Sécurité.....	12
2- Techniques du laboratoire.....	
2.1. Montages et rappels théoriques.....	16
2.2. Techniques de purification.....	17
2.3. Techniques d'analyse physico-chimiques.....	28

Partie 2 : Manipulations en chimie organique

Caractérisation des groupes fonctionnels

N° 01	Caractérisation des alcools.....	36
N° 02	Caractérisation des aldéhydes et des cétones.....	38
N° 03	Caractérisation des aldéhydes.....	41
N° 04	Caractérisation des alcènes.....	43
N° 05	Caractérisation des amines aliphatiques.....	45
N° 06	Caractérisation des amines aromatiques primaires.....	47
N° 07	Caractérisation des acides α -aminés.....	49
N° 08	Caractérisation des polypeptides.....	50

Dosages de quelques groupes fonctionnels

N° 09	Dosage des acides carboxyliques.....	51
N° 10	Dosage des amines.....	54
N° 11	Dosage d'oxydoréduction.....	56
N° 12	Dosage d'un organomagnésien.....	59
N° 13	Dosage d'un acide α -aminé.....	60
N° 14	Dosage des doubles liaisons éthyléniques.....	63

Alcools

N° 15	Réaction du méthylcyclohexanol avec l'acide chlorhydrique.....	64
N° 16	Réaction du butan-1-ol avec l'acide bromhydrique.....	66
N° 17	Réaction avec le sodium métallique.....	68
N° 18	Réactions de combustion des alcools.....	70
N° 19	Estérification du linalol.....	72
N° 20	Déshydratation du cyclohexanol.....	75

Aldéhydes-Cétones

N° 21	Préparation de la phénylhydrazone de la cyclohexanone.....	77
N° 22	Préparation de l'oxime de la cyclohexanone.....	79
N° 23	Oxydation d'un aldéhyde : synthèse de l'acide benzoïque.....	81
N° 24	Oxydation de la cyclohexanone en acide adipique.....	83
N° 25	Réduction de la cyclohexanone.....	86
N° 26	Réduction du benzile.....	89
N° 27	Réaction de Cannizzaro.....	91
N° 28	Dismutation du benzile avec migration.....	94
N° 29	Aldolisation croisée, crotonisation.....	96
N° 30	Réaction de condensation aldolique.....	98
N° 31	Résine urée-formol.....	101

Acides carboxyliques et dérivés

N° 32	Comparaison des odeurs de différents esters.....	103
N° 33	Estérification du 3-méthylbutan-1-ol.....	104
N° 34	Synthèse de l'anhydride phtalique.....	107
N° 35	Synthèse de dérivés d'acide.....	108
N° 36	Décarboxylation de l'acide propanedioïque.....	110
N° 37	Synthèse de l'acide "E" cinnamique.....	111
N° 38	Hydrolyse d'un ester.....	113
N° 39	Saponification d'un ester.....	115
N° 40	Hydrolyse d'un nitrile.....	117
N° 41	Synthèse d'un ester phénolique.....	119
N° 42	Synthèse d'un amide : l'acétanilide.....	122
N° 43	Synthèse du paracétamol.....	125
N° 44	Synthèse de l'aspirine.....	127
N° 45	Réaction de Diels-Alder.....	129

Amines

N° 46	Préparation de l'ion tétraéthylammonium.....	132
N° 47	Réaction d'Eschweiler-Clarke : la N,N-diméthylbenzylamine.....	134
N° 48	Préparation de la phénacétine.....	136
N° 49	Polymérisation : formation du nylon 6,6.....	137

Réactions de substitution électrophile

N° 50	Synthèse du 3-nitrobenzoate de méthyle.....	138
N° 51	Synthèse de la phénolphthaléine.....	140
N° 52	Substitution électrophile aromatique.....	141
N° 53	Réaction d'acylation de Friedel et Craft.....	143

Réactions de substitution nucléophile

N° 54	Synthèse de l'iodure de butyle.....	146
N° 55	Synthèse de l'acide phénoxyacétique.....	147
N° 56	Synthèse des sels de Meisenheimer.....	149
N° 57	Synthèse du 2,4-dinitrophénylphényléther.....	150

Réaction d'addition

N° 58	Synthèse du 1,2-dibromo-1-phényléthane.....	152
N° 59	Synthèse du polystyrène par polymérisation anionique.....	154
N° 60	Synthèse du polystyrène par polymérisation cationique.....	156

Estérification, hydrolyse, saponification

N° 61	Synthèse du chlorhydrate de phénylalanate d'éthyle.....	158
N° 62	Synthèse d'un savon.....	161

Organométalliques

N° 63	Synthèse du triphénylméthanol.....	163
N° 64	Synthèse du 1-phénylbut-3-èn-1-ol.....	166

L'eau en chimie organique

N° 65	Solubilité de l'eau dans les solvants organiques.....	168
N° 66	Utilisation d'agents desséchants.....	169
N° 67	Hydrodistillation du clou de girofle.....	170
N° 68	Inversion du saccharose.....	172
N° 69	Hydrolyse de l'amidon.....	175
N° 70	Hydratation du 2-méthylbut-3-yn-2-ol.....	178

Acides aminés, amides, polypeptides, polyamides

N° 71	Séparation d'un mélange d'acides aminés par chromatographie.....	181
N° 72	Synthèse de l'acide hippurique.....	183
N° 73	Hydrolyse de l'éthanamide en milieu acide et basique.....	185
N° 74	Préparation et caractérisation du benzamide.....	187

Séparation, purification, caractérisation

N° 75	Extraction d'un produit naturel : le limonène.....	190
N° 76	Extraction d'un alcaloïde : la caféine.....	192
N° 77	Extraction de l'anéthol de l'anis étoilé.....	194
N° 78	Extraction d'un alcaloïde : la pipérine.....	195

Partie 3 : Techniques expérimentales en chimie inorganique

Techniques de mesure		
Potentiométrie		198

Partie 4 : Manipulations en chimie inorganique

Le fer et ses composés

N° 79	Préparation du fer ; transitions de phases.....	204
N° 80	Passage du fer(0) à l'état fer(II).....	206
N° 81	Passage du fer(0) à l'état fer(III).....	207
N° 82	Préparation des ions ferrate.....	209
N° 83	Oxydation de fer(II) en fer(III).....	210
N° 84	Réduction du fer(II) en fer(0).....	211
N° 85	Caractères analytiques des ions fer(II).....	212
N° 86	Dosages d'une solution aqueuse d'ions Fe ²⁺	213
N° 87	Réduction du fer(III) en fer(II).....	216
N° 88	Caractères analytiques des ions fer(III).....	217
N° 89	Dosages d'une solution aqueuse d'ions Fe ²⁺	218
N° 90	Le diagramme potentiel-pH du fer et son utilisation.....	220

L'azote et ses composés en chimie inorganique

N° 91	Propriétés réductrices de l'ammoniac.....	223
N° 92	Propriétés complexantes de l'ammoniac.....	225
N° 93	Propriétés acido-basiques.....	226
N° 94	Propriétés de l'azote(II) dans NO.....	228
N° 95	Propriétés réductrices de l'azote(III).....	230
N° 96	Propriétés oxydantes de l'azote(V).....	232
N° 97	Dosages des solutions d'ions nitrate et nitrite.....	234

Le zinc et ses composés

N° 98	Préparation du zinc métallique.....	235
N° 99	Propriétés réductrices du zinc par voie sèche.....	237
N° 100	Propriétés réductrices du zinc sur les espèces en solution.....	238
N° 101	Caractères analytiques de l'ion $Zn^{2+}(aq)$	240
N° 102	Dosage d'une solution d'ion $Zn^{2+}(aq)$	241

Le dichlore et l'eau de Javel

N° 103	Préparation du dichlore.....	243
N° 104	Propriétés oxydantes du dichlore gazeux.....	246
N° 105	Préparation et dosage de l'eau de chlore.....	247
N° 106	Propriétés oxydantes de l'eau de chlore.....	249
N° 107	Préparation d'une eau de Javel.....	250
N° 108	Propriétés oxydantes d'une eau de Javel.....	251
N° 109	Propriétés basiques d'une eau de Javel.....	253

Le dioxygène et l'eau oxygénée

N° 110	Préparation du dioxygène.....	254
N° 111	Propriétés oxydantes du dioxygène gazeux.....	255
N° 112	Propriétés oxydantes du dioxygène en solution.....	257
N° 113	Préparation d'une eau oxygénée.....	261
N° 114	Propriétés oxydantes d'une eau oxygénée.....	262
N° 115	Propriétés réductrices d'une eau oxygénée.....	264
N° 116	Dismutation de l'eau oxygénée.....	266
N° 117	Oxydation des ions cobalt(II).....	267

Annexes

Annexe 1	: Tables de données infrarouges.....	269
Annexe 2	: Propriétés de quelques solvants.....	274
Annexe 3	: Diagrammes potentiel-pH.....	276
Annexe 4	: Concentrations de quelques solutions commerciales.....	279
Annexe 5	: pK_A de quelques acides et bases en solution aqueuse à 25°C.....	280

Index et tableau périodique

Partie 1

Techniques de mesure en Chimie Organique

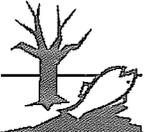
1. SÉCURITÉ

Le non-respect des règles de sécurité est une des principales sources d'élimination des candidats admissibles. Il est sanctionné par une note très basse qui ne permet pas d'être classé parmi les candidats admis.

1.1. LES PRODUITS

Un produit peut être classé dangereux s'il compromet l'existence, l'intégrité physique ou la santé des personnes, la préservation de l'environnement ou la sécurité des installations. Le risque est la probabilité de voir ce danger causer un dommage. On doit mettre en œuvre des moyens de prévention pour réduire le risque ou le rendre négligeable.

1.1.1. Les symboles de danger

	Xn Substance nocive Xi Substance irritante	Eviter tout contact avec la peau et les yeux, ne pas respirer les vapeurs.
	T Substance toxique T+ Substance très toxique	Eviter absolument tout contact avec la peau et les yeux, ne pas respirer les vapeurs.
	C Substance corrosive	Eviter tout contact avec la peau, les yeux et les vêtements.
	F Substance facilement inflammable F+ Substance très inflammable	Tenir loin d'une flamme ou d'une étincelle, bien refermer les flacons après usage.
	O Substance comburante	Tenir loin de tout combustible.
	E Substance explosive	Eviter les flammes, les chocs et les frottements.
	N Dangereux pour l'environnement	Contrôler leur utilisation. Eliminer les déchets par la collecte des déchets toxiques.

1.1.2. L'étiquetage

L'étiquette doit comporter les informations suivantes :

- le nom et l'adresse du fabricant ou du fournisseur,
- le nom de la substance,
- les symboles de danger,
- les phrases de risques,
- les conseils de prudence.

L'étiquetage doit être reproduit lors de tout reconditionnement. On veillera à bien marquer tous les récipients contenant un réactif ou un mélange.

	CHIPROD 3 Rue de la fuite 07007 SATROU
F – Facilement inflammable	<h1>ACETONE</h1>
R : 11 S : 9-16-23-33	CH₃COCH₃ CAS:67-64-1 Téb:56°C MM : 58,08 g.mol ⁻¹ n ²⁰ :1,358
<small> R 11 Facilement inflammable. S 9 Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé. S 16 Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles - Ne pas fumer. S 23 Ne pas respirer les gaz/vapeurs/ fumées/aérosols (terme(s) approprié(s) à indiquer par le fabricant) S 33 Éviter l'accumulation de charges électrostatiques </small>	

Le détail des risques particuliers (phrases R) et des conseils de prudence (phrases S) peut être consulté sur le site de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (<http://www.inrs.fr/dossiers/etiquet1.html>) ou dans tout catalogue de distributeur de produits chimiques.

1.1.3. Les fiches de données de sécurité

Avant toute manipulation, un utilisateur doit systématiquement se reporter à la fiche de données de sécurité pour connaître des informations complémentaires à celles de l'étiquette. Cette fiche en français est délivrée par le fournisseur. Elle contient seize rubriques :

1. Identification du produit chimique et de la personne physique ou morale responsable de sa mise sur le marché
2. Informations sur les composants
3. Identification des dangers
4. Descriptions des premiers secours à porter en cas d'urgence
5. Mesures de lutte contre l'incendie ; prévention des explosions et des incendies
6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle
7. Précaution de stockage, d'emploi et de manipulation
8. Procédures de contrôle de l'exposition des travailleurs et caractéristiques des équipements de protection individuelle.
9. Propriétés physico-chimiques
10. Stabilité du produit et réactivité
11. Informations toxicologiques
12. Informations écotoxicologiques
13. Informations sur les possibilités d'élimination des déchets
14. Informations relatives au transport
15. Informations réglementaires
16. Autres informations

Les fiches de données toxicologiques de certains produits peuvent être consultées sur le site de l'I.N.R.S. (<http://www.inrs.fr/dossiers/fichtox/somft.htm>).

1.2. LES MESURES DE PROTECTION

1.2.1. Protection individuelle

Corps : Les blouses de protections, complètement boutonnées, doivent être en fibres difficilement inflammables (coton)

Cheveux : Les cheveux longs sont systématiquement attachés

Yeux : Les lunettes de protection à coques latérales, neutre ou correctives, sont systématiquement portées. Les lentilles de contact sont à proscrire (problèmes oculaires, difficultés de soins...).

Mains : Pour la manipulation de produits dangereux, les gants de protections doivent être utilisés. Le choix du type de gant (nature du matériau) est lié à la nature des produits manipulés. Le lavage des mains doit être fréquent. De plus, les mains seront systématiquement protégées par des gants résistants (ou un torchon épais) pour des opérations de manipulation de verreries particulièrement dangereuses (introduction d'un tube en verre dans un bouchon...). Attention toutefois à ne pas manipuler avec des gants en matière synthétique à proximité d'une source de chaleur.

1.2.2. Environnement de travail

Un laboratoire est un lieu rangé, propre et salubre. Toutefois, il est interdit de prendre ses repas dans un local affecté au travail.

Avant toute manipulation, prendre connaissance du positionnement des couvertures anti-feux, des flacons lave-œil, des douches et des extincteurs.

Les extincteurs à eau sont utilisables sur les feux secs (bois, papier, carton) mais ne doivent pas être utilisés sur des appareils électriques sous tension.

Les extincteurs à poudre sont utilisables sur les feux de liquides, d'hydrocarbures et les feux de gaz (la poudre est corrosive pour les appareils électriques).

Les extincteurs à CO₂ sont utilisables sur les feux de liquides mais aussi sur l'électronique et le matériel informatique. Ils doivent être utilisés sur les feux électriques.

Pour toute opération dégageant des vapeurs ou des gaz, la manipulation doit être réalisée sous une sorbonne dont le système de ventilation permet l'aspiration de l'air vicié. Si les produits rejetés sont susceptibles de causer un risque pour le voisinage, il faut les piéger ou les transformer en produits inoffensifs.

1.2.3. Matériel

Le matériel expérimental doit toujours être utilisé pour ce à quoi il a été initialement prévu, dans les limites fixés lors de sa conception.

Les appareils électriques sont connectés de façon à limiter l'encombrement des câbles et les risques d'accrochage ou de détériorations.

De la verrerie résistante aux chocs thermiques (type Pyrex) doit être utilisée. La verrerie présentant un défaut visible pouvant la fragiliser doit être systématiquement éliminée.

L'utilisation de pissettes spécifiques à chaque solvant est obligatoire.

Les tubes à gaz sont des tubes à essai à paroi épaisse plus résistants aux explosions. Ils doivent toutefois être maintenu à l'aide d'un torchon épais.

1.3. RÈGLES DE MANIPULATIONS

Utiliser des quantités de produits justes nécessaires à votre expérience.

Avant de mélanger plusieurs déchets dans un récipient, il convient de vérifier que les composés sont chimiquement compatibles. Des flacons de récupérations sont généralement prévus : flacon d'acides, flacon d'ions métalliques, flacon de bases, flacon de solvants.

Ne jamais manipuler de source chaude près d'un liquide inflammable.

Pour le chauffage des liquides inflammables, utiliser des bains dont la température est inférieure à la température d'auto-inflammation des produits.

Pour le chauffage d'un récipient en verre sur une flamme nue, interposer une grille métallique pour répartir la chaleur.

Chauffer un tube à essai en le tenant avec une pince en bois près de son ouverture. Chauffer au niveau du ménisque en agitant continuellement le tube pour homogénéiser la solution. Un tube à essai doit toujours être dirigé vers un mur ou un espace inoccupé.

Utiliser systématiquement une propipette adaptée à la pipette pour prélever un liquide (pas de pipetage par aspiration à la bouche).

Ne pas prélever directement à la pipette dans un flacon de stockage, passer par un becher intermédiaire.

Les acides et bases concentrés sont prélevés à l'aide d'une éprouvette.

Verser toujours l'acide dans l'eau, par petites quantités, en agitant régulièrement : la dilution de l'acide sulfurique concentré est très exothermique.

Vérifier le sens de montage des flacons barboteurs avant la mise en route d'une trompe à eau. Veiller à casser le vide avant de fermer le robinet de la trompe à eau pour éviter un retour d'eau.

Ne pas prélever directement à la pipette dans un flacon de stockage. Passer par un bécher intermédiaire pour les substances non volatiles et non toxiques, sinon utiliser un erlenmeyer qui sera ensuite bouché.

Un montage utilisant soit des appareils de chauffage (agitateur magnétique, chauffe-ballon, bain marie), des systèmes d'agitation magnétique ou mécanique ou des bains réfrigérants seront toujours surélevés à l'aide d'un élévateur (« boy »).

Les montages de verrerie spécifiques à la chimie organique seront effectués en commençant par le bas et défaites en commençant par le haut. Les pinces plates seront réservées aux parties rodées et les pinces « à doigts » pour la fixation sur des parties non rodées (exemple : fixation d'un réfrigérant). Les pinces anneaux maintiendront les ampoules à décanter. Toutes ces pinces seront fixées à l'aide de noix sur une potence.

Les tuyaux d'eau des réfrigérants seront fixés avant que le réfrigérant ne soit positionné sur le montage. Afin d'assurer un bon refroidissement des vapeurs, la circulation de l'eau du réfrigérant se fera de bas en haut.

Utiliser des valets afin de maintenir des ballons non fixés par des pinces.

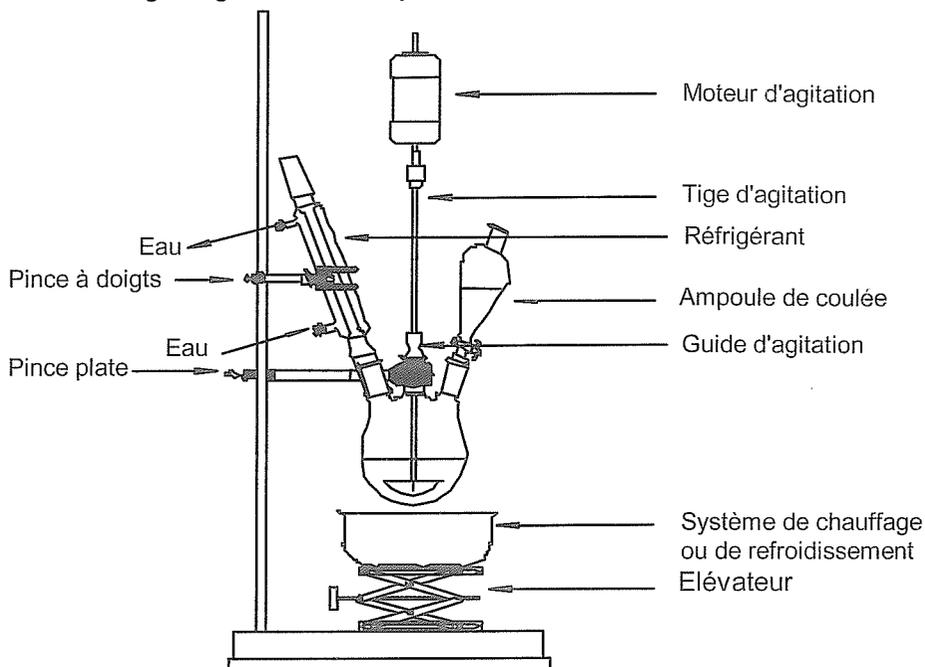
Utiliser des éprouvettes graduées pour des volumes importants ou pour des solvants. Les pipettes graduées seront réservées aux réactifs. Les pipettes pasteur munies d'une poire seront utilisées pour des expériences qualitatives.

2. TECHNIQUES DU LABORATOIRE

Le but de cette partie n'est pas de présenter toutes les techniques et les analyses physico-chimiques employées en chimie organique, mais seulement celles qui sont susceptibles d'être utilisées lors du concours.

2.1. MONTAGES ET RAPPELS THEORIQUES

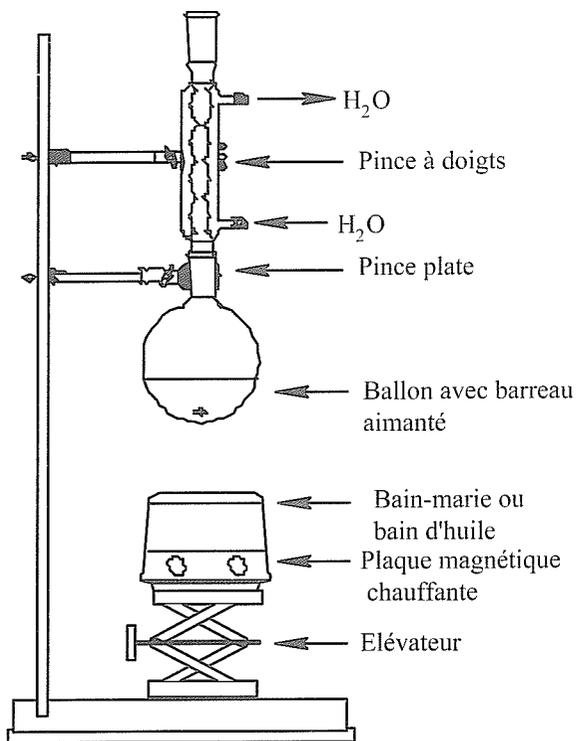
2.1.1. Montage d'agitation mécanique



Ce montage permet d'effectuer des réactions avec une excellente agitation. Il est surtout utilisé si le milieu réactionnel est visqueux ou en présence d'un solide en suspension.

2.1.2. Montage à reflux avec agitation magnétique

Les montages à reflux permettent de réaliser des réactions ou des recristallisations. Le chauffe ballon peut être remplacé par une plaque magnétique chauffante, un bain d'eau ou d'huile permettra d'assurer un chauffage homogène. De plus, un barreau aimanté devra obligatoirement se situer à l'intérieur du ballon, permettant de réguler l'ébullition (rôle assuré précédemment par la pierre ponce) et d'assurer l'homogénéité du mélange réactionnel.



Montage à reflux

2.2. TECHNIQUES DE PURIFICATION

2.2.1. Purification et isolation des solides

• Recristallisation

Technique utilisée pour purifier des composés solides contenant de faibles quantités d'impuretés. Cette technique est basée sur la différence de solubilité de ces solides à chaud et à froid dans les solvants. Le montage utilisé sera un montage à reflux.

Choix du solvant

Le choix du solvant est primordial. Le solide à recristalliser doit être très soluble au reflux du solvant et très peu soluble dans ce solvant à froid. De plus le solvant choisi ne doit pas interagir chimiquement avec le solide à purifier. Si possible, le solvant choisi doit être peu toxique et peu inflammable.

Les impuretés sont, quant à elles:

- soit insolubles à chaud dans ce solvant et sont alors éliminées par une filtration de cette solution à chaud ;
- soit elles sont solubles dans le solvant chaud et le restent en grande partie lors du refroidissement. Elles seront donc éliminées avec le filtrat lors de l'isolement du solide ;

- soit elles sont solubles voire très solubles à chaud dans le solvant choisi et quasi insolubles dans ce même solvant, ce qui rend la recristallisation peu efficace.

Etapas de la recristallisation

- Choix du solvant selon les critères énoncés ci-dessus
- Montage à reflux permettant de solubiliser à chaud le composé à purifier (cf. schéma du montage à reflux). Le chauffage se fait soit à l'aide d'un chauffe-ballon soit à l'aide d'un bain-marie ou d'un bain d'huile.
- Traitement éventuel de la solution chaude en cas de présence d'impuretés insolubles à chaud (filtration chaude). Soit on utilise un entonnoir chauffé à l'aide d'un chauffe-entonnoir auquel on ajoute un filtre, soit on utilise un entonnoir (muni d'un filtre) ayant été préalablement chauffé à l'étuve et l'on pratique une simple filtration par gravité.
- Refroidissement graduel, relativement lent et cristallisation
- Filtration sous pression réduite (filtration froide)
- Séchage
- Contrôle de la pureté (point de fusion)

Tests de solubilité : vérifier la non-solubilité à froid puis la solubilité à chaud (prendre de l'ordre de 0,1 g de solide, le placer dans un tube à essai, ajouter 1 mL chauffer tout en agitant jusqu'à ébullition, observer. Si la dissolution totale n'est pas observée, ajouter le solvant par portions de 0,5 mL jusqu'à observer une dissolution complète. Si après ajout de 3 mL de solvant tout n'est pas dissous, ce solvant ne convient pas. Observer la vitesse de formation et la qualité des cristaux. Gratter éventuellement les parois afin d'amorcer la recristallisation. Si aucun solvant ne convient essayer un mélange de solvants.

Le mélange de solvants est utilisé si la substance à recristalliser est trop soluble dans un solvant et est insoluble dans un autre. Le couple de solvant à utiliser peut être un mélange : éthanol-eau, méthanol-eau, éther-acétone, benzène-éther de pétrole, éther-éther de pétrole, acétate d'éthyle-éthanol etc...

Technique de recristallisation dans un mélange

Dissoudre le solide dans le solvant dans lequel il est très soluble puis chauffer à ébullition.

Ajouter goutte à goutte le solvant dans lequel il est peu soluble (chauffé au préalable) jusqu'à apparition d'un trouble, indiquant le point de saturation. Réchauffer afin d'obtenir une solution limpide, en ajoutant éventuellement quelques gouttes du premier solvant.

Laisser refroidir lentement.

Règles permettant de trouver un solvant convenable pour la recristallisation d'un solide donné.

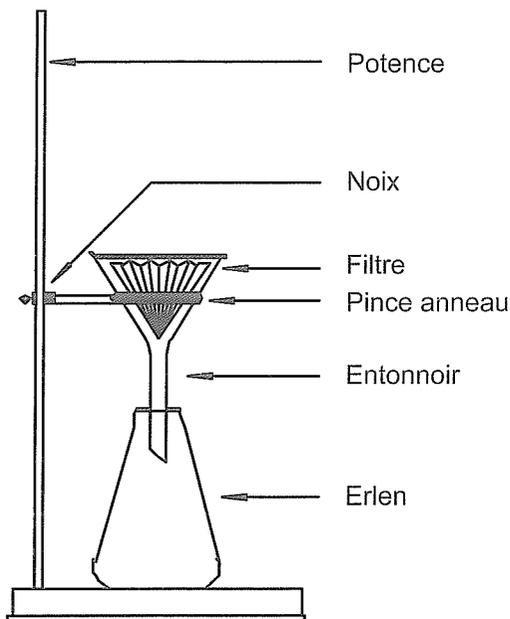
Un produit est soluble dans des solvants qui lui ressemblent.

- L'eau dissout les composés ioniques ou les composés qui ont plusieurs fonctions -OH, -COOH, -CONH₂ etc... et non les carbures et les dérivés halogénés.
- Le benzène, l'éther éthylique (souvent appelé éther), l'éther de pétrole (mélange d'alcanes) dissolvent les hydrocarbures, les dérivés halogénés et les composés dont la partie hydrocarbure est plus importante que la partie fonction polaire (-OH, -COOH etc...).
- Les solvants miscibles à l'eau (méthanol, éthanol, acide acétique) ont des propriétés intermédiaires entre celles de l'éther et celles de l'eau. L'acétone est un meilleur solvant que l'éthanol.
- L'éther de pétrole est en général un moins bon solvant que l'éther et le benzène.
- Le tétrachlorure de carbone, le dichlorométhane et le chloroforme sont analogues à l'éther.
- Le pouvoir dissolvant croît avec le point d'ébullition.

• Filtrations

Techniques consistant à séparer des particules solides d'un liquide. Le liquide recueilli après filtration est appelé filtrat (il est appelé plus précisément eaux mères, si le solide provient d'une recristallisation).

Filtration par gravité à froid



Technique qui utilise la gravité, le liquide s'écoule librement à travers un filtre conique ou plissé. Pour des raisons de commodité, le filtre plissé est préférable. Cependant, si la solution est visqueuse la filtration s'effectuera sur un tampon de coton hydrophile ou de laine de verre.

Filtration par gravité à chaud

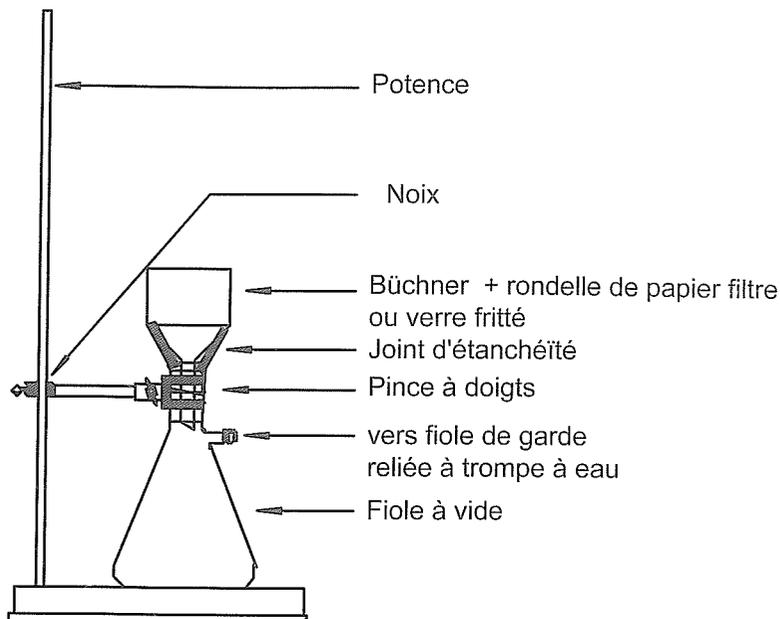
Technique utilisée lors de la recristallisation en vue de se débarrasser des impuretés insolubles à chaud. Réaliser le montage précédent en adaptant l'entonnoir dans un chauffe entonnoir.

Du fait de l'inertie du chauffe entonnoir, chauffer longtemps l'entonnoir avant de filtrer à chaud afin d'éviter une cristallisation prématurée du solide dans l'entonnoir.

Sécurité

Mettre le papier filtre plissé juste avant la filtration afin d'éviter que le papier ne s'enflamme si le chauffe entonnoir est trop chaud ; sinon utiliser un tampon de laine de verre.

Filtration sous vide



Technique utilisée pour isoler un solide d'un mélange réactionnel ou d'un solvant de recristallisation ou pour éliminer des impuretés insolubles dispersées dans un grand volume de liquide. Cette filtration est plus rapide que la filtration par simple gravité.

On utilise un entonnoir büchner ou un entonnoir en verre fritté, plus communément appelés **büchner** ou **verre fritté**. Le büchner est un entonnoir en porcelaine fermé par une plaque en porcelaine perforée sur laquelle est posé un filtre dont le diamètre doit épouser parfaitement le diamètre de cette plaque. Afin d'obtenir une adhérence parfaite, le filtre doit être mouillé avec un peu de solvant.

Le verre fritté est un entonnoir en verre transparent fermé par une plaque en verre fritté de porosité variable, il ne nécessite pas l'emploi de filtre.

Avant filtration, ouvrir entièrement le robinet de la trompe à eau. Pour laver le solide, casser le vide, recouvrir les cristaux d'un minimum de solvant froid, mettre le solide en suspension puis appliquer le vide. Renouveler ces opérations autant de fois que nécessaire. L'essorage du solide se fait, sous vide, à l'aide d'un tapon.

Sécurité

Afin d'éviter les retours d'eau dans la fiolle à vide, il est nécessaire de placer une fiolle de garde entre la fiolle à vide et la trompe à eau. Pour éviter ces retours d'eau, casser le vide avant de fermer le robinet de la trompe à eau.

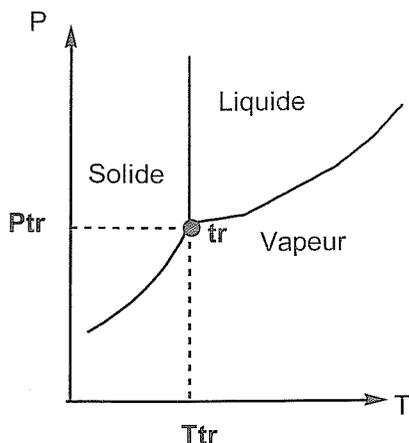
• Séchage de solides organiques

- Séchage à l'air, en pressant avec plusieurs couches de papier filtre, changer de papier si nécessaire.
- Séchage à chaud dans une étuve : chauffer l'étuve 20°C au dessous du point de fusion du composé.
- Séchage dans un dessiccateur contenant un desséchant chimique : P_2O_5 , $CaCl_2$, KOH ou du gel de silice anhydre (coloré avec des sels de cobalt, couleur bleue, gel anhydre, couleur rose : gel hydraté).

Cette opération peut être effectuée sous pression atmosphérique ou sous pression réduite. Le desséchant ne doit pas réagir avec le produit.

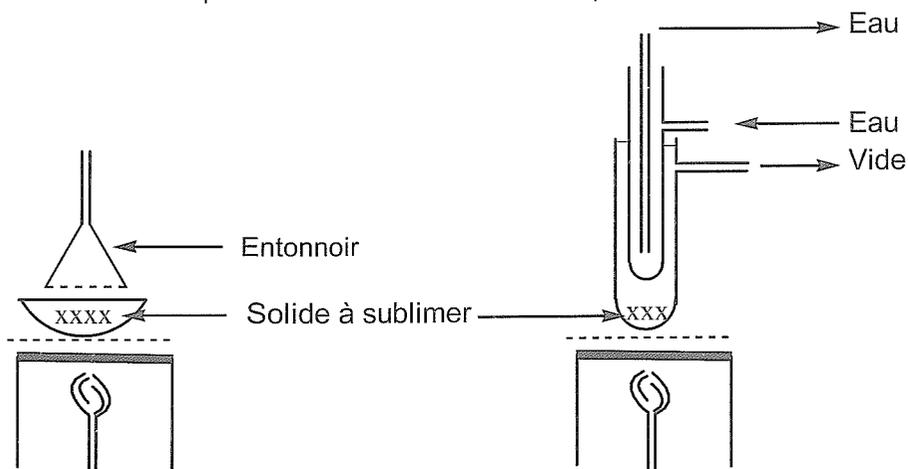
• Sublimation

C'est le passage direct de l'état solide à l'état gazeux suivi d'une condensation de la vapeur en solide.



Au point triple t_r , la vapeur, le liquide et le solide coexistent. Pour utiliser la sublimation comme méthode de purification, il est nécessaire que sa tension de vapeur soit relativement élevée, à une température inférieure à celle du point triple.

La sublimation permet de purifier un produit situé dans un mélange s'il se sublime à une température inférieure à celle des autres produits. Les cristaux obtenus sont très purs.



2.2.2. Purification et isolation des liquides

• Distillation

Technique qui permet de séparer plusieurs constituants d'un mélange liquide en se basant sur leur différence de point d'ébullition. Elle peut s'effectuer à diverses pressions. Pour les composés dont les points d'ébullition sont supérieurs à 150°C, une trompe à eau ($P \approx 25$ mm de mercure) ou une pompe à palettes ($P \approx 1$ à 10^{-3} mm de mercure) pourront être utilisées.

Si la pression diminue, la température d'ébullition diminue. La courbe $\log(P) = f(1/T)$ est une droite (P : pression de vapeur, T : température).

En série homologues, la température d'ébullition croît avec la masse.

• Distillation simple d'un liquide pur

Elle consiste à chauffer un liquide jusqu'à sa température d'ébullition T , à faire passer les vapeurs émises dans un dispositif qui les refroidit et à recueillir les vapeurs condensées.

La température d'ébullition d'un mélange de deux liquides miscibles est la température à laquelle la pression de vapeur totale P est égale à la pression atmosphérique. Selon la loi de Raoult, pour deux liquides **A** et **B** formant une solution idéale :

$$P = P_A X_A + P_B X_B$$

P_A et P_B : pressions de vapeur saturante de **A** et de **B** purs et X_A et X_B les fractions molaires de **A** et **B**.

Si on distille comme plus haut un mélange **A + B**, la vapeur est plus riche en composé le plus volatil, mais la vapeur contient les deux composés, et une distillation simple ne peut les séparer.

• Distillation fractionnée

C'est une technique au cours de laquelle on condense la vapeur enrichie en composé volatil, puis on fait bouillir à nouveau, ce qui l'enrichit à nouveau et ainsi de suite, d'une manière continue. On peut ainsi obtenir séparément les deux produits.

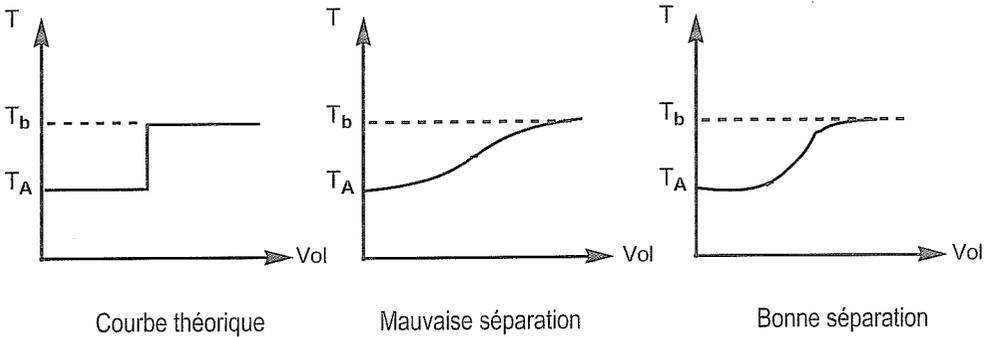
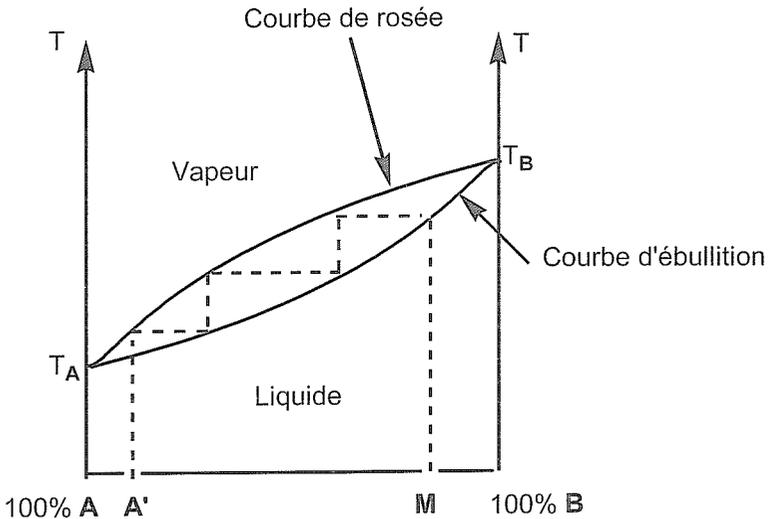
Le diagramme température-composition pour un système de deux produits **A** et **B** montre le trajet pour passer du mélange **M** à un composé presque pur **A'** :

L'appareil dans lequel s'effectuent ces opérations d'ébullition-condensation successives est une **colonne à distiller**. Elle doit présenter une grande surface d'échange et fonctionner de manière réversible. Une série d'équilibres liquide-vapeur a lieu dans la colonne, aux cours desquels le liquide le plus volatil se vaporise et la vapeur la moins volatile se condense. La concentration en composé volatil augmente progressivement de bas en haut.

• Plateaux théoriques

Ils mesurent l'efficacité d'une colonne. Exemple : une colonne permettant, à partir de **M** (schéma suivant), d'obtenir un liquide **A'** a trois plateaux théoriques. Avec une colonne à remplissage ordinaire, il faut plusieurs centimètres pour un seul plateau théorique.

La pratique de distillation fractionnée correspond à des schémas différents suivant l'efficacité de la séparation.



• Azéotrope

Les liquides miscibles formant un azéotrope (mélange à point d'ébullition fixe) se comportent différemment de ceux étudiés ci-dessus. Il y a des azéotropes à minimum (figure 1, cas le plus courant, exemple eau-éthanol) ou à maximum (figure 2 exemple : eau-HCl).

On ne peut pas totalement séparer les constituants d'un azéotrope à minimum par distillation fractionnée (figure 3).

La distillation azéotropique d'un produit, formant un azéotrope avec l'eau peut être utilisée pour séparer ce produit d'un mélange contenant diverses impuretés (méthode assez douce). On chauffe en présence d'un excès d'eau le mélange comme pour le distiller et l'azéotrope distille alors à une température inférieure à 100°C, c'est à dire bien avant les impuretés, dans la plupart des cas.

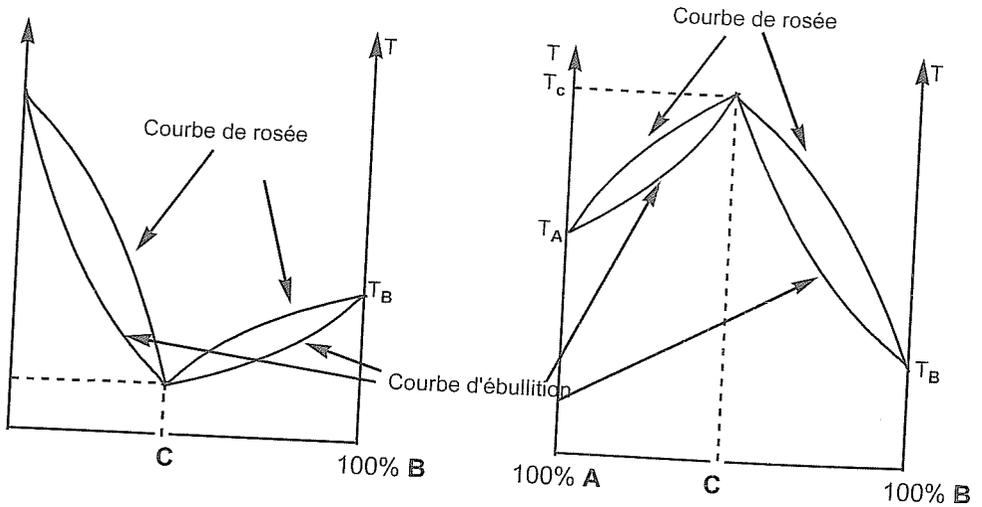


Figure 1

Figure 2

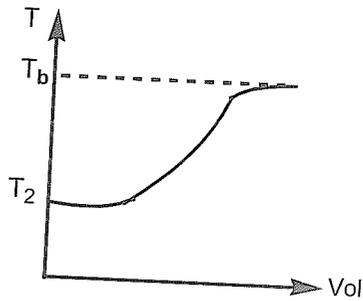


Figure 3

• Entraînement à la vapeur

C'est une distillation de deux liquides non miscibles : chacun exerce sa pression de vapeur indépendamment de l'autre, la pression totale est égale à la somme des deux pressions de vapeur ; le mélange bout à une température inférieure au point d'ébullition de chaque liquide.

Dans l'entraînement à la vapeur d'eau, le mélange eau/composé, distille toujours en dessous de 100°C . Dans ce cas, le rapport molaire est égal au rapport des pressions de vapeur. Cette technique, douce, consiste à faire barboter de la vapeur d'eau à 100°C , dans le milieu contenant le produit à entraîner.

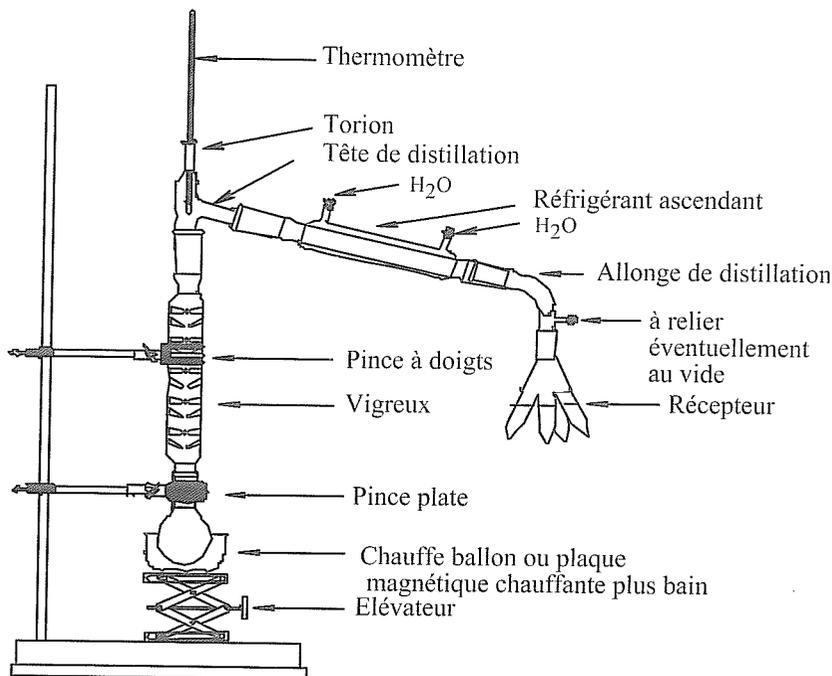
• Hydrodistillation

On peut aussi distiller directement un mélange d'un produit et d'eau, lorsque le produit à entraîner est assez stable pour ne pas craindre un chauffage direct : il s'agit alors d'une hydrodistillation.

L'hétéroazéotrope formé par l'eau et le composé entraîné distille à température constante inférieure à 100°C ; la composition de la vapeur reste constante pendant toute la durée de la distillation de l'hétéroazéotrope.

Ce procédé permet d'éliminer complètement le composé non soluble à l'eau de la phase qui le contient.

Montage utilisé pour une distillation fractionnée



Si la tubulure de l'allonge de distillation est reliée à la trompe à eau ou une pompe, alors il s'agit d'un montage de distillation sous pression réduite, sinon il s'agit d'une distillation à pression atmosphérique.

Pour une hydrodistillation simple (hydrodistillation *in situ*), utiliser un ballon bicol au lieu d'un ballon monocol, ce qui permet d'adapter une ampoule de coulée qui servira à additionner de l'eau au fur et à mesure de la distillation.

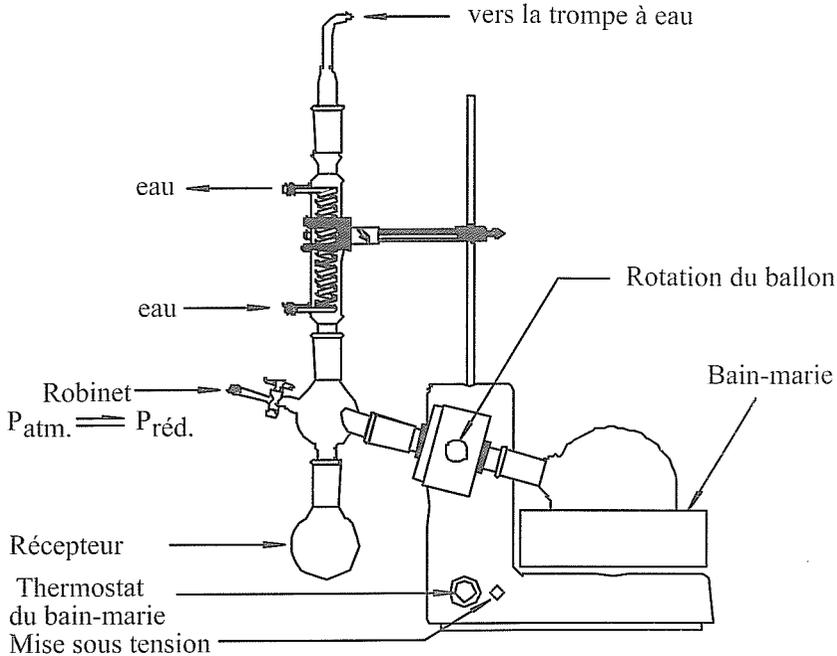
• Évaporateur rotatif

Cet appareillage permet d'effectuer une distillation simple sous pression réduite. IL est utilisé pour éliminer les solvants volatils.

Pour éviter tout problèmes de retour d'eau réaliser les opérations suivantes dans l'ordre indiqué :

- Mettre l'appareil sous tension.
- Ouvrir le robinet permettant la circulation d'eau dans le réfrigérant.
- Ouvrir entièrement le robinet d'eau de la trompe à eau.
- Fixer le ballon, rempli au 2/3 maximum.
- Plonger le ballon dans le bain -marie.
- Sélectionner une vitesse d'agitation.
- Fermer le robinet afin de mettre l'évaporateur sous pression réduite.
- Chauffer éventuellement le bain-marie.
- Après évaporation, arrêter la rotation du ballon.
- Retirer le ballon du bain-marie.
- Ouvrir le robinet permettant de remettre l'évaporateur à pression atmosphérique.

- Enlever le ballon.
- Fermer les robinets d'eau.



Remarque : afin d'éviter les retours d'eau, il est impératif de fermer les robinets d'eau après avoir remis l'appareillage à pression atmosphérique et avoir enlevé le ballon.
 Vérifier, avant de commencer une évaporation que le récepteur est vide de tout solvant.
 Si le ballon contenant le solvant à éliminer est trop plein, il est possible que le liquide soit entraîné dans le récepteur.

• Sécurité

- Vérifier que la verrerie utilisée ne soit pas étoilée.
- Utiliser des ballons sphériques qui s'adaptent parfaitement au chauffe-ballon et qui sont plus résistants aux contraintes dues au vide.
- Remplir au maximum le ballon aux deux tiers, afin d'éviter d'éventuelles projections dans le vigreux.
- Régulation de l'ébullition :
 - sous pression atmosphérique, utiliser la pierre ponce (évite la surchauffe). Ne jamais mettre la pierre ponce dans un liquide déjà chaud (déclenchement brutal de l'ébullition).
 - sous pression réduite, utiliser un capillaire, si l'on utilise un chauffe ballon comme moyen de chauffage et utiliser un barreau magnétique si l'on utilise un bain-marie chauffé à l'aide d'une plaque magnétique chauffante.

Pour une distillation sous pression réduite lubrifier impérativement les rodages.

Installer le vide avant de chauffer et, lorsque la distillation est finie, attendre le refroidissement du montage avant de couper le vide (évite une oxydation brutale du résidu).

Ne jamais distiller « à sec » : risques d'explosion (concentration des peroxydes).

- Sous pression réduite, mettre l'appareillage sous pression réduite, attendre que le vide soit stabilisé puis chauffer. En fin de distillation, arrêter le chauffage, attendre le refroidissement, couper le vide (dans le cas d'une trompe à eau, ouvrir un robinet permettant l'entrée d'air dans le système avant de fermer le robinet alimentant la trompe).

Remarques :

- Chauffer progressivement et régulièrement de façon à ce que la distillation s'effectue lentement (1 à 2 gouttes par seconde, pour une séparation efficace).

- Le réservoir du thermomètre doit constamment baigner dans les vapeurs du produit en train de distiller : il doit se situer à l'intersection de la tête de colonne et du réfrigérant.

- Les ballons récepteurs sont changés rapidement suivant la température indiquée par le thermomètre, sans que la distillation ralentisse.

2.2.3. Extraction liquide-liquide - Décantation

• Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est la technique utilisée pour permettre le passage d'une substance en général organique d'un solvant à un autre solvant. Ces deux solvants étant non miscibles. La décantation est le procédé permettant de séparer ces deux phases liquides non miscibles de densité différente, l'une étant aqueuse et l'autre organique. L'identification de chaque phase se fait par leur différence de densité. L'efficacité de l'extraction dépend du coefficient de partage du composé à extraire entre les deux phases.

Une ampoule à décanter et deux erlenmeyers, permettant de récupérer chacune des deux phases, sont utilisés.

Les extractions continues sont utilisées lorsque le coefficient de partage est défavorable et consistent à extraire plusieurs fois avec un recyclage du solvant.

Un Soxhlet est utilisée pour une extraction solide-liquide et différents extracteurs liquide-liquide différents existent selon les densités relatives des phases.

• Choix des solvants

Le choix du solvant d'extraction se fera en fonction du coefficient de partage du composé à extraire. Comme ce solvant est, dans la majorité des cas, éliminé à l'évaporateur rotatif, le choix se fera aussi en fonction du point d'ébullition. Dans certains cas afin de rendre favorable le coefficient de partage vers la phase organique, le produit organique à extraire étant partiellement soluble dans l'eau, du chlorure de sodium sera ajouté à la phase aqueuse afin de provoquer le relargage du composé organique vers la phase organique.

Remarque : Le contrôle de pH se fait uniquement avec la phase aqueuse.

Sécurité

Attention aux surpressions occasionnées par les vapeurs, pouvant provoquer l'expulsion brutale du bouchon. Dégazer assez fréquemment en ouvrant le robinet ; celui-ci doit être dirigé vers le haut et vers le fond de la hotte.

Fuites au niveau du robinet, d'où nécessité de placer un erlen sous l'ampoule à décanter.

• Séchage des liquides organiques

Les desséchants chimiques quasi-universels sont les sulfates anhydres de magnésium et de sodium. Ils forment avec l'eau des hydrates. Pour les dérivés halogénés, le chlorure de calcium pourra être utilisé. Pour les dérivés azotés : nitriles amines... ou les bases, le carbonate de potassium pourra être utilisé. Ces desséchants ne doivent pas réagir avec les produits.

Les tamis moléculaires, silicates cristallisés très poreux (pores de 0,4 nm) absorbent les petites molécules dont l'eau. Ils sont régénérés par chauffage sous vide.

Le séchage est terminé lorsqu'une partie du desséchant reste pulvérulent.

La distillation azéotropique de mélanges eau-hydrocarbures est utilisée pour éliminer l'eau.

Technique de séchage à l'aide de sulfates anhydres

Placer dans un erlen le liquide à déshydrater, introduire une petite quantité de sulfate anhydre. Boucher l'erlen, agiter, observer. Si le desséchant reste pulvérulent, (ou tout au moins d'aspect identique au solide du flacon commercial), sa quantité est suffisante, par contre s'il prend en masse, en rajouter jusqu'à ce que le desséchant ajouté reste pulvérulent. Agiter puis attendre une dizaine de minutes.

2.3. TECHNIQUES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

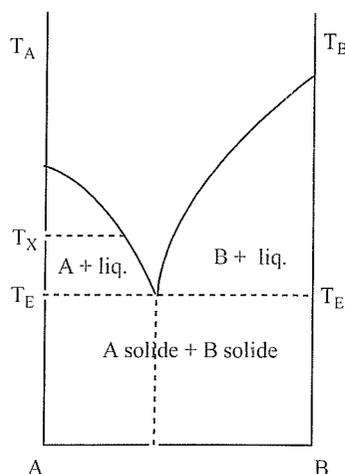
2.3.1. Détermination du point de fusion

• Principe

Thermodynamiquement, la température de fusion est la température à laquelle les deux phases liquide et solide sont en équilibre.

Deux échantillons A et B ayant le même point de fusion ne sont pas nécessairement formés du même composé. Il est alors nécessaire de prendre le point de fusion du mélange. Si le point de fusion est identique, il s'agit du même produit. Si le point de fusion est différent (en général plus bas que chacun des deux constituants pris séparément), le diagramme de phase des composés A et B est du style :

Le mélange commence à fondre vers T_E (température de fusion de l'eutectique) et finit de fondre à T_X ($<$ à T_A et T_B si T_A et T_B ne sont pas proches). C'est le cas d'un produit impur qui peut être considéré comme un mélange très riche en l'un des constituants.



2.3.2. Appareils utilisés

Parmi les appareils de points de fusion, les appareils les plus courants sont le banc Kofler et les appareils à bain d'huile.

Banc Kofler

Cet appareil est formé d'une plaque chauffante présentant un gradient de température (50-250°C). Quelques cristaux finement divisés sont déposés sur la partie la plus froide de la plaque et déplacés vers les hautes températures. Rechercher la zone où une séparation apparaît entre d'un côté quelques gouttes de liquide et de l'autre quelques grains de solide. Placer le curseur sur la ligne de démarcation. La température correspondant à cette ligne est soit fixée (si l'échantillon est l'échantillon de référence permettant d'étalonner l'appareil) soit lue à l'aide du petit index mobile du chariot situé sur l'échelle graduée.

Remarques

L'échantillon étalon est choisi en fonction de son point de fusion qui doit être proche de celui de la substance à étudier (cf. *Handbook of Chemistry and Physics* qui répertorie de nombreux points de fusion de la bibliographie).

La plaque chauffante présente une certaine inertie et, pour qu'elle soit à l'équilibre, il est nécessaire de mettre l'appareil sous tension une bonne heure avant de s'en servir.

Cet appareil permet une mesure rapide, avec une précision de 2°C de la température de fusion. Il ne convient pas aux composés qui se subliment avant de fondre.

Plus le produit est impur et moins la fusion est nette, il est alors nécessaire d'indiquer un intervalle de température.

Appareils à bain d'huile : tube de Thiele ou type Büchi

Le **tube de Thiele** est un appareil rempli d'huile minérale ou d'huile silicone, chauffée par un brûleur. Le tube capillaire contenant l'échantillon (1 à 2 mm) est fixé à un thermomètre est plongé dans le bain d'huile. Lorsque l'échantillon fond, le point de fusion est directement lu sur le thermomètre. Cet appareil présente les inconvénients suivants : contrôle de la vitesse de chauffage difficile, risques de brûlures.

Les appareils de type Büchi permettent de pallier ces inconvénients. Ils permettent un réglage fin de la vitesse de chauffage (programmation de température) et permettent d'observer jusqu'à trois échantillons contenus dans des capillaires.

Principe :

Mettre l'appareil sous tension. Placer l'échantillon dans le porte échantillon. Afficher une température T_c (dite de consigne) inférieure de 10 à 20°C au point de fusion attendu, puis enclencher la programmation de température (rapide puis plus lente lorsque l'on approche de T_c). Il est ensuite impératif d'effectuer un chauffage assez lent surtout lorsque l'on s'approche de la température de fusion notée dans les tables afin d'avoir une mesure valable (homogénéité thermique).

Remarques

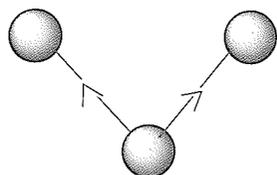
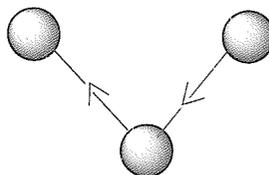
Comme le tube de Thiele, le Büchi présente une limitation de la température qui est inhérente à l'huile employée. Au-delà de 200°C, l'huile minérale se décompose en émettant des vapeurs toxiques et l'huile silicone se décompose à 300°C.

Ces appareils présentent cependant un avantage sur le banc Kofler. Ils permettent de prendre des points de fusion de composés qui se subliment avant de fondre. Pour cela, il est nécessaire de boucher l'extrémité du capillaire, ce qui permet de prendre un point de fusion sous pression sans le modifier mais élève la température de sublimation (cf. diagramme pression-température).

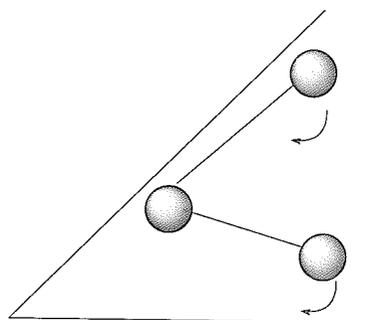
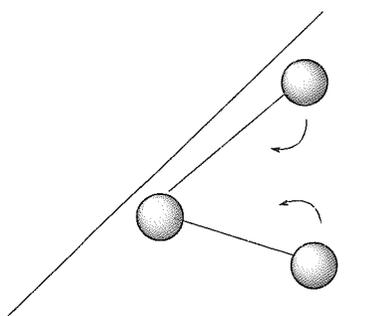
2.3.2. La spectroscopie Infra Rouge

Technique qui permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans les molécules. Le domaine de fréquence le plus couramment utilisé s'étend de $2,5 \mu\text{m}$ à $16 \mu\text{m}$ soit de 4000 à 650 cm^{-1} . Il correspond à des transitions entre niveaux vibrationnels. Ces vibrations sont :

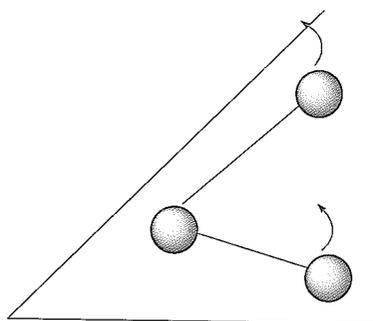
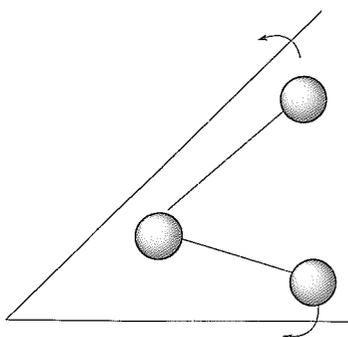
- soit des vibrations d'élongation (stretching) dites **vibrations de valence** qui ont lieu lorsque deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun,

symétrique (v_s)asymétrique (v_{as})

-soit des **vibrations de déformation** (bending) qui correspondent à une modification de l'angle de liaison. Si l'on considère le plan formé par trois atomes, il y a quatre vibrations possibles : deux dans le plan et deux hors du plan.

rotation dans le plan (β)
(rocking)cisaillement dans le plan (δ)
(scissoring)

Déformation dans le plan

balancement (ω)
(wagging)torsion (τ)
(twisting)

Déformation hors du plan

Une molécule présente un grand nombre de possibilités de vibrations et, donc, de bandes d'absorption. Une molécule linéaire à n atomes possède $(3n-6)$ vibrations possibles et, dans le cas d'une molécule linéaire $(3n-5)$. Des bandes supplémentaires peuvent apparaître. Elles sont dues :

- aux harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption ν_f , de plus faible intensité, observables à $2\nu_f, 3\nu_f \dots$
- aux bandes de combinaisons de fréquences, qui correspond à la somme des fréquences fondamentales

Certaines bandes fondamentales n'apparaissent pas si la vibration n'entraîne pas de variation du moment dipolaire de la molécule (molécule symétrique) ou lorsque les vibrations se produisent à des fréquences très proches ou à la même fréquence ou, si l'absorption est trop faible la bande n'apparaît pas.

• Appareillage

Il existe deux types d'appareil. Les appareils à double faisceau : le rayonnement émis par la source se divise en deux, une partie traverse l'échantillon et l'autre sert de référence. Ces appareils fonctionnent en onde continue. Les appareillages plus récents sont à mono faisceau. Il est alors nécessaire d'enregistrer le spectre de la référence (spectre de l'air) avant d'enregistrer le spectre de l'échantillon. Ces appareils sont des appareils fonctionnant en transformée de Fourier.

• Préparation de l'échantillon

Pour un échantillon liquide, on utilisera une cellule formée de deux disques en chlorure de sodium ou bromure de potassium. L'échantillon anhydre est déposé sur l'un des disques et recouvert par le deuxième. Les disques sont fixés sur un portoir.

Pour un échantillon solide, il est possible de réaliser le spectre IR en dispersion dans du bromure de potassium, de la vaseline ou du nujol. Pour cela, on broie finement 5 mg de solide dans 100 mg de bromure de potassium ; cette poudre est ensuite compactée, sous une presse hydraulique. La pastille doit être translucide et non fissurée. Pour les échantillon effectués dans la vaseline ou le nujol, le solide est malaxé jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène, la plus translucide possible. Cette pâte est ensuite introduite entre les deux disques de chlorure de sodium ou de bromure de potassium.

Les spectres des échantillons peuvent être effectués en solution (le chloroforme et le dichlorométhane sont les solvants usuels). Pour cela une cuve spécifique est utilisée.

2.3.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Technique d'analyse qui permet de suivre l'avancement d'une réaction, de visualiser la pureté des produits ou de connaître la composition d'un mélange. Cette méthode qualitative peut être aussi préparative et permet ainsi de séparer les produits en petites quantités.

C'est une technique qui repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile (éluant) est un solvant ou un mélange de solvants, qui se déplace par capillarité le long d'une phase appelée stationnaire. Cette phase stationnaire, souvent additionnée d'un liant (plâtre par exemple) est fixée soit sur une plaque de verre, soit sur un support en plastique ou en aluminium.

• Préparation de l'échantillon

L'échantillon à analyser est dilué dans un solvant très volatil.

S'il s'agit d'un suivi de réaction, prélever un aliquote à l'aide d'une pipette pasteur et éventuellement l'hydrolyser.

• Processus

Après dépôt de l'échantillon, au moyen d'un capillaire, sur la phase stationnaire, la plaque est introduite dans une cuve de chromatographie où se trouve l'éluant. Les substances migrent alors à une vitesse qui dépend à la fois de leur nature, de la nature de la phase stationnaire et de celle du solvant. La vitesse dépend des forces d'interaction retenant le composé sur la phase stationnaire mais aussi de sa solubilité dans la phase mobile. La rétention est principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption.

Les phases stationnaires couramment employées sont l'alumine et plus particulièrement la silice.

La révélation s'effectue dans un premier temps à l'UV, les plaques étant prétraitées par une substance fluorescente. Les composés qui révèlent aux UV sont principalement les composés aromatiques. Pour les autres composés, il sera nécessaire d'utiliser des révélateurs chimiques spécifiques.

• Choix de la nature de l'éluant

Plus l'éluant est polaire, plus la vitesse d'éluion des produits est grande. Le choix de l'éluant est fonction de la nature des substances à séparer : éluants polaires pour les composés fortement adsorbés (autrement dit polaires) et des éluants non polaires pour des composés faiblement adsorbés.

Exemples d'éluants classés par leur pouvoir éluotrope croissant

Hexane < cyclohexane < dichlorométhane < chloroforme < éther éthylique < acétate d'éthyle < éthanol < méthanol < pyridine < eau < acide acétique.

Afin d'obtenir des pouvoirs éluotropes intermédiaires, les éluants peuvent être utilisés en mélange.

Remarques

Il est possible de déposer plusieurs échantillons (échantillon de référence, produits de départ par exemple) sur une même plaque ce qui permet d'effectuer des identifications. La ligne de dépôt des échantillons doit impérativement se situer au-dessus du niveau de l'éluant.

Dans la cuve, placer une languette de papier filtre qui permettra de saturer la cuve en vapeurs de solvant.

Ne pas oublier d'indiquer le front de migration du solvant. Ainsi, la référence frontale R_F qui correspond à la distance parcourue par un composé (centre de la tache) divisée par la distance parcourue par l'éluant, pourra être déterminée.

Attention aux conclusions hâtives, deux substances différentes peuvent avoir dans un système donné le même R_F ! ... Dans certains cas il s'avère nécessaire de modifier le système d'éluion.

Si le(s) produit(s) révèle(nt) aux UV, vérifier le(s) dépôt(s), avant de le(s) faire migrer.

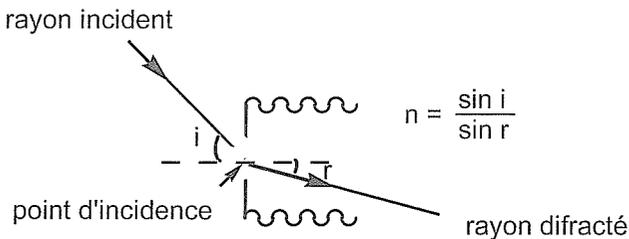
Il vaut mieux faire plusieurs dépôts d'un échantillon dilué, qu'un seul dépôt d'un échantillon concentré. Le calcul du R_F sera facilité si la tache due au composé est bien ronde et petite. Si la tache est importante et longue, il faudra suspecter la présence de plusieurs composés.

2.3.4. Réfractométrie

Technique qui permet d'identifier la pureté d'un liquide ou de l'identifier.

Cette technique utilise le fait que lorsqu'une radiation lumineuse rencontre l'interface de deux milieux transparents, elle subit un changement de vitesse à partir du point où le rayon incident frappe l'interface pour pénétrer dans le second milieu. La radiation subit alors une déviation. L'indice de réfraction, n , d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, c , et sa vitesse dans ce milieu, v_1 : $n = c/v_1$

En fait, expérimentalement, les mesures sont effectuées par rapport à l'air, en procédant à une correction qui tient compte de la différence introduite. L'indice de réfraction, compris entre 1,300 et 1,700 est défini par le rapport entre les sinus de l'angle du rayon incident, i , et de l'angle de réfraction, r : $n = \sin i / \sin r$



Remarques

Il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction d'un mélange et sa composition exprimée en fraction molaire : $n = n_A X_A + n_B X_B$

L'indice de réfraction varie avec la température et la longueur d'onde de la lumière. L'indice supérieur qui suit n indique la température et l'indice inférieur la longueur d'onde de référence, qui est le plus souvent la raie D du sodium (589 nm).

L'indice de réfraction diminue avec un accroissement de la température ; cette diminution est de l'ordre de 0,00045 par degré. Pour le corriger on applique la formule : $n^{20} = n^t + 0,00045 (t - 20^\circ\text{C})$

• Mode d'emploi

Mettre en route le système de contrôle de température.

Mettre l'appareil sous tension.

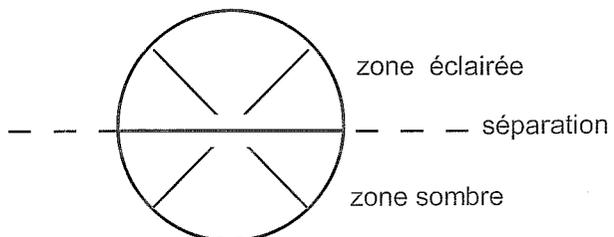
Déposer quelques gouttes d'échantillon entre les deux faces du prisme en veillant à ne pas rayer leur surface.

Regarder dans l'oculaire puis tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour centrer les zones d'ombre et de lumière.

Ajuster les prismes compensateurs afin d'obtenir une ligne nette entre les deux zones.

Noter la valeur de l'indice n valeur lue au point de rencontre entre le trait vertical et l'échelle supérieure puis l'échelle inférieure (dernier chiffre).

Nettoyer le prisme avec un coton ou du papier Joseph imbibé d'alcool ou d'éther de pétrole.



2.3.5. Spectroscopie dans l'ultra-violet (U.V.)

Lorsqu'une molécule ou un ion polyatomique est excité par un faisceau de photons dans le domaine de l'UV-visible, un électron d'une orbitale moléculaire de basse énergie peut passer vers une orbitale d'énergie plus élevée. Du fait du nombre important de niveaux d'énergie vibrationnelle, une transition entre deux niveaux d'énergie électronique apparaît pour une large gamme de longueur d'onde dans le domaine du visible : de nombreuses raies sont accolées et on observe un spectre de bandes.

Technique utilisée en analyse quantitative qui utilise la loi de Beer-Lambert. Les longueurs d'application de 190 nm à 400 nm. Les bandes d'absorptions sont caractérisées par la longueur d'onde au maximum d'absorption λ_{\max} ; la valeur du coefficient d'absorbance ϵ_{\max} .

ou de son logarithme décimal $\log \epsilon_{\max}$ pour un λ_{\max} considéré. Les spectres sont réalisés en solution diluée et la nature du solvant doit être précisée car elle peut influencer les valeurs de ϵ_{\max} et de λ_{\max} .

• Définitions

Groupement chromophore : groupement responsable de l'absorption.

Groupe auxochrome : groupement saturé qui, lié à un chromophore, modifie à la fois λ et ϵ .

Effet bathochrome : déplacement de bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Effet hypsochrome : déplacement de bandes d'absorption vers les faibles longueurs d'onde.

Effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption.

Effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

Remarque : la conjugaison, en délocalisant les électrons, a un effet bathochrome et présente éventuellement un effet hyperchrome.

2.3.6. Intérêt de l'absorbance : loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à la longueur du trajet d'absorption et à la concentration de l'espèce dans le milieu. On exprime généralement la concentration en mol L^{-1} et la longueur en cm. On a donc la relation :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot \ell \cdot C$$

avec ϵ_{λ} : coefficient d'absorption molaire du composé à la longueur d'onde λ . L'unité du coefficient d'absorption molaire est : $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Des écarts à la loi de Beer-Lambert peuvent être observés pour des solutions concentrées, pour des rayonnements non-monochromatiques ou lorsqu'une lumière parasite atteint le détecteur. Il sera donc important de vérifier le domaine de validité de cette loi lors de dosages par la méthode d'étalonnage externe.

Dans le cas de mélange de plusieurs solutés présentant des propriétés d'absorption, et à condition qu'il n'y ait pas d'interactions entre les différents solutés, l'absorbance totale de la solution est égale à la somme des absorbances de chacun des solutés :

$$A_{\lambda} = \ell [\epsilon_{\lambda,1} \cdot C_1 + \epsilon_{\lambda,2} \cdot C_2 + \dots]$$

Partie 2

Manipulations de Chimie Organique

Manipulation n° 1

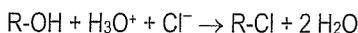
■ Caractérisation des alcools

• Objectifs

- Distinguer rapidement les trois classes d'alcool en mettant en jeu une réaction de substitution nucléophile : le test de Lucas
- Distinguer les alcools tertiaires des alcools secondaires et primaires : le test de Ritter.

■ 1.1. Le test de Lucas

• Réaction



• Matériel et réactif

- Tubes à essais, pipettes Pasteur.
- Trois échantillons d'alcool respectivement primaire, secondaire et tertiaire solubles dans l'eau.
- Le réactif de Lucas : il doit être fraîchement préparé en dissolvant 34 g de chlorure de zinc anhydre dans 30 mL d'acide chlorhydrique concentré, sous agitation et sous la hotte.

• Mode opératoire

À 0,5 mL de l'alcool, ajouter 3 mL du réactif, on obtient une seule phase. Fermer le tube à essais avec un bouchon, agiter 30 s puis laisser reposer et observer.

- Les alcools tertiaires donnent **immédiatement** deux phases : une phase organique contenant R-Cl, non miscible à la solution aqueuse acide.
- Les alcools secondaires donnent lieu à la formation de deux phases au bout de **5 minutes**.
- La plupart des alcools primaires ne réagissent pas de manière significative avant **1 heure**.

• Remarques

L'alcool allylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ réagit comme un alcool tertiaire par suite de la stabilisation du carbocation allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$.

ZnCl_2 est un acide de Lewis, qui en se fixant sur l'atome d'oxygène, favorise le départ de l'ion oxonium sous la forme d'une molécule d'eau.

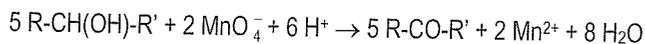
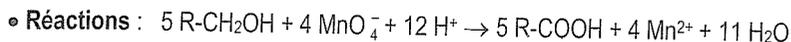
• Mécanisme réactionnel

Protonation de l'oxygène de l'alcool : $\text{R-OH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R-OH}_2^+$.

Formation du carbocation (facile avec les alcools tertiaires) : $\text{R-OH}_2^+ \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Addition nucléophile de l'ion chlorure : $\text{R}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{R-Cl}$.

■ 1.2. Le test de Ritter



Dans les conditions opératoires utilisées, les alcools tertiaires ne réagissent pas.

• Matériel et réactifs

- Tubes à essais, pipettes Pasteur.
- Trois échantillons d'alcool respectivement primaire, secondaire et tertiaire.
- Acide éthanoïque pur.
- Le réactif de Ritter : solution saturée et fraîchement préparée de permanganate de potassium dans l'eau.

• Mode opératoire

À 3 mL d'acide éthanoïque pur, ajouter 5 gouttes d'alcool pur. Homogénéiser la solution par agitation. Puis ajouter, *goutte à goutte*, tout en agitant, la solution de permanganate de potassium. Noter le changement de couleur éventuel.

Dans le cas des alcools primaires et secondaires, la solution violette se décolore tant que la quantité de permanganate ajouté n'a pas oxydé tout l'alcool.

Dans le cas des alcools tertiaires, la solution reste violette quelle que soit la quantité de permanganate ajouté.

• Remarques

Il faut noter que le test de Ritter met en évidence la présence d'un réducteur dans la solution à tester. Si cette dernière contient un aldéhyde, le test sera aussi positif.

Manipulation n°2

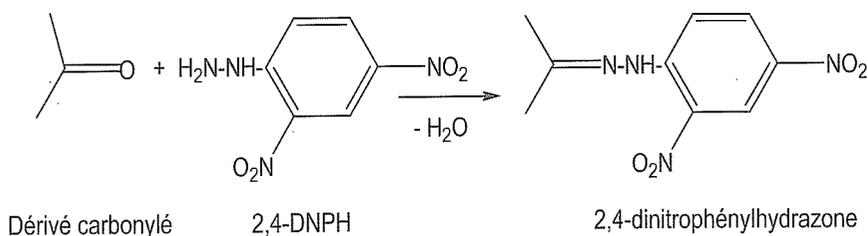
■ Caractérisation des aldéhydes et des cétones

• Objectifs

- Mettre en évidence la présence dans un échantillon d'un aldéhyde **ou** d'une cétone en utilisant la formation de dérivés cristallisés
- Préparation d'une 2,4-dinitrophénylhydrazone
- Préparation et séparation d'un dérivé "bisulfite"
- Caractérisation des cétones α -méthylées et des alcools $R-CH(OH)-CH_3$.

■ 2.1. Test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Tubes à essais
- Solution à tester contenant un aldéhyde ou une cétone
- Solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine : cette solution est préparée en dissolvant 3 g de 2,4-DNPH $(NO_2)_2C_6H_3NHNH_2$, $M = 198,1 \text{ g mol}^{-1}$, dans 15 mL d'acide sulfurique concentré à 18 mol L^{-1} . On ajoute ensuite *prudemment* 20 mL d'eau et 50 mL d'éthanol à 95 %. Il est parfois nécessaire de filtrer cette solution.

• Mode opératoire

Introduire dans le tube à essais 1 mL de la solution de 2,4-DNPH et ajouter 5 gouttes du liquide (ou 50 mg du solide dissous dans la quantité minimale d'éthanol à 95 %).

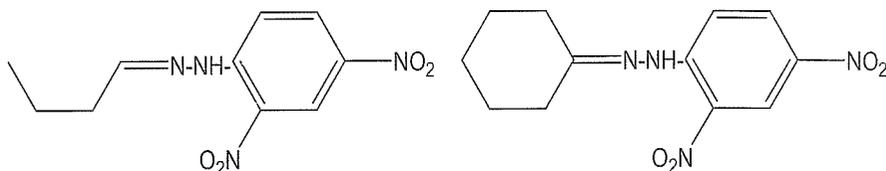
Le test est positif lorsqu'il y a apparition d'un précipité dont la couleur varie du jaune au rouge en passant par l'orangé selon le produit testé.

Nous examinerons dans la manipulation 21 l'isolation et la caractérisation du solide formé.

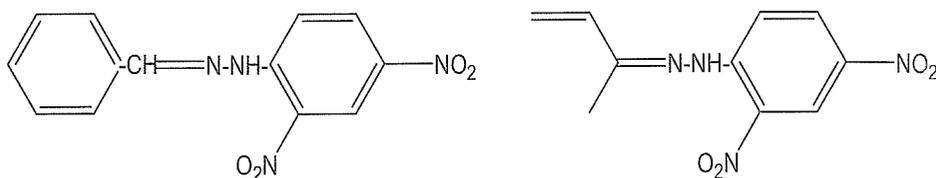
Si le précipité n'apparaît pas immédiatement, chauffer *doucement* le tube à essais. Examiner son contenu après refroidissement.

• Remarques

La couleur du précipité dépend du degré de conjugaison de l'aldéhyde ou de la cétone. Les groupes aliphatiques non conjugués, comme le butanal ou la cyclohexanone donnent des précipités de couleur jaune.



Les carbonyles conjugués, comme le benzaldéhyde ou la méthylvinylcétone donnent des précipités de couleur rouge.



■ 2.2. Formation d'un dérivé bisulfite

• Réaction

Préparation de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$

Préparation du dérivé : $\text{R-CHO} + \text{Na}^+ \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{R-CH(OH)-SO}_3^- \text{Na}^+$ (solide blanc).

• Matériel et réactifs

- Tubes à essais
- Solution à tester contenant un aldéhyde ou une cétone
- Solution saturée fraîchement préparée d'hydrogénosulfite de sodium à partir du métabisulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

• Mode opératoire

Introduire dans le tube à essais 5 mL de la solution d'hydrogénosulfite de sodium et ajouter 1 mL d'aldéhyde pur. Agiter, la solution prend en masse. Il est alors possible de filtrer la solution et de récupérer la combinaison bisulfite.

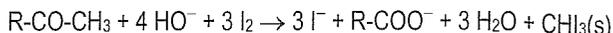
On peut ainsi séparer un aldéhyde (ou une cétone) d'un milieu réactionnel, la combinaison bisulfite étant détruite par une hydrolyse acide ou basique ultérieure en libérant le composé carbonyle.

■ 2.3. Test iodoforme

Ce test est caractéristique des cétones α -méthylées, de l'éthanal, de l'éthanol et des alcools secondaires du type $R-CH(OH)-CH_3$.

• Réaction

En milieu basique, le diiode se dismute en ion iodate et en ion iodure. En présence d'une cétone α -méthylée, il y a remplacement progressif des trois atomes d'hydrogène du groupe méthyle par trois atomes d'iode, puis départ de CI_3^- qui capte un proton pour donner CHI_3 solide jaune qui précipite.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais, pipette Pasteur.
- Solution de diiode : dissoudre 10 g de cristaux de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans 100 mL d'eau, agiter jusqu'à dissolution complète.
- Solution de soude à $2,5 \text{ mol L}^{-1}$.

• Mode opératoire

Dans un tube à essais contenant 2 mL de la solution de soude, ajouter 5 gouttes de l'échantillon, puis *goutte à goutte*, la solution de diiode. La couleur brune disparaît et on constate, quand le test est positif, l'apparition d'un précipité jaune d'iodoforme.

Si la formation du précipité n'est pas immédiate, chauffer au bain-marie à 60°C .

Pour les composés organiques peu solubles dans l'eau, ajouter l'échantillon liquide (5 gouttes) ou solide (50 mg) dans du méthanol pur.

L'iodoforme, que l'on peut recueillir par filtration puis sécher, est un solide de température de fusion égale à 119°C .

• Remarque

L'éthanol et les alcools $R-CH(OH)-CH_3$ sont oxydés en milieu basique par les ions iodate en éthanal et en cétone $R-CO-CH_3$, ils donnent ainsi un test iodoforme positif.

Manipulation n°3

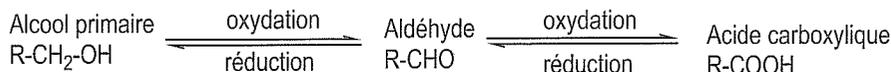
▣ Caractérisation des aldéhydes

• Objectifs

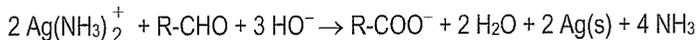
- Utiliser les propriétés réductrices des aldéhydes vis à vis d'oxydants doux.
- Réaliser un miroir d'argent à l'aide du réactif de Tollens
- Obtenir un précipité rouge d'oxyde de cuivre(I) à l'aide du réactif de Fehling
- Obtenir un dépôt de cuivre à l'aide de la liqueur de Fehling et du méthanal.

■ 3.1. Test de Tollens

• Réaction



Le réactif de Tollens est une solution basique de l'ion diammine argent(I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Mis en présence d'un aldéhyde réducteur, cet ion est réduit à l'état d'argent métallique :



• Matériel et réactifs

- Un récipient en verre aux parois intérieures propres (erlenmeyer, becher, ballon, tube à essais).
- Solution aqueuse d'un aldéhyde : éthanal, solution d'un sucre réducteur (glucose), etc...
- Réactif de Tollens : dans 50 mL d'une solution décimolaire de nitrate d'argent, ajouter sous agitation, *goutte à goutte*, une solution concentrée commerciale d'ammoniac (à $10,8 \text{ mol L}^{-1}$). Un précipité noirâtre commence par se former, il s'agit d'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$. Puis ce dernier se dissout à la goutte près dans la solution basique d'ammoniac : le réactif de Tollens est prêt.

• Mode opératoire

Remplir à moitié le récipient choisi avec le réactif de Tollens et ajouter environ 5 mL de la solution d'aldéhyde. Tiédir en plaçant le récipient au bain-marie vers 60°C sans agiter le contenu. Un miroir d'argent se forme progressivement sur les parois du récipient, alors qu'en même temps le contenu du récipient devient noir (argent très finement divisé).

• Remarque

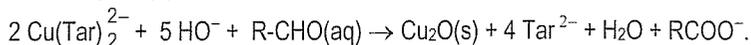
Le dépôt d'argent est utilisé pour argenter intérieurement les vases calorimétriques de Dewar, ainsi que les miroirs.

Sa destruction est facile par lavage à l'acide nitrique molaire.

■ 3.2. Test de Fehling

• Réaction

En présence d'un réducteur doux, l'ion cuivre(II) présent dans la solution sous la forme de l'ion complexe ditartratoocuprate(II) en milieu basique est réduit en Cu_2O , solide rouge.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; bec Bunsen ; bain-marie.
- Solution aqueuse de glucose ou d'éthanal.
- Réactif de Fehling : il est obtenu en mélangeant, juste avant l'emploi, à volumes égaux, les deux solutions suivantes : la première contient 34,7 g de CuSO_4 , 5 H_2O dans 500 mL d'eau, la deuxième contient 173 g de tartrate double de potassium et de sodium, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 4 H_2O , et 50 g de soude dans 500 mL d'eau.

• Mode opératoire

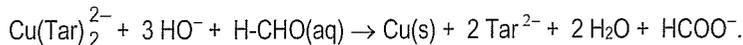
Prélever dans un tube à essais 3 mL de réactif de Fehling et ajouter 2 mL de solution d'aldéhyde. Chauffer à flamme nue éclairante : au niveau de la zone chauffée, un précipité rouge apparaît.

Variante : placer le tube à essai dans un bain-marie vers 60°C : le précipité se forme dans tout le tube.

■ 3.3. Formation d'un miroir de cuivre avec le méthanal (formol) H-CHO

• Réaction

Elle se produit entre la liqueur de Fehling et le méthanal en utilisant un point chaud du tube à essai pour sa réalisation.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; bec Bunsen ; pince en bois.
- Solution aqueuse de méthanal à 30% en masse.
- Réactif de Fehling.

• Mode opératoire

Placer dans le tube à essais 2 mL de réactif de Fehling et 1 mL de formol. Incliner le tube et chauffer le verre à 1 cm de la surface libre du liquide. Puis sortir le tube de la flamme et mettre le liquide en contact avec la zone chaude : il y a alors formation d'un miroir de cuivre. En l'absence de chauffage énergétique, la réaction fournit du cuivre au sein de la solution.

Le miroir de cuivre peut être éliminé par lavage à l'acide nitrique molaire, sous la hotte, à cause du dégagement des vapeurs nitreuses.

Manipulation n°4

■ Caractérisation des alcènes

• Objectifs

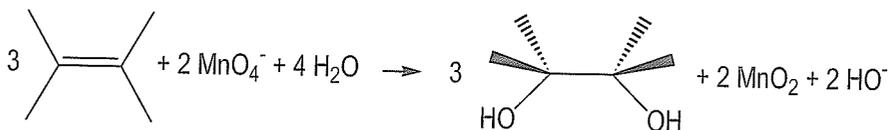
- Utiliser les propriétés d'insaturation de la chaîne carbonée pour réaliser des réactions d'addition.
- Décolorer une solution de permanganate de potassium : test de Baeyer.
- Décolorer une solution de dibrome dans le dichlorométhane.

■ 4.1. Test de Baeyer

La double liaison carbone-carbone est un site d'insaturation pouvant donner des réactions d'addition avec de nombreux réactifs.

• Réaction

Le permanganate de potassium en solution diluée et froide réagit avec les alcènes selon une réaction de dihydroxylation donnant naissance à un diol-cis.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; pipette Pasteur.
- Alcène liquide ; propanone (sans alcool).
- Solution aqueuse de permanganate de potassium à 1% en masse.

• Mode opératoire

Verser dans un tube à essais 2 mL de propanone et 5 gouttes de l'alcène liquide (ou 30 mg d'un alcène solide). Ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution aqueuse de permanganate. Le test est positif si la couleur violette de la solution disparaît par agitation vigoureuse et qu'un précipité brun de dioxyde de manganèse MnO_2 se forme.

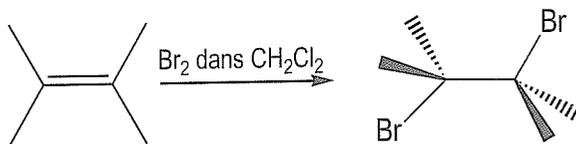
■ 4.2. Test au dibrome

• Sécurité

La solution de dibrome à 2% dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 ou dans le tétrachlorométhane CCl_4 doit être manipulée à l'aide de gants, de lunettes, sous la hotte.

• Réaction

Le permanganate de potassium en solution diluée et froide réagit avec les alcènes une réaction de dihydroxylation donnant naissance à un diol-cis.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; pipette Pasteur.
- Alcène liquide ou solide.
- Solution à 2% en masse de dibrome dans le dichlorométhane

• Mode opératoire

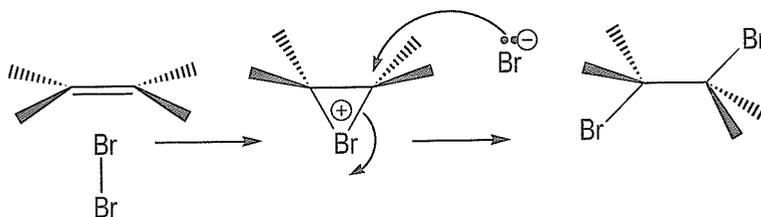
Manipuler sous la hotte.

Verser dans un tube à essais 2 mL de dichlorométhane et 5 gouttes de l'alcène liquide (ou 30 mg d'un alcène solide). Ajouter ensuite, *goutte à goutte*, la solution de dibrome. Le test est positif si la couleur rouge de la solution de dibrome disparaît par agitation vigoureuse.

Les vapeurs d'halogénométhane sont toxiques.

• Mécanisme réactionnel

Il s'agit d'un mécanisme d'addition électrophile passant par l'intermédiaire d'un ion bromonium ponté. L'ion bromure produit lors de l'hétérolyse de la molécule de dibrome attaque l'ion bromonium du côté opposé à l'ion bromure déjà fixé, d'où l'*anti*-addition des deux atomes de brome.



La première étape est cinétiquement déterminante.

Manipulation n°5

■ Caractérisation des amines

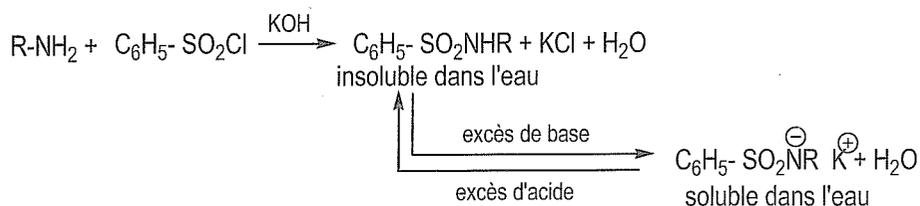
• Objectif

- Distinguer les trois classes d'amines par les propriétés de leur sulfonamide : le test de Hinsberg.

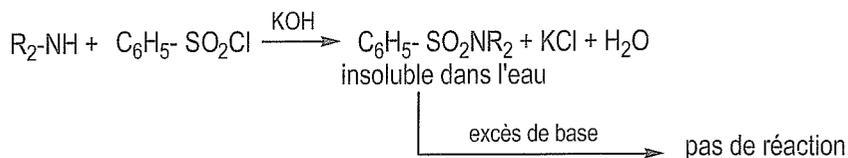
• Réactions

Les amines réagissent avec le chlorure de benzènesulfonyle $C_6H_5SO_2Cl$ en donnant naissance à un sulfonamide dont les propriétés en solution aqueuse acide ou basique permettent de distinguer les trois classes d'amine.

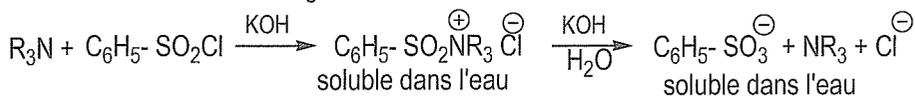
Avec une **amine primaire**, le sulfonamide formé contient encore un atome d'hydrogène acide, il se dissout dans un excès de base en donnant l'anion. L'ajout d'un excès d'acide sur l'anion le transforme en sulfonamide insoluble.



Avec une **amine secondaire**, le sulfonamide formé ne possède plus d'atome d'hydrogène, il reste insoluble en solution basique.



Les **amines tertiaires** réagissent de manière différente avec le chlorure de benzène sulfonyle : l'ion ammonium intermédiaire, n'ayant pas de proton disponible, réagit en milieu basique en donnant l'anion benzènesulfonate et en régénérant l'amine.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; bain-marie
- Solution de soude à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; solution d'acide chlorhydrique à 6 mol L^{-1} .
- Chlorure de benzènesulfonyle ou de para toluènesulfonyle $CH_3-C_6H_4-SO_2Cl$.

• Mode opératoire

Dans un tube à essais, introduire : 10 gouttes d'amine (en solution dans le méthanol si nécessaire), 1 mL de chlorure de benzène (ou paratoluène) sulfonyle.

Porter au bain marie à 80°C pendant 5 minutes, puis ajouter 5 mL de soude sous agitation, laisser reposer au bain-marie 10 minutes.

Il n'y a pas eu formation de précipité : il s'agit d'une amine tertiaire ou d'une amine primaire. Récupérer 1 mL du liquide et acidifier *prudemment*

- Il ne se produit aucune transformation, il s'agit d'une amine tertiaire.
- Un précipité apparaît en milieu acide ($\text{pH} \approx 4$) , il s'agit d'une amine primaire

Il y a eu formation d'un précipité qui ne s'est pas dissous dans l'excès de base ajoutée : il s'agit d'une amine secondaire. Le précipité n'est pas soluble en milieu acide.

• Sécurité

L'acide chlorhydrique peut provoquer des brûlures, il est nocif par inhalation.

Le chlorure de benzène (ou paratoluène) sulfonyle est irritant par contact et d'odeur désagréable.

Il faut travailler sous la hotte.

Pour ces composés, en cas de contact avec la peau, les yeux, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

Manipulation n°6

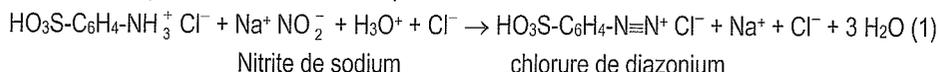
☐ Caractérisation des amines aromatiques primaires

• Objectifs

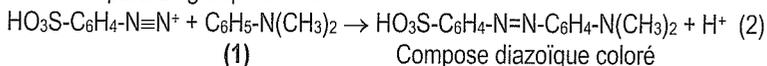
- Former un colorant diazoïque (l'hélianthine) à partir d'une amine aromatique primaire par une réaction de diazotation suivie d'une réaction de copulation.
- Vérifier les propriétés d'indicateur coloré du produit obtenu.

• Réactions

Réaction de **diazotation** : formation du sel de diazonium, réaction de l'acide nitreux HNO_2 , créé *in situ*, sur le chlorhydrate de l'acide sulfanilique



Réaction de **copulation** : il s'agit d'une réaction de substitution aromatique électrophile, l'ion diazonium jouant le rôle de l'électrophile, le substrat étant la N,N-diméthylaniline, la seconde substitution se fait en para du groupe amine.



L'hélianthine est le sel de sodium de ce composé diazoïque.

• Matériel et réactifs

Réaction (1)	Réaction (2)	Purification	Caractérisation
Ballon tricol (100 mL)	Ballon tricol (100 mL)	Büchner ou fritté	Banc Kofler
Ampoule de coulée	Ampoule de coulée	Fiole à vide	Solution d'acide
Réfrigérant ascendant	Réfrigérant ascendant	Joint d'étanchéité	chlorhydrique $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
Bain réfrigérant	Bain réfrigérant	Trompe à eau	Solution tampon à $\text{pH} = 4,8$
Plaque magnétique	Plaque magnétique		
Barreau aimanté	chauffante ; barreau		
Élévateur	aimanté ; élévateur		
Bécher ; erlenmeyer	Bécher ; erlenmeyer		

Composé	M	Quantité	mmol	$d^{20/4}$	T_f (°C)
a.sulfanilique	173,19	5,25 g	30,3	1,485	288
NaNO_2	69,0	2,1 g	30,4	2,168	271
Na_2CO_3	106,0	1,3 g	12,3	2,53	851
HCl à 6 mol L^{-1}	36,5	5,2 mL			
(1)	121,18	3 g (3,14 mL)	24,7	0,9557	
Hélianthine	327,34				

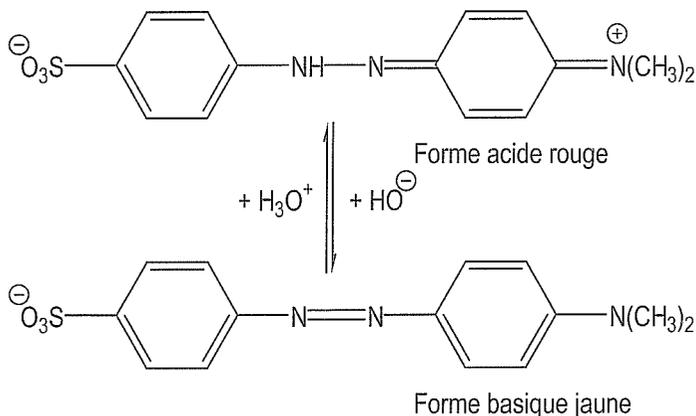
• Mode opératoire

- Préparation du sel de diazonium : dans le ballon tricol, placer 5,25 g d'acide sulfanilique et 1,3 g de carbonate de sodium dissous dans 50 mL d'eau. Mettre l'agitation en marche et chauffer doucement pour dissoudre le sel de sodium qui se forme.
- Refroidir ensuite vers 10°C dans un bain de glace. Ajouter 2,1 g de nitrite de sodium dissous dans 5 mL d'eau. Quand la température est inférieure à 5°C, ajouter goutte à goutte par l'ampoule de coulée, 10 mL d'acide chlorhydrique. La température doit rester inférieure à 8°C. Laisser reposer 10 min en fin d'addition.
- Réaction de copulation : préparer le mélange de 3,2 mL de N,N-diméthylaniline dans 3 mL d'acide éthanoïque pur. Enlever le bain de glace, recommencer l'agitation qui doit être vive et ajouter lentement par l'ampoule de coulée le mélange précédent. Continuer l'agitation 5 min après la fin de l'addition.
- Ajouter ensuite dans le mélange réactionnel 17 mL de soude à 5 mol L⁻¹ et 10 g de chlorure de sodium. Chauffer à 90°C pour dissoudre le maximum d'hélianthine.
- Laisser réagir 10 min sans agitation puis refroidir dans la glace.
- Filtrer sur Büchner ou sur verre fritté. Avec le filtrat, rincer le ballon et filtrer à nouveau.
- Sécher à l'étuve à 80°C.
- Peser et calculer le rendement.

• Propriétés d'indicateur coloré

Dissoudre un peu d'hélianthine dans l'eau. Noter la couleur de la solution, puis l'ajouter dans deux solutions à pH = 2 et pH = 4,8. Noter les couleurs des solutions.

L'équilibre acido-basique de l'hélianthine peut s'écrire :



• Remarque

L'hélianthine ou méthylorange est un colorant de la famille des composés diazoïques dont la zone de virage est comprise entre pH = 3,2 et pH = 4,4.

Manipulation n°7

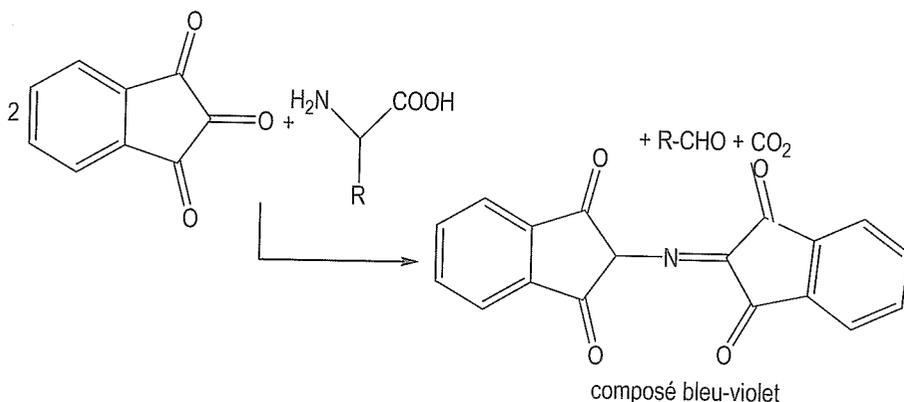
▣ Caractérisation des acides α -aminés

• Objectif

- Utiliser une réaction donnant un produit coloré, le test à la ninhydrine, pour caractériser la présence d'un acide α -aminé dans un mélange.

• Réaction

Cette réaction est caractéristique des acides aminés présentant un groupe amine et un groupe acide carboxylique libres.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; bec Bunsen.
- Solution de ninhydrine ($C_9H_4O_3$, H_2O ; $M = 178,15 \text{ g mol}^{-1}$) à 2 g L^{-1} .
- Glycine ; blanc d'œuf.

• Mode opératoire

Dans le tube à essai, placer 0,5 g de glycine ou de blanc d'œuf, puis 1 mL de la solution fraîche de ninhydrine. Porter à l'ébullition, il se forme une coloration bleu-violet caractéristique des acides aminés et des protéines.

Cette réaction est utilisée pour mettre en évidence les acides aminés lors d'une séparation chromatographique sur plaque ou sur couche mince.

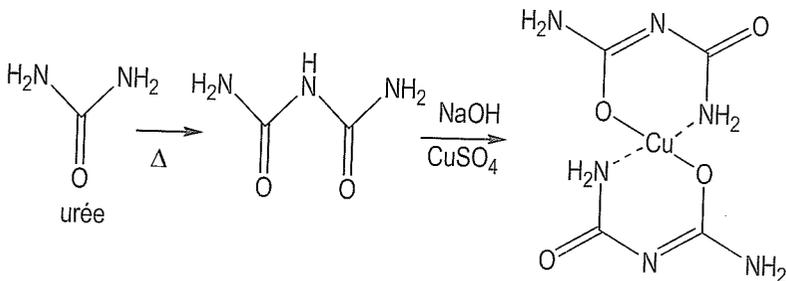
Manipulation n°8

■ Caractérisation des polypeptides

• Objectifs

- Utiliser une réaction donnant un produit coloré, le test au biuret, pour caractériser la présence de la liaison peptidique dans un composé.
- Mettre en évidence la caséine du lait.

• Réaction



Le complexe formé entre l'urée et les ions cuivre(II) est de coloration violette. Ce test est positif avec les polypeptides et le biuret (dimère de l'urée).

• Matériel et réactifs

- Tubes à essais ; pince en bois ; bec Bunsen ; becher ; entonnoir ; papier filtre.
- Solution de soude à 10 mol L^{-1} ; solution de sulfate de cuivre décimolaire.
- Urée solide ; lait liquide ; solution molaire d'acide éthanoïque.

• Mode opératoire

Dans 20 mL de lait, verser 5 mL d'acide éthanoïque. Observer. Filtrer le mélange hétérogène obtenu. Recueillir le solide, en verser une spatulée dans un tube à essais. Verser quelques gouttes de la solution de sulfate de cuivre(II). Observer.

Ajouter ensuite 5 gouttes de la solution de soude. Observer le changement de teinte.

La caséine est une substance protéique contenant la majeure partie des protéides du lait. Naturellement, cette expérience peut être réalisée avec de l'urée : introduire une spatulée d'urée dans un tube à essais, chauffer à la flamme. Le solide fond puis bout rapidement avec dégagement de vapeurs ammoniacales (se placer sous la hotte). Avant la solidification, ajouter quelques gouttes de soude dans le tube refroidi puis quelques gouttes de la solution décimolaire d'ions Cu^{2+} . Observer la teinte qui se développe dans le tube à essai.

Manipulation n°9

▣ Dosage des acides carboxyliques

• Objectifs

- Doser la fonction acide carboxylique.
- Doser des solutions d'acide éthanoïque, ou tout autre monoacide faible par une solution de titre connu en soude.
- Déterminer les concentrations en acide faible de produits d'usage courant : acide éthanoïque (acétique) dans le vinaigre, acide acétylsalicylique dans un comprimé d'aspirine.
- Utiliser les techniques potentiométrique, conductimétrique et les indicateurs colorés pour déterminer l'équivalence.

▣ 9.1. Dosage de l'acide éthanoïque par pH-métrie et conductimétrie



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Conductimètre muni de la sonde conductimétrique.
- Solutions acides à titrer de concentration voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de soude de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solutions des indicateurs colorés : bleu de bromothymol, hélianthine et phénolphthaléine.
- Produits commerciaux : vinaigre, lait, aspirine.

• Mode opératoire

Introduire dans le becher 10 mL de la solution d'acide éthanoïque, ($c_A \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée) et quelques gouttes de la solution de phénolphthaléine. Plonger la sonde de conductimétrie ainsi que les électrodes de verre et au calomel (ou l'électrode combinée) dans la solution.

Le pH-mètre a été standardisé à l'aide de deux solutions tampons ($\text{pH}_1 = 7,00$ et $\text{pH}_2 = 4,00$).

La burette contient la solution de soude de titre connu.

Ajouter la solution basique mL par mL dans un premier dosage en relevant les indications du pH-mètre et du conductimètre pour chaque volume, dépasser de quelques mL l'équivalence mise en évidence par le virage de l'indicateur de l'incolore au rouge.

• Exploitation des résultats expérimentaux

Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$. Déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes, observer la présence de deux points d'inflexion, l'un pour $V = \frac{1}{2} V_E$, l'autre pour $V = V_E$.

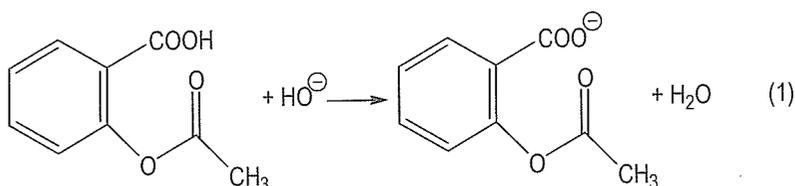
En déduire la concentration molaire en acide éthanoïque, puis le titre massique en g L^{-1} .

Par interpolation linéaire, déterminer le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ en repérant la valeur du pH pour $V = \frac{1}{2} V_E$.

Tracer la courbe $G = f(V)$. Observer son allure : la justification est donnée en annexe. Déterminer l'équivalence à l'intersection des deux segments de droite passant par le plus grand nombre de points.

■ 9.2. Dosage pH-métrique d'une solution d'aspirine à froid

• Réaction



• Matériel et réactifs

Erlenmeyer et becher de 250 mL ; fiole jaugée de 100,0 mL ; burette de 25,0 mL ; support burette ; agitateur magnétique et son barreau aimanté ; mortier et pilon.

Comprimé d'aspirine ; solution de soude titrée à environ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$; solution de phénolphthaléine ; éthanol à 95%.

• Mode opératoire

Introduire un comprimé d'aspirine 500 (c'est à dire contenant 500 mg d'acide acétylsalicylique), préalablement écrasé au mortier, dans un erlenmeyer contenant environ 40 mL d'eau permutée et 100 mL d'éthanol. La dissolution est lente et difficile. La solution est ensuite introduite dans une fiole jaugée de 500,0 mL ; l'erlenmeyer est rincé avec de l'eau permutée qui est ensuite introduite dans la fiole. Le volume de solution est ajusté au trait de jauge.

100 mL de la solution mère d'aspirine sont prélevés à l'aide d'une fiole jaugée et introduits dans un becher de 250 mL ; on rince la fiole avec un minimum d'eau (les eaux de rinçage étant ajoutées au contenu du becher). Le dosage est réalisé à l'aide de la solution de soude $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ en présence de phénolphthaléine avec un suivi pH-métrique.

Ajouter de la soude jusqu'au virage au rouge de la phénolphthaléine en repérant le pH de la solution en fonction du volume V de soude versé.

Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$; déterminer l'équivalence par la méthode des tangentes ; en déduire la concentration molaire de la solution en acide acétylsalicylique puis la quantité d'aspirine contenue dans le comprimé.

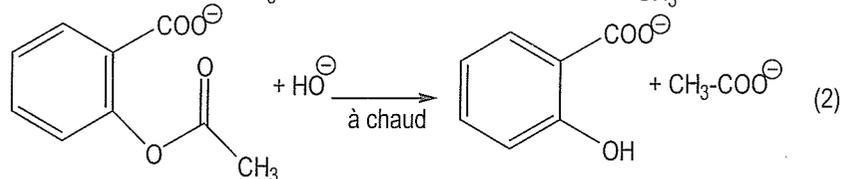
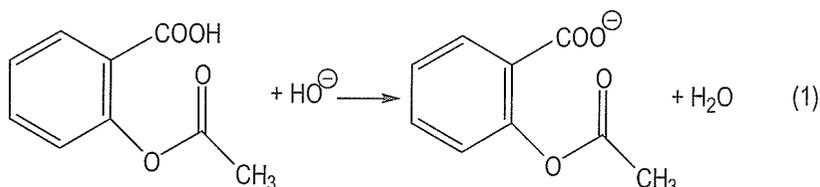
Profiter de la courbe $\text{pH} = f(V)$ pour lire le pK_a du couple $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 / \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$.

9.3. Dosage indirect d'un solution d'aspirine

• Réactions

Il s'agit d'un dosage en retour : un comprimé d'aspirine est dissous dans une quantité connue d'une solution d'hydroxyde de sodium. La fonction acide carboxylique de l'aspirine est transformée en ion carboxylate (réaction (1)).

Puis cette solution est portée à l'ébullition : la fonction ester de l'aspirine est saponifiée selon la réaction (2). Un équivalent d'aspirine consomme donc dans ce protocole deux équivalents d'ions hydroxyde. L'excès d'ions hydroxyde est ensuite dosé par une solution d'acide chlorhydrique de titre connu en présence de phénolphtaléine jusqu'au virage de la solution du rouge à l'incolore.



• Matériel et réactifs

Erlenmeyer de 100 mL et son bouchon ; fiole jaugée de 100 mL ; becher de 100 mL ; burette de 25,0 mL ; support burette ; agitateur magnétique chauffant et son barreau aimanté.

Comprimé d'aspirine ; solution de soude titrée à environ 1 mol L^{-1} ; solution d'acide chlorhydrique titrée à environ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$; solution de phénolphtaléine.

• Mode opératoire

Placer le comprimé d'aspirine broyé dans l'erenmeyer en présence de 10 mL de soude molaire. Introduire le barreau aimanté et porter doucement à l'ébullition sur l'agitateur magnétique chauffant, puis laisser refroidir. Transvaser la solution froide dans une fiole jaugée de 100,0 mL en prenant soin de rincer l'erenmeyer et de verser les eaux de lavage dans la fiole jaugée. Agiter, ajuster le niveau de la solution dans la fiole et homogénéiser.

Prélever 10,0 mL de la solution précédente que l'on verse dans le becher en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine. Verser l'acide chlorhydrique jusqu'à la décoloration de la solution ($V_{A, \text{éq}}$). En déduire la quantité d'aspirine contenue dans le comprimé.

• Calculs

Soit n la quantité d'aspirine dans le comprimé. On ajoute $0,01 \text{ mol}$ d'ions hydroxyde ; il en reste donc $0,01 - 2n = 10(0,1 \cdot 10^{-3} \cdot V_{A, \text{éq}})$; d'où la détermination de n .

Manipulation n°10

■ Dosage des amines

• Objectifs

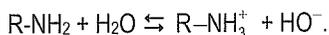
- Mettre en évidence la basicité des amines en solution aqueuse
- Doser la fonction amine par une solution titrée d'acide chlorhydrique par colorimétrie (indicateurs colorés) et par pH-métrie.

■ 10.1. Mise en évidence de la basicité des amines

• Basicité selon Brönsted

• Réaction

Une solution aqueuse d'une amine libre des ions HO^- selon la réaction équilibrée :



Toutes les amines aliphatiques et aromatiques, quelle que soit leur classe, sont des bases faibles dans l'eau.

• Action sur les indicateurs colorés

Une solution aqueuse d'éthylamine fait virer au rouge une solution de phénolphtaléine (zone de virage : incolore, $\text{pH} < 8$; rouge $\text{pH} > 10$).

Une solution aqueuse d'aniline n'est pas suffisamment basique pour une telle action.

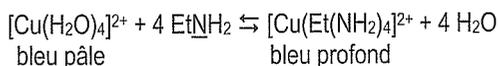
Rappelons la formule permettant de calculer rapidement le pH d'une solution de base faible de concentration C_B et de $\text{pK}_A(\text{R-NH}_3^+/\text{R-NH}_2)$ connu : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_A + \log C_B)$.

• Basicité selon Lewis

Par son doublet libre sur l'atome d'azote, une amine est un ligand pouvant former des complexes avec les ions des métaux de transition.

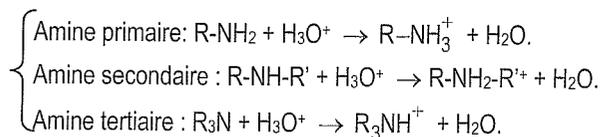
C'est ainsi que le mélange d'une solution d'éthylamine et d'une solution de sulfate de cuivre(II) donne naissance à une solution de couleur bleu profond. Il est nécessaire que l'amine soit en excès par rapport aux ions cuivre(II) sous peine de formation d'un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre(II).

• Réaction



■ 10.2. Dosage de la solution aqueuse d'une amine

• Réactions



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solutions d'amines à titrer de concentration voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'acide chlorhydrique de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'hélianthine.

• Mode opératoire

Introduire dans le becher 10 mL de la solution d'amine, ($c_B \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée) et quelques gouttes de la solution d'hélianthine.

Plonger les électrodes de verre et au calomel (ou l'électrode combinée) dans la solution.

Le pH-mètre a été standardisé à l'aide de deux solutions tampons ($\text{pH}_1 = 7,00$ et $\text{pH}_2 = 4,00$).

La burette contient la solution d'acide de titre connu.

Ajouter la solution acide mL par mL dans un premier dosage en relevant les indications du pH-mètre pour chaque volume, dépasser de quelques mL l'équivalence mise en évidence par le virage de l'indicateur du jaune au rouge.

• Exploitation des résultats expérimentaux

Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$. Déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes, observer la présence de deux points d'inflexion, l'un pour $V = \frac{1}{2} V_E$, l'autre pour $V = V_E$.

En déduire la concentration molaire en amine, puis le titre massique en g L^{-1} .

Par interpolation linéaire, déterminer le pK_a du couple ($R-NH_3^+ / R-NH_2$) en repérant la valeur du pH pour $V = \frac{1}{2} V_E$.

• Remarque

Dans le cas des amines aromatiques, dans lequel le saut de pH à l'équivalence est difficile à mettre en évidence, il vaut mieux utiliser la variation de la conductance de la solution au cours de l'addition d'acide afin de déterminer l'équivalence.

Manipulation n° 11

■ Dosages d'oxydoréduction

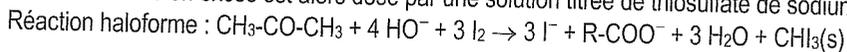
• Objectifs

- Utiliser des réactions d'oxydoréduction pour doser des groupements fonctionnels en chimie organique.
- Dosage de la propanone.
- Dosage en retour des alcools secondaires et primaires.
- Dosage de l'eau par la méthode Karl-Fischer.

■ 11.1. Dosage de la propanone

• Réactions

Il s'agit d'utiliser de manière quantitative la réaction haloforme pour doser la propanone. On ajoute une quantité connue de diiode en milieu basique. La réaction haloforme se produit. On repasse en milieu acide et le diiode en excès est alors dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.



• Matériel et réactifs

- Verrerie utile pour un dosage : becher, erlenmeyer, pipettes jaugées ; burette ; agitateur magnétique et barreau aimanté
- Solution de diiode à $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$: dissoudre 1,270 g de cristaux de diiode et 20 g d'iodure de potassium dans une fiole jaugée de 100,0 mL, agiter jusqu'à dissolution complète et compléter au trait de jauge. Solution contenant environ 0,1 mole de propanone par litre.
- Solution de soude à $2,5 \text{ mol L}^{-1}$; solution d'acide sulfurique décimolaire ; empois d'amidon ; solution décimolaire de thiosulfate de sodium.

• Mode opératoire et résultats

A 5,00 mL de la solution acétonique, on ajoute 50,0 mL de la solution de diiode et 5 mL de la solution de soude. Il y a formation du précipité d'iodoforme. On laisse reposer la solution 10 min à l'obscurité puis on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à pH acide (vérifier au moyen d'un papier pH). Puis on dose le diiode restant en excès par la solution de thiosulfate jusqu'à disparition totale du complexe amidon-diiode (bleu-violet → incolore).

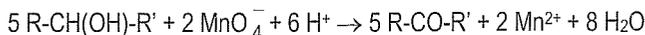
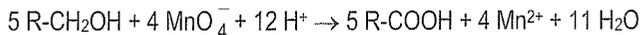
La relation entre la quantité d'acétone n contenue dans les 5,0 mL du prélèvement et le volume $V_{\text{éq}}$ de la solution de thiosulfate (en mL) utilisée dans le deuxième dosage est :

$$n = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{éq}}}{3}$$

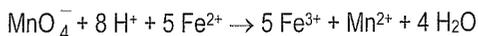
■ 11.2. Dosage d'un alcool primaire ou secondaire

• Réactions

La réaction entre un alcool et le permanganate de potassium en milieu acide est une réaction lente et totale. Elle permet de transformer totalement un alcool primaire en acide carboxylique et un alcool secondaire en cétone selon les réactions :



L'ion permanganate est utilisé en excès. Cet excès est ensuite dosé par une solution titrée d'ions fer(II) en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur coloré de fin de réaction.



• Matériel et réactifs

- Verrerie utile pour un dosage : becher, erlenmeyer, pipettes jaugées ; burette ; agitateur magnétique chauffant et barreau aimanté
- Solution de permanganate de potassium à $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$; solution contenant environ $0,1$ mole d'alcool par litre.
- Solution d'acide sulfurique à 9 mol L^{-1} ; solution décimolaire de sel de Mohr .

• Mode opératoire

Verser dans un erlenmeyer de 150 mL : $20,0 \text{ mL}$ de la solution titrée d'ion permanganate, $10,0 \text{ mL}$ de la solution alcoolique, environ décimolaire et 5 mL d'acide sulfurique concentré. Tiédir les réactifs environ 30 min à 60°C .

Puis refroidir la solution et titrer *rapidement* les ions permanganate en excès par la solution titrée d'ions fer(II). La solution passe du violet au jaune pâle.

• Résultats

Pour obtenir la disparition des ions permanganate, il a fallu verser V_{eq} (en mL) de la solution de fer(II) décimolaire.

Quantité d'ions permanganate en excès : $n_1 = \frac{1}{5} \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{eq}}$.

Quantité d'alcool présent dans les $10,0 \text{ mL}$ de prise d'essai : $n_2 = \frac{5}{4} (20 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02 - 2 \cdot 10^{-5} \cdot V_{\text{eq}})$.

Connaissant n_2 , on remonte facilement au titre initial de la solution alcoolique en connaissant la dilution effectuée.

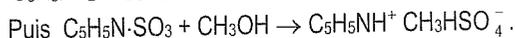
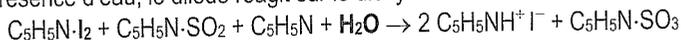
• Remarque

Cette méthode ne convient pas pour doser les alcools tertiaires qui ont une fâcheuse tendance à se déshydrater en alcène lorsqu'ils sont placés en milieu sulfurique à chaud et qui, de plus, ne sont pas oxydables dans les conditions de ce dosage.

■ 11.3. Dosage de traces d'eau dans un solvant organique : la méthode de Karl Fischer

• Réactions

Le réactif de Karl Fischer est composé de diiode, de dioxyde de soufre, de pyridine C_5H_5N et de méthanol. En présence d'eau, le diiode réagit sur le dioxyde de soufre selon la réaction :



En présence d'une grande quantité de pyridine, tous les réactifs et les produits sont sous forme de complexes (la pyridine est une base de Lewis grâce au doublet non liant de l'atome d'azote).

La première étape consomme une mole de diiode par mole d'eau.

• Matériel et réactifs

- Verrerie **sèche** pour effectuer les prélèvements : pipette, burette, becher, erlenmeyer.
- Le réactif de Fischer est un produit commercial : pour le préparer, on dissout 45 mL de dioxyde de soufre liquide et 85,0 g de diiode dans 270 mL de pyridine anhydre et 670 mL de méthanol anhydre.
- Réactif contenant de faibles quantités d'eau : solvants organiques, beurre, margarine, lait en poudre....
- Méthanol anhydre pour solubiliser éventuellement l'échantillon.

• Mode opératoire

Il suffit d'ajouter un volume connu du réactif de Karl Fischer à un volume (ou à une masse) connu(e) du réactif dans lequel on veut doser l'eau.

La détection du point équivalent se fait par colorimétrie : avant l'équivalence, les réactions consommant l'eau se produisent et la solution acquiert une couleur jaunâtre qui passe au brun à la première goutte de titrant en excès (couleur du complexe $C_5H_5N \cdot I_2$).

On peut aussi déterminer les points de fin de titrage par des méthodes électroanalytiques, comme la technique ampérométrique à deux électrodes.

• Remarque

- Le réactif de Fischer est relativement instable et il doit être étalonné avec une solution étalon d'eau dans le méthanol.
- En principe, ce réactif permet de mettre en évidence de 2 à 5 mg d'eau par mL de réactif.

Manipulation n°12

▣ Dosage d'un organomagnésien

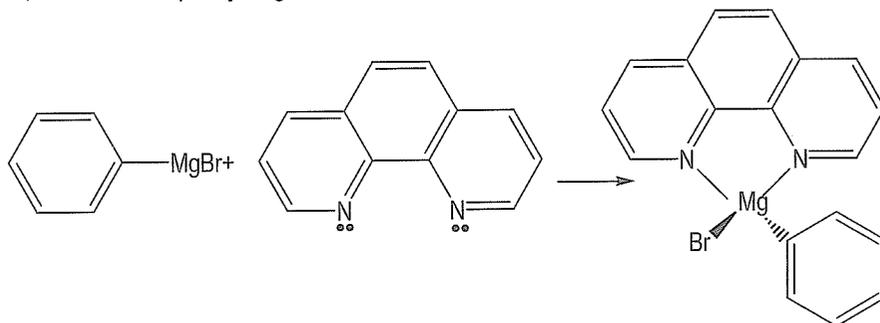
• Objectif

- Doser la solution étherée d'un organomagnésien afin de déterminer le rendement de sa réaction de préparation.

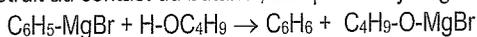
• Réactions

On dispose de la solution dans l'éther de l'organomagnésien (manipulation n°65).

Les organomagnésiens forment avec l'orthophénanthroline des complexes de transfert de charge colorés, le bromure de phénylmagnésium dans l'éther donne un complexe de couleur rose saumon.



L'organomagnésien est détruit au contact du butanol, composé à hydrogène mobile :



• Matériel et réactifs

- Verrerie pour dosage volumétrique **sèche** : pipette, becher, burette.
- Agitation magnétique et barreau aimanté.
- Solution étherée de l'organomagnésien.
- Solution à 0,100 mol L⁻¹ de butan-2-ol dans le xylène ; orthophénanthroline.

• Mode opératoire

Prélever 1,00 mL de la solution de l'organomagnésien, rajouter 10 mL d'éther anhydre et quelques cristaux d'orthophénanthroline. La solution prend une couleur rose saumon.

Ajouter à l'aide de la burette la solution de butan-2-ol dans le xylène jusqu'à décoloration de la solution. En déduire la concentration en organomagnésien dans la solution initiale.

Manipulation n°13

▣ Dosage d'un acide α -aminé

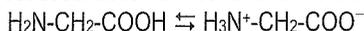
• Objectifs

- Dosage d'une solution de glycine par pH-métrie.
- Dosage de l'aspartame contenu dans les sucrettes.

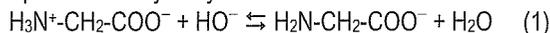
▣ 13.1. Dosage de la glycine

• Réactions

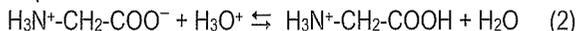
En solution aqueuse, la glycine est essentiellement sous la forme d'un zwitterion :



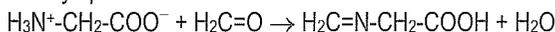
1- Dosage de la glycine par les ions hydroxyde :



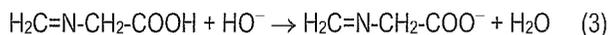
2- Dosage de la glycine par les ions oxonium :



3- En présence de méthanal, la glycine donne naissance à une imine, avec formation d'une acidité due au groupe acide carboxylique :



Dosage de l'imine:



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour un dosage : pipette, burette, becher, erlenmeyer.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- pH-mètre muni de ses deux électrodes et standardisé à pH = 4,0 et à pH = 7,0.
- Solution aqueuse de glycine environ décimolaire ; solution de soude titrée à 0,100 mol L⁻¹.
- Solution d'acide chlorhydrique titrée à 0,100 mol L⁻¹.
- Solution de méthanal à environ 30% en masse.

• Mode opératoire

On effectue un suivi potentiométrique du pH de la solution au cours de l'addition des différents réactifs titrants.

Dosage (1) : on réalise le dosage de 10,0 mL de glycine par la soude décimolaire. Compte tenu de la faible variation du pH à l'équivalence, on peut verser au moins 15 mL de soude.

Dosage (2) : on réalise le dosage de 10,0 mL de glycine par l'acide chlorhydrique décimolaire. Compte tenu de la faible variation du pH à l'équivalence, on peut verser au moins 15 mL de soude.

Dosage (3) : on réalise le dosage de 10,0 mL de glycine par la soude décimolaire, après avoir ajouté dans la solution, avant le début du titrage, 5,0 mL de la solution de méthanal.

Dosage (4) : vérifier la teneur en acide méthanoïque de la solution de méthanal ajouté en dosant 5,0 mL de la solution de méthanal par la soude décimolaire.

Il faudra naturellement enlever cette valeur au volume équivalent observé dans le dosage (3).

• Résultats obtenus

Les courbes (1) et (2) ne permettent pas de faire un dosage quantitatif de la solution de glycine.

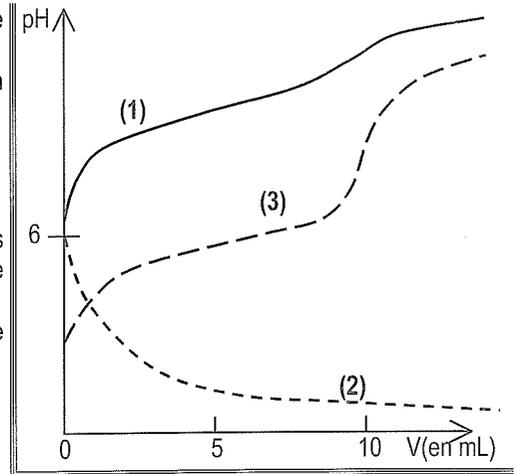
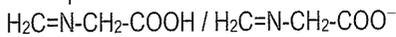
On a tout au plus accès à une détermination approximative des deux pK de la glycine :

$$pK_{A1}(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH} / \text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- \approx 2,4$$

$$pK_{A2}(\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^- / \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^- \approx 9,6.$$

La courbe (3), grâce au saut de pH un peu plus important au voisinage de l'équivalence permet le dosage de la solution de glycine par la soude.

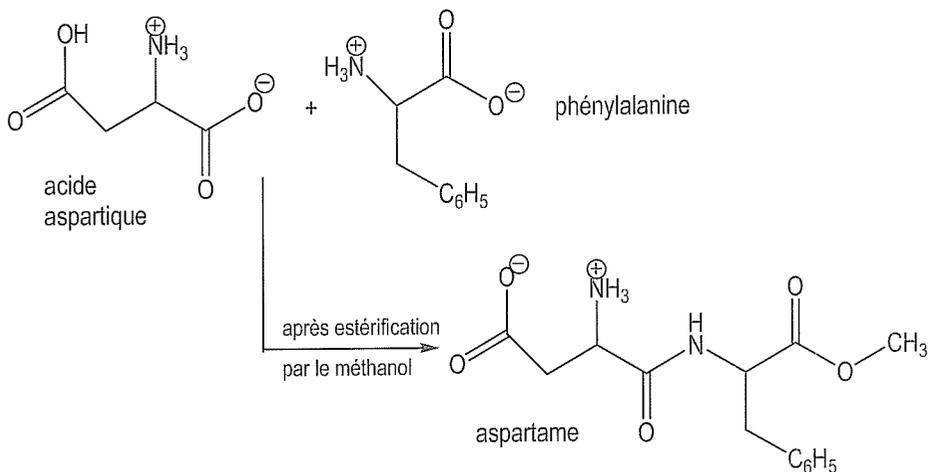
On peut utiliser cette courbe pour déterminer le pK_{A3} du couple :



■ 13.2. Dosage de l'aspartame

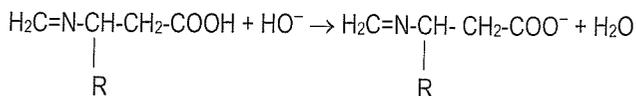
L'aspartame est l'ester méthylique de l'aspartylphénylalanine. Cet ester d'un dipeptide est un édulcorant artificiel hypocalorique.

Synthèse de l'aspartame :



• Réaction

Comme dans le cas du dosage de la glycine, on dose l'imine obtenu par action du méthanal sur l'aspartame.



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour un dosage : pipette, burette, becher, erlenmeyer.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- pH-mètre muni de ses deux électrodes et standardisé à pH = 4,0 et à pH = 7,0.
- Solution de soude titrée à 0,100 mol L⁻¹ ; solution de méthanal à environ 30% en masse.
- Distributeur de sucrettes (marque Canderel ou autre....)

• Mode opératoire et résultats

Dissoudre dans un becher 10 sucrettes de masse connue, en présence de 20 mL d'eau. Placer le becher dans un bain de glace. Verser ensuite 5,0 mL de la solution de méthanal.

Réaliser le dosage de la solution par la soude décimolaire, avec suivi pH-métrique. Soit $V_{\text{éq},1}$ le volume de soude ajoutée à l'équivalence.

Doser ensuite 5,0 mL de la solution aqueuse de méthanal par la soude décimolaire. Soit $V_{\text{éq},2}$ le volume de soude ajoutée pour atteindre l'équivalence.

La quantité d'aspartame contenu dans les 10 sucrettes est égale à $10^{-3} \cdot (V_{\text{éq},1} - V_{\text{éq},2}) \cdot 0,100$. On en déduit la masse d'aspartame par sucrette, $M(\text{aspartame}) = 294,3 \text{ g mol}^{-1}$.

Manipulation n° 14

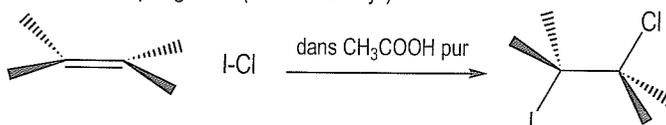
▣ Dosage des doubles liaisons C=C

• Objectifs

- Déterminer le degré d'insaturation d'une chaîne carbonée.
- En déduire son indice d'iode.

• Réactions

Les composés contenant des doubles liaisons carbone-carbone fixent lentement le diiode selon une réaction électrophile, mais la réaction est rendue rapide en utilisant le **chlorure d'iode I-Cl** en solution dans l'acide acétique glacial (réactif de Wijs).



L'excès de chlorure d'iode est ensuite traité par une solution aqueuse d'iodure de potassium ; il y a formation de diiode et d'ions chlorure : $\text{I-Cl} + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^-$.

Le diiode libéré est dosé par une solution titrée d'ions thiosulfate : $\text{I}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

• Matériel et réactifs

- 2 fioles coniques de 500 mL et leurs bouchons ; pipettes de 20,0 et 25,0 mL ; burette de 25 mL.
- Réactifs de Wijs (produit commercial) ; cyclohexane ; acide éthanoïque pur ; solution d'iodure de potassium à 100 g L^{-1} ; solution de thiosulfate de sodium à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- cyclohexène ou tout alcène ou diène ; une huile insaturée (huile de ricin, huile d'olive).

• Mode opératoire et résultats

On réalise en parallèle deux expériences dans deux fioles coniques sèches.

- Fiole 1 : une masse m d'échantillon ; 10 mL de cyclohexane et 10 mL d'acide éthanoïque pur ; 25,0 mL de réactif de Wijs.
- Fiole 2 : On réalise un essai à blanc ; 10 mL de cyclohexane et 10 mL d'acide éthanoïque pur ; 25,0 mL de réactif de Wijs.

Les fioles sont bouchées, agitées puis placées dans l'obscurité pendant 1 heure. Au bout d'une heure, on ajoute dans chaque fiole 20,0 mL de la solution de KI et 100 mL d'eau.

On dose le diiode libéré par la solution titrée d'ions thiosulfate. Soient $V_{\text{éq},1}$ et $V_{\text{éq},2}$ les volumes de thiosulfate ajoutés dans les fioles 1 et 2.

La quantité (en mol) de double liaison dans l'échantillon est égale à $n = 5 \cdot 10^{-5} \cdot (V_{\text{éq},2} - V_{\text{éq},1})$.

L'indice d'iode est la masse d'iode (en g) absorbée par 100 g d'échantillon par réaction d'addition.

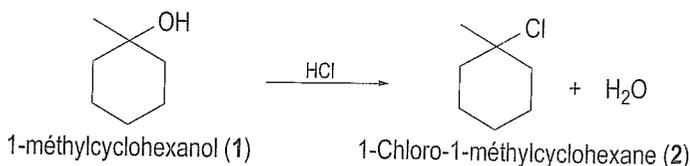
Manipulation n°15

▣ Réaction du méthylcyclohexanol avec l'acide chlorhydrique

• Objectifs

- Illustrer une réaction de substitution nucléophile de type 1.
- Montrer la réactivité des alcools tertiaires en présence d'halogénoacide.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL)	Ampoule à décanter	Claisen	I.R.
Ampoule de coulée	Entonnoir en verre	Séparateur 3 branches	Réfractométrie
Réfrigérant ascendant	Erlen	3 ballons 10 mL	
Bain réfrigérant	Bécher	Thermomètre	
Plaque magnétique	Ballon monocol	Torion	
Barreau aimanté	Evaporateur rotatif	Trompe à eau	
Elévateur	Trompe à eau		

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)	n _D
(1)	114,19	5 mL	40,26	155,7 ²⁵	0,9194	25	
(2)	132,64			53-55 ⁴⁰	0,9684		1,4582
HCl ≈ 11,6 mol L ⁻¹		20 mL	232				

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on place 5 mL de 1-méthylcyclohexanol. Tout en agitant, on ajoute goutte à goutte 20 mL d'acide chlorhydrique concentré. Attention la réaction est exothermique. En fin d'addition le mélange réactionnel est versé dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est éliminée. La phase organique est lavée successivement à l'aide de 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl, par 10 mL d'une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium, puis par deux fois 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Le produit organique obtenu est ensuite séché sur 0,5 à 1 g de chlorure de calcium anhydre. Après évaporation du solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif, peser et établir le rendement de la réaction.

• Remarque

La solution saturée en NaCl permet d'effectuer un relargage.

• Purification

Distillation éventuelle.

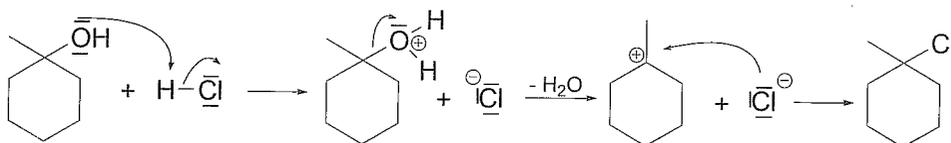
• Caractérisation

- IR : Faire le spectre en film. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

• Sécurité

Le 1-méthylcyclohexanol est un liquide nocif, irritant par inhalation, ingestion et par contact avec la peau.

L'acide chlorhydrique peut provoquer de graves brûlures, il est irritant pour les voies respiratoires. Ces deux composés doivent être manipulés sous la hotte et, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel (du type S_N 1)

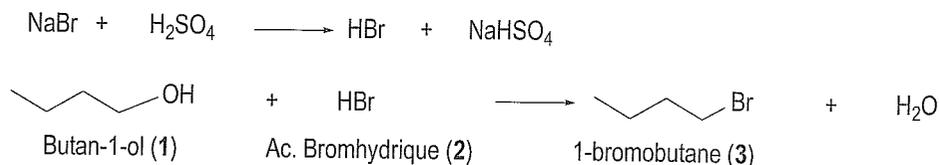
Manipulation n° 16

☐ Réaction de substitution nucléophile de type 2

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des alcools
- Montrer que les alcools primaires peuvent être transformés en halogénures
- Mécanisme de substitution nucléophile de type 2.

• Réactions



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL)	Claisen	Claisen	Appareil Infra-Rouge Réfractomètre
Ampoule de coulée	Allonge de distillation	Séparateur 3 branches	
Réfrigérant ascendant	1 ballon	3 ballons	
Bain-marie	Thermomètre	Thermomètre	
Plaque magnétique chauffante	Torion	Torion	
Barreau aimanté	Chauffe ballon	Chauffe ballon	
Elévateur	Elévateur	Elévateur	
Bains réfrigérants	Entonnoir en verre		
	Ampoule à décanter		
	Bécher		
	Erlen		

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰
(1)	74	7,6 mL	43,1	177,2	0,8098	1,3993
(2)			100			
(3)	137			101,6	1,2758	1,4401
NaBr	102,9	10,3 g	100			
NaHCO ₃ sat.		8 mL				
H ₂ SO ₄ conc.		9 + 8 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée sont placés 10,3 g de bromure de sodium, 12 mL d'eau et 7,6 mL de butan-1-ol. Ce mélange est refroidi, tout en agitant, avec un bain d'eau glacée. Ajouter, goutte à goutte, 9 mL d'acide sulfurique. Lorsque l'addition est terminée, chauffer à reflux le mélange réactionnel ainsi obtenu pendant 40 minutes environ. Après refroidissement à l'aide d'un bain d'eau froide, transférer le contenu du ballon dans un claisen.

Le contenu se présente sous la forme de deux phases (une phase organique, l'autre aqueuse). Distiller jusqu'à ce que la température atteigne 110-115°C. Transférer le distillat dans une ampoule à décanter, rajouter 15 mL d'eau. Récupérer la phase inférieure contenant l'halogénure et la laver successivement par 8 mL d'acide sulfurique concentré, 8 mL d'eau et 8 mL d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium. Le bromure est séché à l'aide de chlorure de calcium anhydre ou sur sulfate de sodium ou de magnésium jusqu'à l'obtention d'un liquide parfaitement limpide. Filtrer, peser établir le rendement brut.

• Purification

- Distillation fractionnée éventuelle.

• Caractérisation

- Point d'ébullition.
- Indice de réfraction
- IR sur film. Comparer le spectre obtenu avec celui du composé de départ.

• Remarques

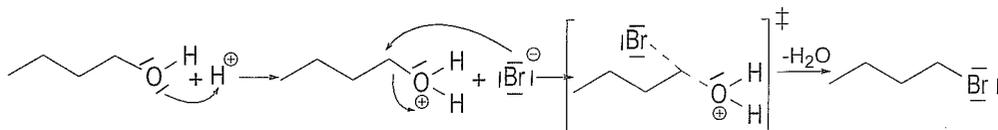
L'acide sulfurique ajouté lors de la décantation permet d'éliminer le butène formé (addition électrophile de l'acide sur la double liaison avec formation d'un composé soluble dans l'eau). La décantation doit être faite avec soin afin d'utiliser le moins de desséchant possible et d'obtenir le meilleur rendement brut, après distillation fractionnée.

• Sécurité

Le butan-1-ol est un liquide inflammable, nocif par ingestion, irritant des voies respiratoires et de la peau. Il peut entraîner des lésions oculaires graves, éviter le contact avec la peau et les yeux.

Le 1-bromobutane est un liquide inflammable, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. Les solutions d'acide sulfurique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. Travailler sous la hotte ventilée, en utilisant des gants.

• Mécanisme réactionnel



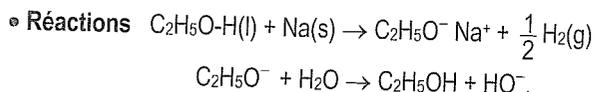
Manipulation n° 17

■ Acidité de l'hydrogène du groupe hydroxyle des alcools

• Objectifs

- Illustrer la réactivité de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle.
- Montrer les propriétés basiques (selon Brønsted) de l'alcoolate obtenu.

■ 17.1. Action du sodium métallique sur l'éthanol anhydre



• Matériel et réactifs

- Tube à essai muni d'un dispositif pour recueillir un gaz sur la cuve à eau ; couteau ; pince.
- Sodium métallique ; éthanol absolu.

• Mode opératoire

Le sodium est conservé sous huile de paraffine. En prélever un petit morceau (taille d'un demi ongle du petit doigt), le découper sur une feuille de papier filtre avec une pince et un couteau.

Jeter ce morceau de sodium brillant dans le tube à essais contenant 3 mL d'éthanol absolu, fermer le dispositif et recueillir le gaz qui se dégage sur la cuve à eau.

Une fois le sodium entièrement consommé, enflammer le contenu du tube à gaz.

Prélever 1 mL de la solution du tube à essais et la verser dans un verre contenant une solution aqueuse de phénolphthaléine : constater le changement de couleur de la solution.

• Remarque

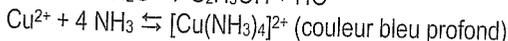
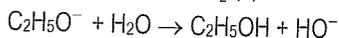
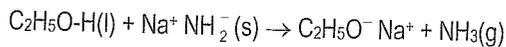
-Utiliser une faible quantité de sodium. Tout ce qui est en contact avec le sodium est trempé ensuite dans de l'éthanol à 95%.

- On peut aussi utiliser du lithium métallique, d'usage encore plus délicat.

- On obtient le même genre de phénomène en utilisant le tétrahydruroaluminat de lithium $\text{LiAlH}_4(\text{s})$.

■ 17.2. Action de l'amidure de sodium sur l'éthanol anhydre

• Réactions



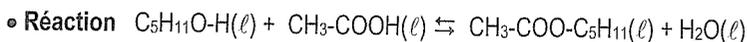
• Matériel et réactifs

- Tube à essai muni d'un tube à boules contenant une solution diluée de sulfate de cuivre ;
- Amidure de sodium ; éthanol absolu.

• Mode opératoire

Dans le tube à essais muni du tube à boules, introduire 3 mL d'éthanol absolu et une pointe de spatule d'amidure de sodium. Refermer le tube. Constaté le changement de couleur du liquide contenu dans les boules.

Lorsque le dégagement gazeux est terminé, prélever 1 mL de la solution du tube à essais et la verser dans un verre contenant une solution de phénolphaléine : constater le changement de couleur de la solution.

■ 17.3. Réaction d'estérification**• Matériel et réactifs**

- Tube à essai ; bain-marie à 80°C ; verre à pied.
- Acide éthanoïque pur ; pentan-1-ol ; solution saturée en NaCl ; acide sulfurique concentré.

• Mode opératoire

Dans un tube à essai, verser 1 mL d'acide éthanoïque pur, 1 mL de pentan-1-ol, 0,5 mL d'acide sulfurique concentré. Placer le tube 20 min au bain-marie à 80°C.

Verser le contenu du tube dans 100 mL d'une solution saturée en NaCl. Observer la formation d'une couche supérieure huileuse : il s'agit de l'éthanoate de pentyle d'odeur caractéristique.

• Remarque

Le mécanisme réactionnel montre que la molécule d'eau est formée à partir du -OH de l'acide et du -H de l'alcool (voir le mécanisme réactionnel dans la manipulation 19).

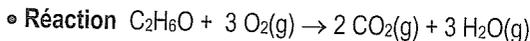
Manipulation n°18

▣ Réactions d'oxydation des alcools

• Objectifs

- Montrer la combustion complète de l'éthanol.
- Montrer l'oxydation catalytique de l'éthanol.

■ 18.1. Combustion complète de l'éthanol

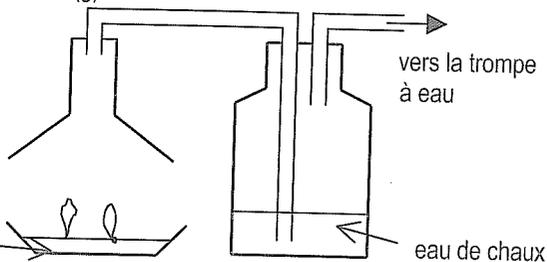


• Matériel et réactif

- Voir le montage ci-contre.

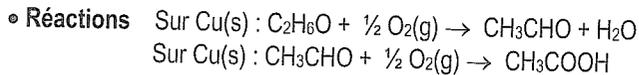
• Mode opératoire

Enflammer l'éthanol liquide.



L'eau de chaux se trouble, mettant en évidence le dégagement de dioxyde de carbone.

■ 18.2. Combustion catalytique de l'éthanol : expérience de la lampe sans flamme



• Matériel et réactifs

- Un tortillon de cuivre réalisé avec un fil de diamètre au moins égal à 1 mm.
- Utiliser le dispositif expérimental suivant : un gros ballon posé sur une plaque chauffante dispose à son extrémité supérieure de deux sorties, la première joue le rôle de cheminée, on y place le tortillon descendant dont la sortie est couplée avec une fiole à vide elle-même reliée à la trompe à eau
- Ethanol pur liquide
- Papier pH ou quelques gouttes de bleu de bromothymol initialement bleu
- 2,4-dinitrophénylhydrazine.

• Mode opératoire

Introduire dans le ballon 50 mL d'éthanol. Monter le dispositif de condensation et d'aspiration des vapeurs. Commencer le chauffage de l'éthanol. Lorsque les premières bulles de vapeur apparaissent, chauffer au rouge dans la flamme d'un bec Bunsen le tortillon de cuivre, l'introduire encore rouge dans la cheminée.

On constate que le cuivre reste rouge.

Laisser la transformation s'effectuer quelques minutes pour obtenir quelques mL de condensat.

• Caractérisation des produits

Prenons 1 mL du condensat et ajoutons quelques gouttes de 2,4-DNPH : on observe la formation d'un précipité jaune de la 2,4-diphénylhydrazone de l'éthanal.

Versons 1 mL du condensat dans 2 mL de la solution de bleu de bromothymol initialement bleue.

La solution vire au jaune : ceci met en évidence la présence d'acide éthanoïque dans le condensat.

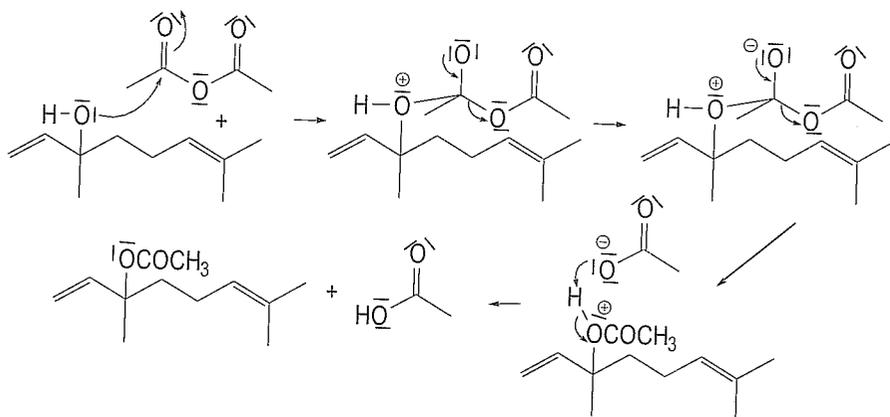
• Remarque

- Il s'agit d'une réaction catalysée : phénomène de catalyse hétérogène.

- Cette réaction peut être réalisée avec un alcool secondaire, dans ce cas on obtient une cétone comme produit d'oxydation.

• Mécanisme réactionnel

Il s'agit d'un mécanisme classique faisant intervenir deux étapes : une étape d'addition due à l'attaque nucléophile de l'oxygène de l'alcool sur le carbone électrophile du groupement C=O de la fonction anhydride d'acide, suivie de l'étape d'élimination d'un ion éthanoate, transformé en acide éthanoïque par transfert très rapide d'un proton provenant de l'ion oxonium intermédiaire.



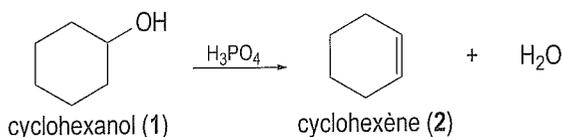
Manipulation n°20

☐ Déshydratation du cyclohexanol

• Objectifs

- Montrer la réactivité des alcools.
- Illustrer les réactions d'éliminations.
- Illustrer un mécanisme d'élimination E₁ (élimination monomoléculaire).

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Claisen (50 mL) ou Ballon monocol (50 mL) Vigreux Tête de distillation Thermomètre Torion Réfrigérant ascendant Allonge coudée Récepteur Chauffe-ballon Bain réfrigérant Entonnoir en verre Pierres ponce Elévateur	Entonnoir en verre Ampoule à décanter Erlen Bécher	Claisen (50 mL) ou Ballon monocol (50 mL) Vigreux Tête de distillation Thermomètre Torion Réfrigérant ascendant Allonge coudée Récepteur Chauffe-ballon Bain réfrigérant Entonnoir en verre Pierres ponce Elévateur	I.R. Point d'ébullition Réfractomètre

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	n _D ²⁰
(1)	100,16	10,5 mL	10	161	0,96	1,4635
H ₃ PO ₄ (85%)	98	2,5 mL	4,28	158	1,68	
(2)	82,15			83	0,8102	1,4465

• Mode opératoire

Placer dans le ballon du claisen ou du montage de distillation 10,5 mL de cyclohexanol et 2,5 mL d'acide phosphorique à 85%. Chauffer lentement ; les vapeurs du distillat ne doivent pas dépasser les 100°C. Refroidir le distillat à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée.

Distiller jusqu'à ce qu'il reste environ 2 à 3 mL dans le ballon. Saturer la phase aqueuse du distillat en chlorure de sodium (environ 250 mg) puis ajouter une solution de carbonate de sodium à 10% afin de rendre la solution basique. Transférer le mélange dans une ampoule à décanter. Transférer la phase organique dans un erlenmeyer puis ajouter 1 g de chlorure de calcium anhydre. Filtrer, peser et déterminer le rendement.

• Purification

Distillation éventuelle

• Caractérisation

- IR sur film. Comparer avec le spectre IR du produit de départ.
- Point d'ébullition.
- Indice de réfraction.

• Remarques

Pour que la réaction soit complète, il est nécessaire de bien contrôler la température de la distillation qui ne doit pas excéder 100°C. Le carbonate de sodium permet de neutraliser l'acide phosphorique qui a pu être entraîné avec le produit.

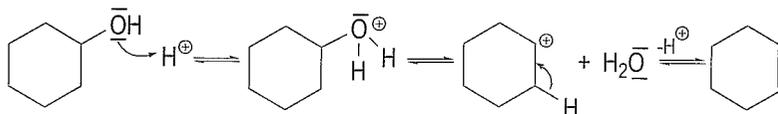
• Sécurité

Le cyclohexanol et le cyclohexène sont des liquides inflammables, nocifs par inhalation, ingestion et par contact avec la peau et les yeux.

L'acide phosphorique est un liquide corrosif, il peut provoquer des brûlures. Le carbonate de sodium est irritant pour les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires.

Le chlorure de calcium est irritant pour les yeux, les muqueuses et la peau. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment à l'eau.

• Mécanisme réactionnel



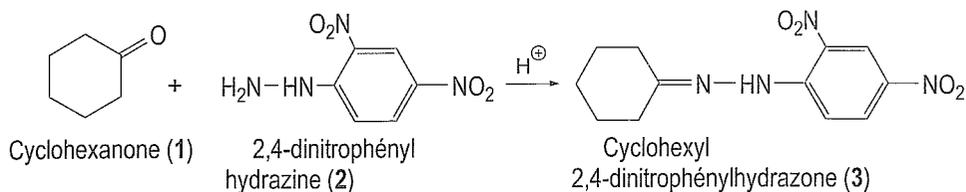
Manipulation n°21

▣ Préparation de l'hydrazone de la cyclohexanone

• Objectifs

- Caractériser la liaison C=O des aldéhydes et des cétones.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Réaction avec la DNPH : caractéristique des aldéhydes et des cétones.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain réfrigérant Plaque magnétique Barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ²⁰	T _f (°C)
(1)	98	0,5 mL	5,1	156	0,9978	- 16,4
(2)	198	1 g	5			194
(3)	278					162
H ₂ SO ₄ conc.		30 mL				
EtOH	46,07	26 mL		78,5	0,7893	

• Mode opératoire

Préparation du réactif :

Dans le ballon réactionnel sont placés, dans l'ordre suivant, 1 g de 2,4-dinitrophénylhydrazine, 30 mL d'acide sulfurique concentré, 8 mL d'eau puis 26 mL d'éthanol. Ce mélange est agité vigoureusement jusqu'à dissolution.

Réaction de caractérisation :

Dans un ballon bicol, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, est placée la solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine. Tout en agitant vigoureusement, 0,5 mL de cyclohexanone est ajouté goutte à goutte. Un précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone se forme peu à peu. Laisser 5 minutes puis refroidir le mélange réactionnel à l'aide d'un bain d'eau glacée. Filtrer le solide sur büchner ou sur verre fritté puis le rincer trois fois avec 5 mL d'eau très froide. Le solide est séché. Peser et déterminer le rendement.

• Mode opératoire

Recristallisation éventuelle avec de l'eau.

• Caractérisation

Point de fusion.

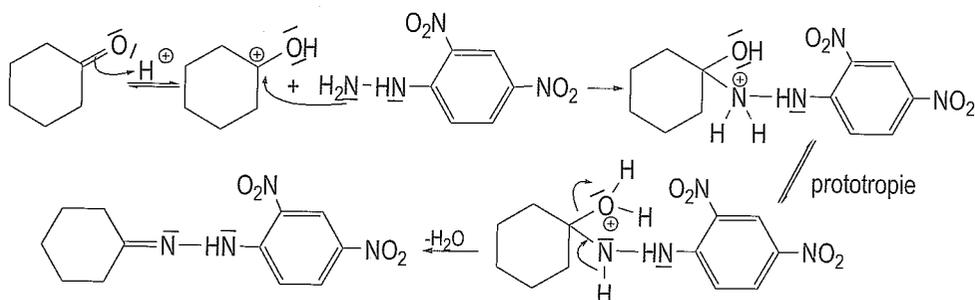
• Remarque

Les hydrazones sont des composés qui ont été longtemps utilisés afin de caractériser, par leur point de fusion, des aldéhydes et des cétones.

• Sécurité

La cyclohexanone est un liquide inflammable, nocif par inhalation. L'acide sulfurique est corrosif, il peut provoquer de graves brûlures. La 2,4-DNPH et ses dérivés sont des solides nocifs par contact avec la peau. En cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau. L'éthanol est inflammable, il doit être manipulé à l'écart de toute source de chaleur.

• Mécanisme réactionnel



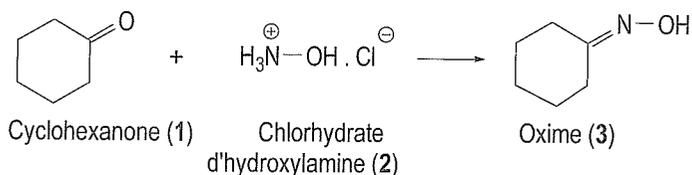
Manipulation n°22

☐ Synthèse de l'oxime de la cyclohexanone

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des cétones (électrophilie du C de C=O).
- Réaction caractéristique des aldéhydes et des cétones.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain-marie Plaque magnétique chauffante Barreau aimanté Élévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Élévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	98,14	2,5 mL	24,1	156,6	0,9478	-16,4
(2)	69,5	2,5 g	28			
(3)	113,16			206-210		90
AcONa	82	4 g	48			

• Mode opératoire

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, sont placés 2,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 4 g d'acétate de sodium et 10 mL d'eau.

Agiter le mélange ainsi obtenu jusqu'à dissolution. La solution est ensuite chauffée à 40°C à l'aide d'un bain marie puis, tout en agitant vigoureusement, 2,5 mL de cyclohexanone sont ajoutés goutte à goutte. Un précipité d'oxime (**3**) se forme peu à peu. Laisser 5 minutes puis refroidir le mélange réactionnel à l'aide d'un bain d'eau puis d'un bain d'eau glacée.

Filtrer le solide sur Büchner ou verre fritté puis le rincer trois fois avec 5 mL d'eau glacée. Le solide est séché.

Peser et déterminer le rendement.

• Remarque

L'acétate de sodium sert à déprotoner le chlorhydrate d'hydroxylamine et à effectuer la déshydratation.

• Purification

Recristallisation avec de l'éthanol absolu.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

• Sécurité

La cyclohexanone est un liquide inflammable, nocif par inhalation.

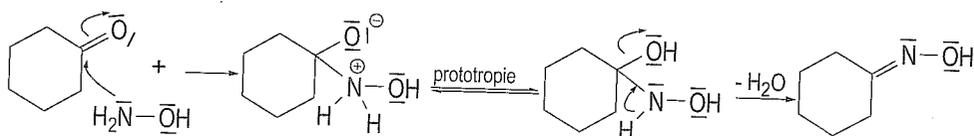
Le chlorhydrate d'hydroxylamine peut provoquer des brûlures. C'est un solide qui, sous l'action de la chaleur peut présenter un danger d'explosion; de plus il est nocif par ingestion, contact avec la peau et par inhalation.

L'acétate de sodium peut provoquer des brûlures.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

• Mécanisme réactionnel



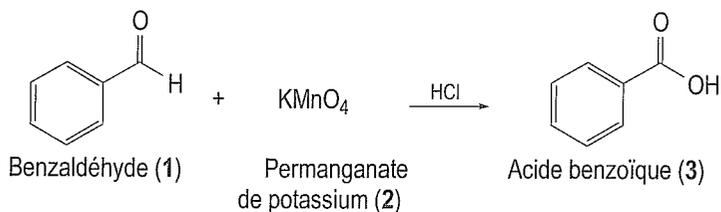
Manipulation n°23

▣ Oxydation d'un aldéhyde : synthèse de l'acide benzoïque

• Objectifs

- Montrer que les aldéhydes peuvent s'oxyder en acide.
- Oxydation en milieu acide

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau Chauffe entonnoir Entonnoir en verre Erlen	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Büchi

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d	T _f (°C)
(1)	106	2 mL	20	178		-55,6
HCl 2M		13 mL	26			
(2) (0,25M)	158,04	31,5 mL	7,88			
(3)	122,12					122,4 (100 sub)

• Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée sont placés 2 mL de benzaldéhyde et 13 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol L⁻¹. Le mélange réactionnel est

porté à reflux et 31,5 mL d'une solution de permanganate de potassium à $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ sont ajoutés, goutte à goutte.

Une fois l'addition terminée, le reflux est maintenu pendant 10 minutes.

Si tout le permanganate n'a pas réagi, une coloration rose du liquide persiste, ajouter alors 5 mL d'une solution aqueuse saturée en hydrogénosulfite de sodium. Si un dépôt marron s'est formé lors de la réaction, faire une filtration chaude. Le filtrat est ensuite refroidi sous un courant d'eau puis à l'aide d'un bain d'eau glacée.

Le précipité d'acide benzoïque ainsi obtenu est filtré sur büchner ou verre fritté. Il est rincé plusieurs fois avec une petite quantité d'eau jusqu'à obtenir la neutralité du filtrat. Le solide est séché.

Peser et déterminer le rendement.

• Purification

- Recristallisation avec de l'eau.
- Sublimation.

• Caractérisation

- Prendre un point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thièler ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire).
- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.
- CCM

• Remarques

Si tout le permanganate de potassium n'a pas réagi (vérifier en déposant une goutte de solution sur du papier filtre, tache rose), rajouter quelques cristaux d'hydrogénosulfite de sodium. On peut aussi ajouter un peu d'éthanol qui s'oxydera.

• Sécurité

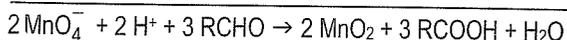
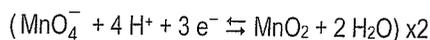
Le benzaldéhyde est nocif en cas d'ingestion.

L'acide chlorhydrique comme le permanganate de potassium peuvent provoquer des brûlures; ils sont nocifs par contact avec la peau et en cas d'ingestion. Le permanganate de potassium favorise l'inflammation des matériaux combustibles. De plus, l'acide chlorhydrique est nocif par inhalation.

Pour ces composés, en cas de contact avec la peau, les yeux, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

L'acide benzoïque formé peut entraîner des sensibilisations par contact ou inhalation. C'est de plus un irritant des voies respiratoires, des yeux et de la peau.

• Equation d'oxydoréduction



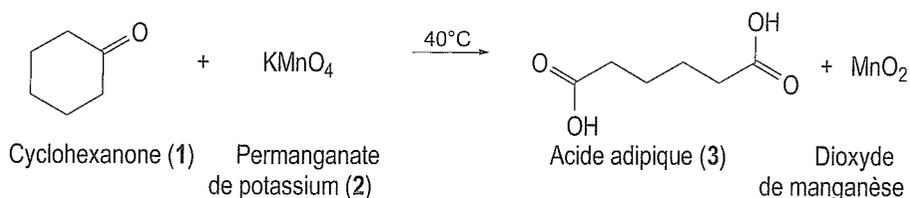
Manipulation n°24

▣ Oxydation d'une cétone en diacide

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des cétones.
- Oxydation d'une cétone avec coupure de liaison carbone-carbone.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre	Büchner ou fritté	Ballon monocol (100 mL)	I.R.
Entonnoir en verre	Fiole à vide	Réfrigérant ascendant	Banc Kofler
Ballon tricol (100 mL)	Joint d'étanchéité	Chauffe ballon	
Ampoule de coulée	Trompe à eau	Élévateur	
Réfrigérant ascendant		Pierres ponce	
Thermomètre		Büchner ou fritté	
Torion		Fiole à vide	
Bain-marie		Joint d'étanchéité	
Plaque magnétique chauffante		Trompe à eau	
Barreau aimanté			
Élévateur			

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _i (°C)
(1)	98,14	1 mL	9,66	156,6	0,9478	-16,4
(2)	158,03	3,2 g	20,21			
(3)	146,14					153
NaOH à 10%	40	1 mL				
Na ₂ S ₂ O ₅	190,10					
HCl (conc.)		x + 0,5 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre on verse 1 mL de cyclohexanone. Pendant une dizaine de minutes, on ajoute goutte à goutte tout en agitant, 3,2 g de permanganate dissous dans 15 mL d'eau, puis, pendant cinq minutes, 1 mL de soude à 10% ; la température du milieu réactionnel étant maintenue entre 45 et 55°C lors de ces additions.

Lorsque la température s'est bien stabilisée, le mélange est chauffé pendant 25 minutes à l'aide d'un bain-marie bouillant, puis on laisse refroidir à température ambiante. Si tout le permanganate n'a pas réagi, une coloration rose du liquide du milieu réactionnel persiste (éventuellement vérifier sa présence à l'aide de papier iodo-amidonné), ajouter alors 5 mL d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénosulfite de sodium.

Le mélange réactionnel est filtré sur Büchner afin d'éliminer le dioxyde de manganèse qui s'est formé. Rincer le gâteau avec de l'eau bouillante (le filtrat doit être limpide, sinon recommencer la filtration).

Concentrer le filtrat aux alentours d'une dizaine de mL.

On ajoute, à ce résidu, à la pipette pasteur, de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à obtenir un pH compris entre 1 et 2 puis on ajoute encore 0,5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Un solide blanc d'acide adipique se forme. Filtrer ce solide sur büchner puis le rincer trois fois avec 5 mL d'eau glacée. Le solide est séché.

Peser et déterminer le rendement.

• Remarque

L'addition des réactifs doit être suffisamment lente afin de ne pas dépasser les 55°C, ce qui permet de ne pas provoquer « l'emballement » de la réaction.

L'hydrogénosulfite de sodium à 10% est formé en solubilisant du métabisulfite de sodium dans de l'eau. Il s'agit d'une solution saturée. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$).

• Purification

Recristallisation éventuelle avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

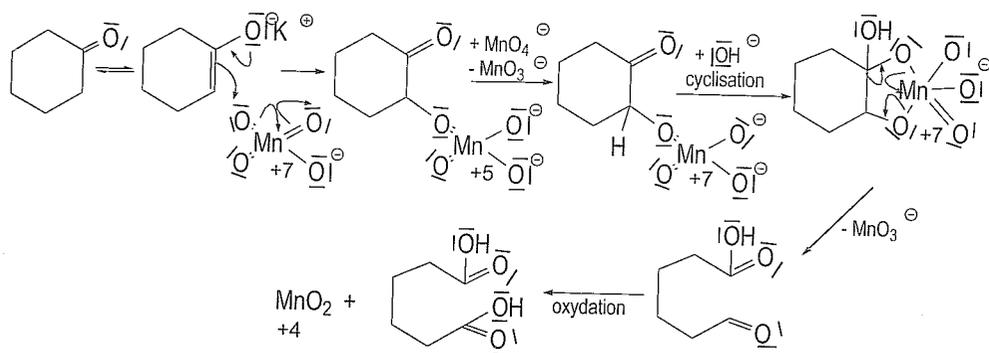
• Sécurité

La cyclohexanone est un liquide inflammable, nocif par inhalation.

Le permanganate de potassium est un oxydant puissant, irritant et toxique. C'est un solide qui peut s'enflammer spontanément au contact de certains polyols. Ses solutions aqueuses concentrées peuvent provoquer des brûlures.

Les solutions concentrées en acide chlorhydrique sont irritantes pour les voies respiratoires. La soude est corrosive et peut provoquer de graves brûlures. Pour chacun d'eux, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



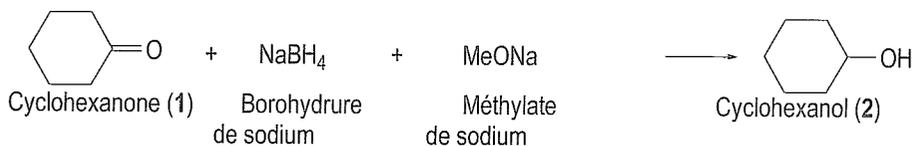
Manipulation n°25

▣ Réduction de la fonction carbonyle

• Objectifs

- Illustrer les réactions de réduction des cétones
- Mécanisme d'addition nucléophile.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL) Réfrigérant ascendant Ampoule de coulée Bain-marie Plaque magnétique chauffante Élévateur Barreau aimanté Bain réfrigérant Erlen	Ampoule à décanter Erlens Béchers Bain réfrigérant Ballon monocol Évaporateur rotatif Trompe à eau	Claisen Séparateur 3 branches 3 ballons 10 mL Thermomètre Torion Trompe à eau	Point d'ébullition Indice de réfraction I.R.

Composé	M	Quantité	mmol	Téb (°C)	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰
(1)	98,15	5 mL	48,5	155-6	0,9478	1,4507
(2)	100,16			160-1	0,9600	1,465
MeOH	32,04	12 mL		65	0,79	1,3288
MeONa	54,02	400 mg		93		
NaBH ₄	37,82	800 mg				
HCl 1 mol L ⁻¹		10 mL				
CH ₂ Cl ₂	84,93	3 x 10 mL		39-40	1,32	
Et ₂ O	74,12	3 x 10 mL		34,5	0,7138	1,3526

• Mode opératoire

Préparation de la solution réductrice :

Placer, dans un erlen 400 mg de méthylate de sodium anhydre et 20 mL de méthanol absolu. A cette solution, on ajoute 800 mg de borohydrure de sodium. Boucher l'erlen et agiter le mélange jusqu'à totale dissolution (1 mL de cette solution contient 20 mg de méthylate de sodium et 40 mg de borohydrure de sodium).

Opération de réduction :

Verser 5 mL de cyclohexanone et 10 mL de méthanol dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée. Tout en agitant, ajouter, goutte à goutte, 15 mL de la solution réductrice précédemment préparée.

En fin d'addition, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 15 minutes, tout en agitant. Après refroidissement à 0°C, on ajoute, goutte à goutte 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire, au mélange. Celui-ci est transféré dans une ampoule à décanter puis la phase aqueuse est extraite par trois fois 10 mL de dichlorométhane.

Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium ou de magnésium. Le desséchant est rincé par du dichlorométhane.

Le cyclohexanol est isolé par évaporation du méthanol à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Peser et déterminer le rendement brut de la réaction.

• Purification

Purification éventuelle par distillation fractionnée.

• Caractérisation

- Point d'ébullition
- Indice de réfraction
- IR sur film. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

• Remarques

Pour évaluer la réactivité de la solution réductrice, ajouter une à deux gouttes de cette solution fraîchement préparée à 0,2 mL d'acide chlorhydrique concentré. Le test est positif si des bulles gazeuses d'hydrogène se dégagent.

Le dichlorométhane peut être remplacé par de l'éther.

• Sécurité

La cyclohexanone, le cyclohexanol et le méthanol sont des liquides inflammables, nocifs par inhalation, ingestion et par contact avec la peau et les yeux. En particulier, le méthanol doit être conservé à l'abri de toute source d'ignition.

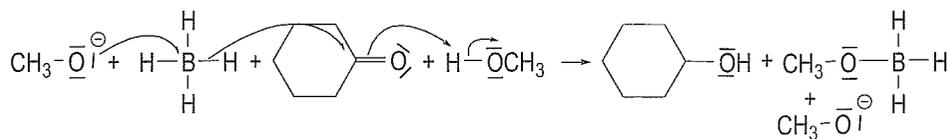
Le borohydrure de sodium est nocif par inhalation, ingestion et contact avec la peau ; il provoque des brûlures et peut présenter des effets irréversibles.

Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le carbonate de sodium sont irritants pour la peau et les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires. Pour ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment à l'eau.

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui agit sur les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte.

L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques.

• Mécanisme réactionnel



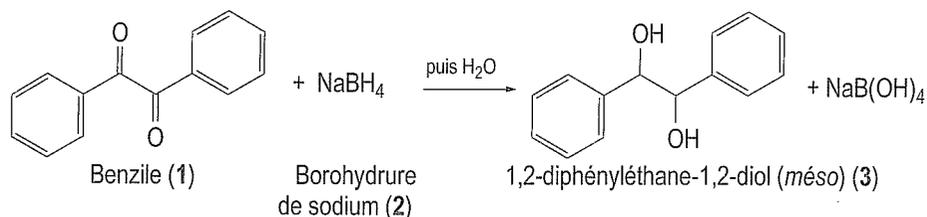
Manipulation n°26

☐ Réduction d'une cétone

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des cétones (électrophilie du C de C=O).
- Réduction d'une cétone.
- Mécanisme d'addition nucléophile.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre	Büchner ou fritté	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Entonnoir en verre	Fiole à vide	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Ballon bicol (100 mL)	Joint d'étanchéité	Chauffe ballon	I.R.
Ampoule de coulée	Trompe à eau	Elévateur	Banc Kofler
Réfrigérant ascendant		Pierres ponce	
Bain-marie		Büchner ou fritté	
Plaque magnétique chauffante		Fiole à vide	
Barreau aimanté		Joint d'étanchéité	
Elévateur		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	210,23	2 g	9,51	346		95-6
(2)	37,83	0,4 g	10,57			400 déc.
(3)	214,26					139-40
EtOH	46,07	20 mL		78,5	0,7893	

• Mode opératoire

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, on place 2 g de benzile et 20 mL d'éthanol. Afin de dissoudre entièrement le solide, ce mélange est chauffé au bain-marie, tout en agitant. Lorsque la dissolution est achevée, laisser refroidir. Quand la précipitation débute, ajouter, par le haut du réfrigérant, 0,4 g de borohydrure de sodium. Le mélange réactionnel est agité 10 minutes à température ambiante. Il prend alors une teinte blanc cassé. 20 mL d'eau sont ensuite ajoutés puis le mélange est porté à reflux pendant 5 minutes. Filtrer rapidement si nécessaire la solution encore chaude à l'aide d'un entonnoir muni d'un coton de laine de verre. 40 mL d'eau sont ensuite ajoutés au filtrat ou à la solution obtenue avant la filtration éventuelle. Un précipité blanc de 1,2-diphényléthane-1,2-diol apparaît peu à peu. Il est filtré sur büchner ou sur verre fritté, puis lavé avec 2 fois 5 mL d'eau glacée. Après séchage, peser et déterminer le rendement brut de la réaction.

• Purification

Recristallisation éventuelle dans l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

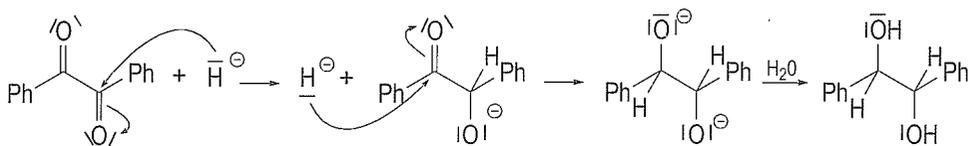
- CCM : éluant Et₂O/éther de pétrole ou alcane (10/90).

• Sécurité

Le borohydrure de sodium est très caustique par contact. Il peut réagir violemment avec des solutions aqueuses acides, même faiblement acides.

Le benzile et le diphényléthanediol sont des solides irritants pour la peau et les yeux. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver rapidement et abondamment avec de l'eau. L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

• Mécanisme simplifié



Les ions hydrure sont fournis par le borohydrure de sodium.

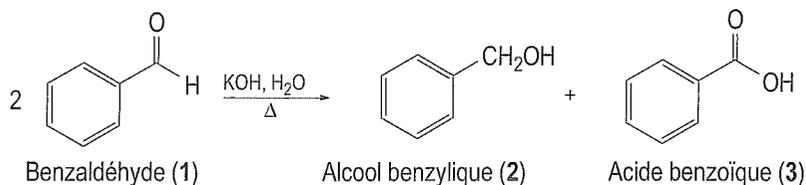
Manipulation n°27

☐ Réaction de dismutation des aldéhydes non énoles

• Objectifs

- Montrer que les aldéhydes non énoles peuvent, en milieu basique, se dismuter.
- Illustration de différentes techniques de purifications et de séparations.
- Illustrer un mécanisme d'addition nucléophile

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Entonnoir en verre	Claisen	Cuve de CCM
Entonnoir à poudre	Ampoule à décanter	Séparateur 3 branches	Lampe U.V.
Ballon bicol (100 mL)	Erlens	3 ballons 10 mL	I.R.
Ampoule de coulée	Béchers	Thermomètre	Büchi ou tube de Thiele
Réfrigérant ascendant	Bain réfrigérant	Torion	
Bain-marie	Evaporateur rotatif	Piège	
Plaque magnétique chauffante	Ballon monocol	Trompe à eau	
Elévateur	Büchner ou fritté		
Barreau aimanté	Fiole à vide		
	Joint d'étanchéité		
	Trompe à eau		

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{T/4}	T _f (°C)	n _D ²⁰
(1)	106,13	2,1 g	19,79	179	1,04 ¹⁰	-26	1,545
KOH	56,11	1,75 g	31,2	1320		360	
(2)	108,14			205,3	1,04 ²⁴	-15	1,539
(3)	122,12					122,4 100(déc)	
Et ₂ O	74,12			34,5	0,7138 ²⁰	-116	
HCl conc		≈ 3 mL					

• Mode opératoire

La réaction de dismutation :

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 1,75 g d'hydroxyde de potassium en pastilles puis 2 mL d'eau. Agiter vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique, jusqu'à dissolution. Sans attendre que la chaleur de dissolution de la potasse ne se soit dissipée, et toujours en agitant vigoureusement, ajouter, goutte à goutte, 2 mL de benzaldéhyde. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à l'aide d'un bain-marie (~100°C), pendant une heure. Au bout de ce laps de temps, le mélange réactionnel doit avoir pris en masse.

Séparation des produits :

Après refroidissement, ajouter, par l'ampoule de coulée, la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le solide formé. Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Rincer le ballon avec un peu d'eau qui sera versée dans l'ampoule. Ajouter 20 mL d'éther puis extraire.

La phase aqueuse est transférée dans un grand bécher refroidi à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Ajouter goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à pH = 1, tout en agitant (environ 2,7 mL si HCl 37% ou environ 3 mL si HCl 33%). Un précipité blanc d'acide benzoïque se forme peu à peu. Celui-ci est filtré sur büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du büchner). Sécher le solide.

Peser et déterminer le rendement.

La phase organique contient l'alcool benzylique et éventuellement l'aldéhyde n'ayant pas réagi. Sécher cette phase avec du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Prélever quelques gouttes de cette solution pour la CCM. Evaporer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Peser et déterminer le rendement brut.

• Purifications

Pour l'acide benzoïque : recristallisation avec de l'eau ou sublimation.

Pour l'alcool benzylique, distillation sous pression réduite (distillation qui ne peut s'effectuer que sur des quantités plus importantes que celles décrites dans le mode opératoire).

Autre possibilité de purification de l'alcool : éliminer le benzaldéhyde en le transformant en combinaison bisulfite. Dans une ampoule à décanter introduire 10 mL d'une solution saturée en métabisulfite de sodium et 10 mL d'éther. Agiter. La combinaison bisulfite formée avec le benzaldéhyde est soluble dans l'eau alors que l'alcool est soluble dans la phase étherée. Sécher la phase organique sur du sulfate de sodium ou de magnésium. Filtrer, rincer le filtrat et évaporer le solvant sous vide.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thièle ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire car le produit se sublime).

- La caractérisation de l'alcool benzylique sera effectuée à l'aide d'une CCM : éluant CH_2Cl_2 . Déposer sur la plaque le benzaldéhyde, la solution étherée d'alcool benzylique et le mélange des deux. Ainsi, il sera possible de déterminer qualitativement si la réaction est complète.

- IR : pour l'acide benzoïque, faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol. Pour le benzaldéhyde ou l'alcool benzylique, IR sur film. Comparer le spectre de l'acide benzoïque ou de l'alcool benzylique avec celui du benzaldéhyde.

• Remarques

Pour des quantités plus importantes utiliser un agitateur mécanique.

Si au bout d'une heure, le milieu réactionnel n'a pas pris en masse (solide : benzoate de sodium), alors la réaction n'est pas terminée.

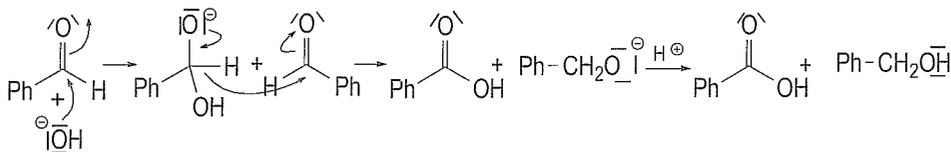
Méthodes de séparation : décantation, filtration, distillation (évaporation sous vide).

Méthodes de purification : distillation, recristallisation, formation de la combinaison bisulfite, séchage sur sels anhydres.

• Sécurité

Le benzaldéhyde et l'acide benzoïque sont des composés nocifs par ingestion et par contact. L'alcool benzylique est nocif par inhalation, absorption ou par contact. La potasse et les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures (porter des gants). De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Pour tous ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment. L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques. En cas de contact avec les yeux, laver abondamment. Pour les sels de sulfates anhydres, éviter le contact avec la peau et les yeux.

• Mécanisme réactionnel



• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un réfrigérant on dissout 3,6 g de potasse dans 7,2 mL d'eau et 9 mL d'éthanol à 95°. Ajouter ensuite 2 g de benzile. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 10 minutes. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous pression réduite.

Le résidu obtenu, transféré dans un becher, est dissous dans 100 mL d'eau.

Refroidir le becher dans un bain d'eau glacée puis acidifier (pH = 1) le contenu à l'aide d'une solution d'aide chlorhydrique 2 mol/L. Peu à peu, l'acide benzylique précipite. Il est filtré sur büchner ou sur verre fritté, puis lavé avec 2 fois 5 mL d'eau glacée.

Après séchage, peser et déterminer le rendement brut de la réaction.

• Purification

Recristallisation éventuelle dans du toluène.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant hexane/Et₂O (30/70)

• Sécurité

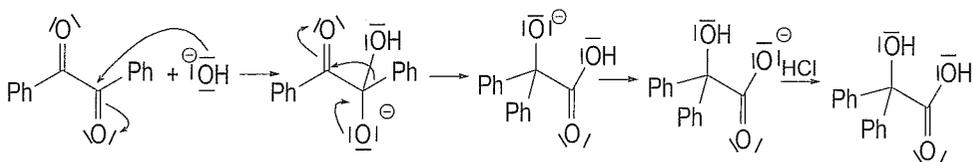
La potasse est très caustique par contact et peut provoquer de graves brûlures. Elle peut réagir violemment avec des solutions aqueuses acides, même faiblement acides.

Les solutions concentrées en acide chlorhydrique sont irritantes pour les voies respiratoires.

Le benzile et l'acide benzylique sont des solides irritants pour la peau et les yeux. Pour chacun d'eux, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

• Mécanisme



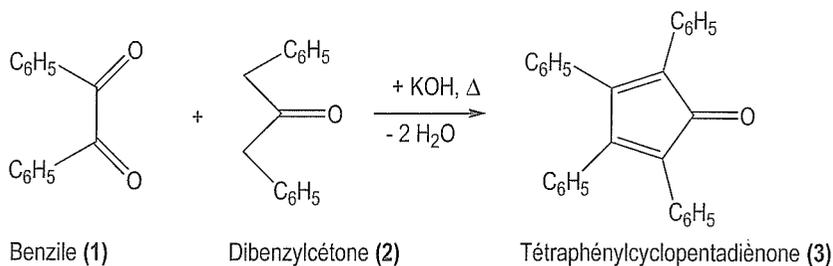
Manipulation n°29

▣ Aldolisation croisée ; crotonisation

• Objectifs

- Montrer l'acidité de l'atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle d'une cétone.
- Mécanisme d'addition nucléophile puis élimination.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Plaque magnétique chauffante Bain réfrigérant Elévateur Barreau aimanté	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe-ballon Elévateur Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	I.R. Banc Köffler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{T/4}	T _f (°C)
(1)	210,23	1,05 g	5,0	346-8	1,084	95-6
(2)	210,28	1,05	5,0	331	1,195	35
(3)	384,48					218-220
KOH	56,11	0,15	2,7	1320	2,044	360
EtOH 95°	46,07	30mL		78,5	0,7893	

• Mode opératoire

Préparation du composé (3) :

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant 1,05 g de benzile, 1,05 g de dibenzilcétone et 20 mL d'éthanol à 95%. A température ambiante, ajouter tout en agitant, 0,15 g de potasse en paillettes. Quand l'addition est terminée, chauffer doucement à reflux pendant quinze minutes.

Un précipité pourpre apparaît. Le précipité obtenu est ensuite filtré sur büchner (ou verre fritté), lavé avec deux fois 10 mL d'eau et 10 mL d'éthanol à 95% froid.

Laisser sécher le produit à l'air.

Sécher, peser et déterminer le rendement.

• Purification

Par recristallisation des cristaux pourpres dans l'éthanol à 95 °.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

• Sécurité

Le benzile et la dibenzilcétone sont des solides irritants pour la peau et les yeux. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver rapidement et abondamment avec de l'eau.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

La potasse est corrosive et peut provoquer de graves brûlures (porter des gants).

• Mécanisme réactionnel

Il met en jeu dans une première étape la formation d'un double ion énolate qui réagit avec les groupes carbonyle du dibenzile selon une réaction d'addition nucléophile.

Le chauffage en milieu basique permet la formation des doubles liaisons conjuguées selon un mécanisme E1cb.

Les différentes étapes du mécanisme sont expliquées dans la manipulation 30.

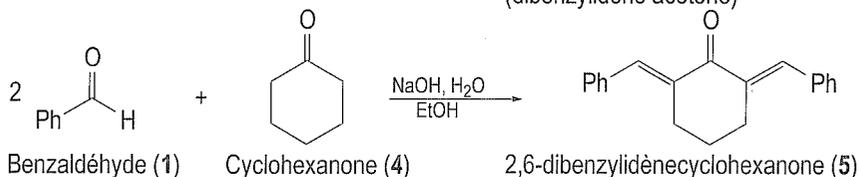
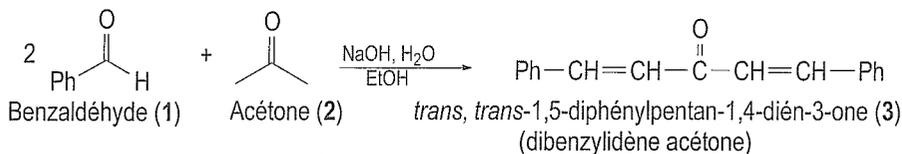
Manipulation n°30

▣ Réaction de condensation aldolique

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des aldéhydes et des cétones
- Montrer que les protons situés sur les carbones en position α de groupes carbonyles sont acides.
- Illustrer les mécanismes d'addition nucléophile et d'élimination.

• Réactions



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Erlen Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Plaque magnétique chauffante Bain réfrigérant Élévateur Barreau aimanté	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe-ballon Élévateur Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Spectrophotomètre U.V.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{T/4}	T _f (°C)
(1)	106,13	4 mL	39,5	178	1,04 ¹⁰	
(2)	58,08	1,5 mL	20,7	56,2	0,79 ²⁰	
(3)	234,30					107
(4)	98,14	2,15 mL	20,7	155	0,947 ²⁰	- 47
(5)	274,36					119
Solution de soude	40	50 mL				

• Mode opératoire

Préparation du catalyseur :

Dissoudre 4 g de soude caustique dans 40 mL d'eau. A cette solution ajouter 30 mL d'éthanol à 95°.

Préparation du composé (3) :

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 4 mL de benzaldéhyde et 1,5 mL d'acétone. A température ambiante, ajouter goutte à goutte, tout en agitant, 50 mL de la solution de catalyseur. Quand l'addition est terminée, agiter le mélange réactionnel pendant dix minutes à température ambiante puis dix minutes à 0°C.

Un précipité jaune apparaît. Le précipité obtenu est ensuite filtré sur büchner (ou verre fritté), lavé avec trois fois 15 mL d'eau. Le filtrat doit être pratiquement neutre (pH) s'il ne l'est pas, rincer à nouveau le solide (il est nécessaire d'enlever la soude en excès, sinon on observe des problèmes au cours de la recristallisation).

Sécher, peser et déterminer le rendement.

Préparation du composé (5) :

Le mode opératoire est le même que le précédent mais l'acétone est remplacée par 2,15 mL de cyclohexanone.

• Purification

Par recristallisation dans l'éthanol à 95°.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM :

- Spectrophotométrie U.V. (éthanol) : λ_{\max} 331, $\log \varepsilon = 4,55$.

• Remarques

La pureté du benzaldéhyde doit être contrôlée par IR ou par CCM. La présence d'acide benzoïque peut diminuer les rendements. Pour éviter l'évaporation de l'acétone, refroidir le ballon. Des quantités stœchiométriques en réactifs doivent être utilisées, un excès d'acétone favorise la formation de benzalacétone.

• Sécurité

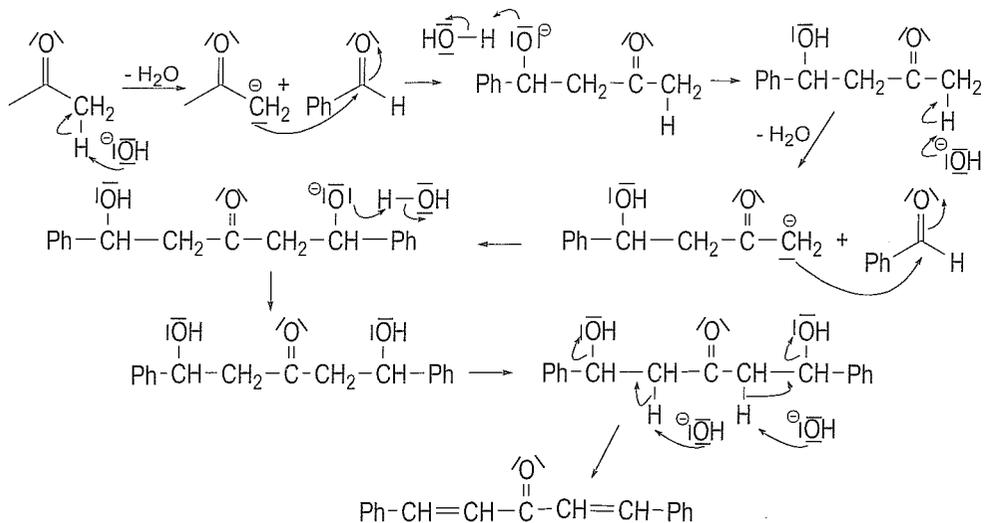
Le benzaldéhyde est un liquide nocif par ingestion et par contact avec la peau.

L'acétone, la cyclohexanone et l'éthanol sont des liquides très inflammables, ils doivent être manipulés à l'écart de la chaleur et conservés dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle.

La soude caustique est corrosive et peut provoquer de graves brûlures (porter des gants).

Pour la dibenzylidèneacétone et la dibenzylidèncyclohexanone éviter le contact avec la peau et les yeux. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment.

• Mécanisme réactionnel



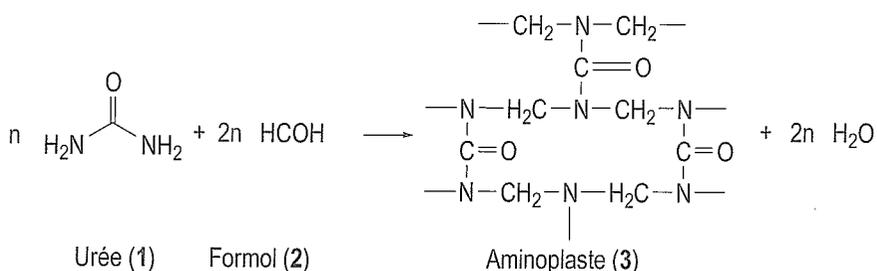
Manipulation n°31

☐ Réactions de polymérisation par polycondensation : résine urée-formol

• Objectifs

- Polymérisation cationique
- Polycondensation
- Illustration de la réactivité des aldéhydes et des urées

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction

Bécher ; agitateur en verre ; élévateur

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	T _f (°C)	d ^{20/4}
(1)	60,06	1 g	16,7	déc.	135	1,3230
(2) (30%)	30,03	2,5 mL	33,4	-21	-92	0,815
HCl (37%)		0,25 mL				

• Mode opératoire

Dans le bécher, placer l'urée et la solution de formaldéhyde à 30% en masse. Agiter le mélange réactionnel jusqu'à dissolution, puis ajouter peu à peu l'acide chlorhydrique concentré. Continuer d'agiter. La solution se trouble puis se solidifie en une masse blanche. Attention la réaction est très exothermique. Cette résine a une structure tridimensionnelle.

• Remarque

Éliminer rapidement le polymère du bécher ou utiliser un récipient jetable.

• Sécurité

L'éthanol, le styrène, le toluène et le cyclohexane sont des liquides inflammables. Ils doivent être conservés dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou sources d'étincelles et dans un endroit ventilé. Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.

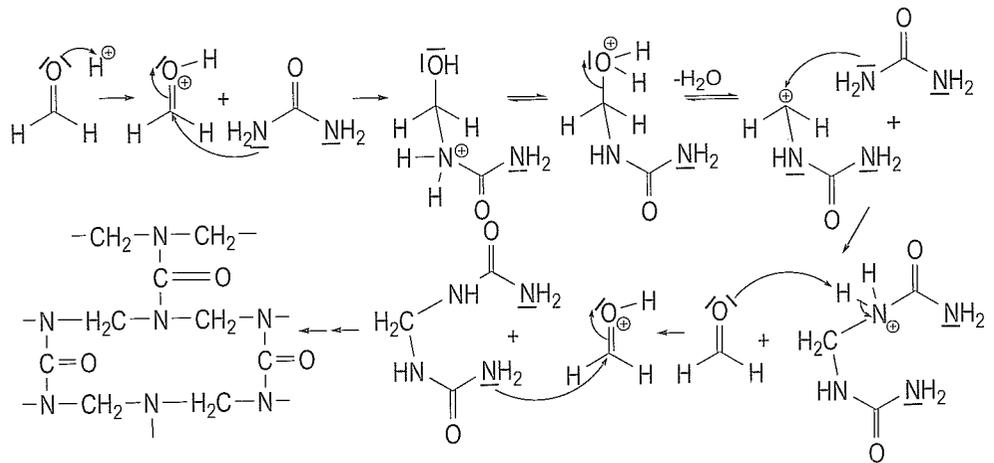
Le toluène et le styrène sont nocifs par inhalation et doivent être manipulés sous la hotte.

Le styrène et l'urée sont irritants pour la peau et les yeux.

Le cyclohexane est irritant pour la peau.

Le formol est toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Il est lacrymogène, il peut provoquer des brûlures et il peut présenter des effets irréversibles. Il doit être manipulé sous la hotte.

Le chlorure d'aluminium est un solide corrosif qui provoque des brûlures, il doit être conservé dans un récipient fermé à l'abri de l'humidité. Eviter tout contact avec la peau. Pour ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.



Manipulation n°32

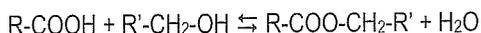
▣ Synthèse d'esters : comparaison des odeurs

• Objectifs

- Préparer un certain nombre d'esters et comparer leurs odeurs

• Réaction

Nous allons réaliser la réaction d'estérification avec des acides carboxyliques et des alcools différents.



• Matériel et réactifs

- Ballon monocol de 50 mL, réfrigérant ascendant, élévateur, plaque chauffante ou chauffe ballon, verre à pied, ampoule à décanter. Pierres ponce.
 - Acides méthanoïque, éthanoïque, butanoïque ; alcools : méthanol, éthanol, octanol, 2-méthylpropan-1-ol, pentan-1-ol, alcool benzylique. Acide sulfurique concentré, solution saturée en chlorure de sodium. Sulfate de magnésium anhydre.

• Mode opératoire

Valable quelque soit l'ester préparé : verser dans le ballon 5 mL d'alcool, 5 mL d'acide carboxylique et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Ajouter quelques grains de pierre ponce. Chauffer à reflux pendant 15 min. Laisser refroidir en enlevant le chauffe ballon.

Verser le contenu du ballon dans un verre contenant 10 mL de solution saturée en NaCl. Transvaser ensuite dans l'ampoule à décanter. Séparer les deux phases. Recueillir la phase organique supérieure et la sécher sur du sulfate de magnésium. Constater l'odeur de l'ester synthétisé.

• Odeurs de quelques esters

Ester / T _{éb} en °C	Odeur	Ester / T _{éb} en °C	Odeur
Méthanoate d'éthyle / 54,5	Rhum	Butanoate d'éthyle / 121-6	Ananas
Méthanoate d'isobutyle / 98,4	Framboise	Butanoate de pentyle / 186,4	Abricot
Ethanoate de butyle / 126,5	Banane	Ethanoate de benzyle / 215,5	Jasmin
Butanoate de méthyle / 57	Pomme	Ethanoate d'octyle / 210	Orange

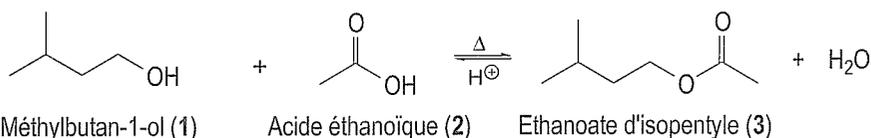
Manipulation n° 33

Estérification

Objectifs

- Illustrer la réaction d'estérification de Fischer.
- Montrer qu'il s'agit d'un équilibre.
- Illustrer la réactivité des alcools (nucléophilie de l'oxygène du OH)
- Illustrer la réactivité des acides (électrophilie du carbone de C=O)
- Mécanisme d'addition nucléophile et d'élimination

Réaction



Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Bain réfrigérant	Entonnoir en verre Ampoule à décanter 2 Erlen 2 Bêchers	Claisen Séparateur 3 branches 3 ballons (10 mL) Thermomètre Torion Trompe à eau	I.R. Réfractométrie

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	n _D ²⁰
(1)	88,15	8 mL	74	132	0,81	1,4053
(2)	60,05	15 mL	262	139,6	1,049	1,3720
(3)	130,19			140-142		
H ₂ SO ₄		4 mL				
Et ₂ O	74,12	2 x 10 mL		34,5	0,7138	1,3506
Na ₂ CO ₃ sat.		2 x 10 mL				

• Mode opératoire

Estérification :

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 8 mL de 3-méthylbutan-1-ol et 15 mL d'acide éthanoïque. Le mélange réactionnel est agité et refroidi par un bain d'eau lors de l'addition goutte à goutte des 4 mL d'acide sulfurique concentré. Lorsque l'addition est terminée, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 45 minutes.

Séparation :

Le ballon est ensuite refroidi puis son contenu est versé dans un bêcher contenant 30 g environ de glace pilée. Quand la glace a fondu, le mélange obtenu est versé dans une ampoule à décanter.

La phase aqueuse est extraite deux fois avec 10 mL d'éther.

Les phases organiques réunies sont lavées avec deux fois 10 mL d'une solution saturée en carbonate de sodium.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre, le solvant est évaporé.

Peser et déterminer le rendement.

• Purification

Purification éventuelle par distillation sous pression réduite

• Caractérisation

- I.R. sur film. Afin d'éliminer toute trace d'alcool n'ayant pas réagi, placer dans une pipette pasteur munie à son extrémité d'un coton, 500 mg de gel de silice. Cette mini colonne de chromatographie préparative est remplie avec du dichlorométhane. Lorsque le solvant a pénétré dans la silice, déposer une dizaine de gouttes de brut réactionnel préalablement obtenu puis les faire pénétrer dans la silice et éluer au dichlorométhane (environ 1,5 mL). Après évaporation du dichlorométhane, prendre le spectre IR du résidu. Comparer le spectre obtenu avec celui des produits de départ.

- Indice de réfraction (procéder comme précédemment avant de prendre l'indice de réfraction).

• Remarques

Comme tous les esters, l'éthanoate d'isopentyle a une odeur caractéristique. Il est utilisé en parfumerie et dans l'alimentation. Il est l'un des constituants principaux de l'essence de banane artificielle.

• Sécurité

Les solutions d'acide sulfurique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures.

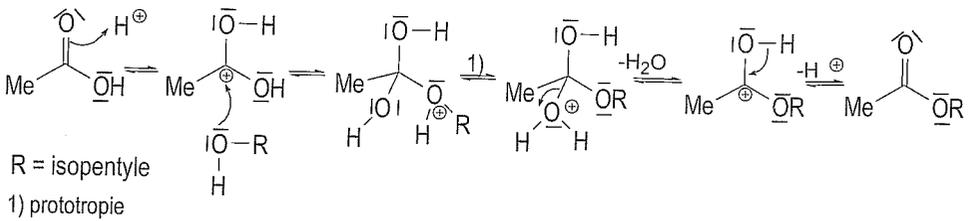
L'acide acétique est un liquide inflammable qui du fait de son acidité peut provoquer de graves brûlures. Les vapeurs de ces acides sont irritantes pour les voies respiratoires. Travailler sous la hotte ventilée.

Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le carbonate de sodium sont irritants pour la peau, les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires. Pour ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

Le 3-méthylbutan-1-ol et l'éthanoate d'isopentyle (éthanoate de 3-méthylbutyle) sont des liquides inflammables nocifs par ingestion et inhalation.

L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques.

• Mécanisme réactionnel



Manipulation n°34

☐ Synthèse de l'anhydride phtalique

• Objectifs

- Préparer un anhydride d'acide par déshydratation d'un diacide carboxylique.

• Réaction



• Matériel et réactif

- Becher de forme haute ; couvercle d'une boîte de Piétri ;
- Plaque chauffante ; banc Koffler.
- Acide phtalique.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	n _D ²⁰
(1)	166,14	2g	12	Déc.	1,593	
(2)	148,12			295,1	1,527	

• Mode opératoire

Verser 2 g d'acide phtalique dans le becher. Chauffer vers 250°C, l'anhydride phtalique se sublime dès sa formation et forme des cristaux qui s'accrochent à la partie inférieure du couvercle de la boîte de Piétri. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement de l'opération.

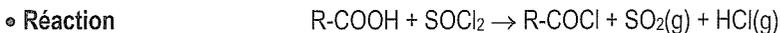
Manipulation n° 35

■ Synthèse de dérivés d'acide

• Objectifs

- Préparer un chlorure d'acyle.
- Préparer un dérivé cristallisé d'acide caractéristique de l'acide à l'aide du chlorure d'acyle.

■ 35.1. Préparation d'un chlorure d'acyle



• Matériel et réactifs

- Ballon de 50 mL ; chauffe ballon ; réfrigérant ascendant ; pierres ponce ; élévateur.
- Chlorure de thionyle ; acide carboxylique ; pyridine.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d _{20/4}	n _D ²⁰
CH ₃ COOH	60,05	2,5	41,6	118	1,049	1,3716
CH ₃ COCl	78,5			97-8	0,8665	1,3853

• Mode opératoire

Travailler **sous la hotte** avec des gants.

Verser dans le ballon sec : 2,5 g (2,38 mL) d'acide éthanoïque pur (41,6 mmol) ; 5 g (3 mL) de chlorure de thionyle (42 mmol) et 1 mL de pyridine. Adapter le réfrigérant et porter à reflux en maintenant une ébullition douce.

Pendant cette ébullition, le dioxyde de soufre se dégage.

Laisser refroidir le contenu du ballon. Fermer le ballon, son contenu sera utilisé sans autre purification dans la synthèse suivante. Cette transformation est pratiquement quantitative.

■ 35.2. Préparation d'un dérivé cristallisé (amide)



• Matériel et réactifs

- Ballon de 50 mL ; erlenmeyer ; agitateur magnétique et barreau aimanté ; ampoule à décanter ; dispositif de distillation ; dispositif de recristallisation.
- Chlorure d'éthanoyle (voir manipulation précédente) ; aniline ; dichlorométhane ; acide chlorhydrique molaire ; soude molaire.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	n _D ²⁰
CH ₃ COCl	78,5		≈ 40	97-8	0,8665	1,3853
C ₆ H ₅ -NH ₂	93,13	3,8 g	41	184	1,021	1,5863
CH ₃ CO-NH-C ₆ H ₅	135,17			304	1,219	

• Mode opératoire

Rajouter au contenu du ballon obtenu à la fin de la manipulation précédente 10 mL de dichlorométhane.

Verser 10 mL de dichlorométhane dans un erlenmeyer et y dissoudre 3,8 g d'aniline. Ajouter ensuite *goutte à goutte et lentement* le contenu du ballon. Le contenu de l'erlenmeyer doit être agité en permanence. Laisser reposer 20 min après la fin de l'addition.

Transférer dans une ampoule à décanter. Laver la phase organique avec 10 mL d'acide chlorhydrique molaire, puis 10 mL de soude molaire et enfin 10 mL d'eau.

Séparer la phase organique, enlever le dichlorométhane par distillation (T_{éb} = 40°C).

Ajouter ensuite 10 mL d'un mélange équimolaire eau-éthanol à l'huile résiduelle et effectuer la recristallisation de l'amide obtenu.

Les cristaux sont récupérés sur verre fritté et séchés par passage d'air.

Prendre la température de fusion du N-phényléthanamide (T_{fus} = 114°C).

• Température de fusion d'un certain nombre de N-phénylcarboxamides

Acide initial dont on fait le N-phénylamide	T _{fus}	Acide initial dont on fait le N-phénylamide	T _{fus}
Acide méthanoïque	50	Acide benzoïque	160
Acide éthanoïque	114	Acide phényléthanoïque	65
Acide propanoïque	106	Acide propanedioïque	132
Acide butanoïque	96	Acide hexanedioïque	151
Acide pentanoïque	63	Acide phtalique (monoamide)	170
Acide hexanoïque	94	Acide phtalique (diamide)	254
Acide heptanoïque	65	Acide salicylique	136

Manipulation n°36

▣ Décarboxylation d'un diacide carboxylique

• Objectifs

- Montrer la facilité de décarboxylation de l'acide propanedioïque.

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; tube à boules ; bec Bunsen ou brûleur électrique.
- Acide propanedioïque solide (acide malonique) ; eau de chaux.

• Mode opératoire

Verser dans le tube à essais 1,0 g d'acide malonique (9,6 mmol). Fixer le tube à boules à l'extrémité du tube à essais. Verser 2 mL d'eau de chaux dans les boules.

Chauffer doucement le tube, l'acide malonique commence par fondre ($T_{\text{fus}} = 135,6 \text{ } ^\circ\text{C}$) puis se décompose en se sublimant vers $140 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Les vapeurs émises traversent le tube à boules et troublent l'eau de chaux. On met ainsi en évidence le dégagement de dioxyde de carbone.

L'acide éthanoïque ($T_{\text{eb}} = 118 \text{ } ^\circ\text{C}$) passe partiellement à l'état de vapeur.

• Remarque

Cette expérience met en évidence la faible stabilité thermique des diacides carboxyliques.

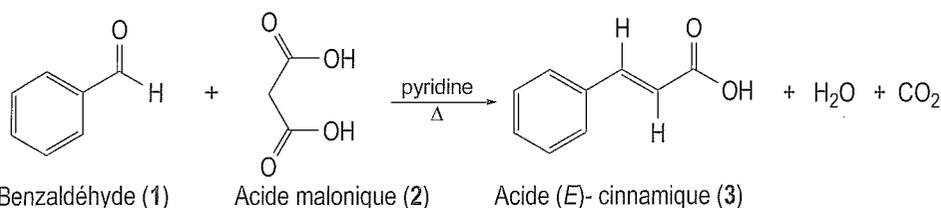
Manipulation n°37

▣ Réaction de Knoevenagel : modification de Verley-Dœbner

• Objectifs

- Illustration de la réactivité des aldéhydes.
- Illustration de la réactivité des diacides carboxyliques.
- Montrer que les protons en α des fonctions acides des β -diacides sont acides.
- Montrer que ces diacides peuvent se décarboxyler.
- Montrer l'électrophilie du C du C=O de l'aldéhyde.
- Illustration d'une réaction d'addition nucléophile 1,4.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Entonnoir en verre	Ballon monocol (100 mL)	I.R.
Entonnoir à poudre	Erlen (250 mL)	Réfrigérant ascendant	Banc Kofler
Ballon monocol (100 mL)	Bain réfrigérant	Chauffe ballon	
Réfrigérant ascendant	Büchner ou fritté	Élévateur	
Bain d'huile	Fiole à vide	Pierres ponce	
Plaque magnétique chauffante	Joint d'étanchéité	Büchner ou fritté	
Élévateur	Trompe à eau	Fiole à vide	
Barreau aimanté		Joint d'étanchéité	
		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	D ^{T/4}	T _f (°C)	n _D ²⁰
(1)	106,13	2,9 mL	28,4	179	1,04 ¹⁰	-26	1,545
(2)	104,06	7,5 g	72			135 déc.	
pyridine	79,1	15 mL					
β -alanine	89,09	600 mg	6,75			205 déc	
(3)	148,2					133	
HCl conc		≈ 20 mL					

• Mode opératoire

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant 7,5 g d'acide malonique, 600 mg de β -alanine puis 15 mL de pyridine et 2,9 mL de benzaldéhyde. Le mélange réactionnel est chauffé, tout en agitant vigoureusement, à 130°C pendant une heure trente à l'aide d'un bain d'huile. Le mélange réactionnel est transféré dans un erlen contenant 30 mL d'eau et 30 g de glace. Le ballon est rincé avec 15 mL d'eau glacée. Ajouter, goutte à goutte, environ 20 mL d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à apparition d'un précipité blanc et l'obtention d'un pH acide (pH = 1). Le précipité blanc d'acide cinnamique est filtré sur büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du büchner). Sécher le solide. Peser et déterminer le rendement.

• Purification

Recristallisation éventuelle avec de l'eau.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion.
- IR : pour l'acide cinnamique, faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol. Pour le benzaldéhyde, IR sur film. Comparer le spectre de l'acide avec celui du benzaldéhyde.

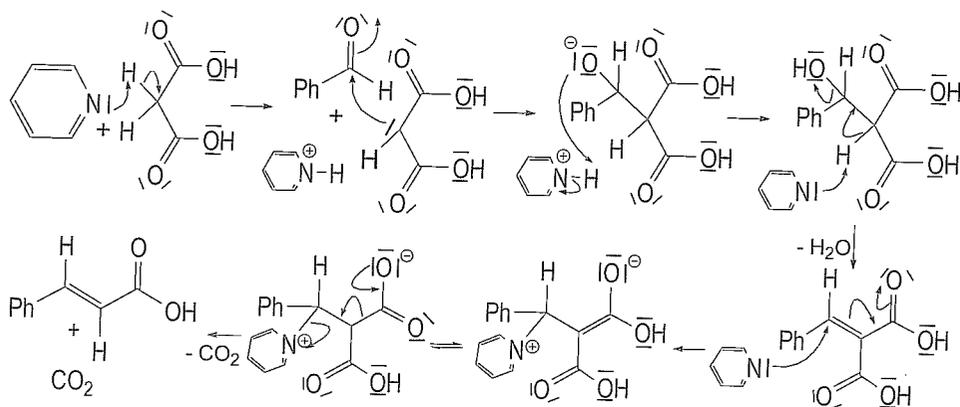
• Remarques

La β -alanine est un catalyseur, elle sert d'agent protonant.

• Sécurité

Le benzaldéhyde, la pyridine sont des composés nocifs par ingestion inhalation et par contact. De plus la pyridine est très inflammable. Les acides cinnamique et malonique, la β -alanine sont irritants pour les voies respiratoires, la peau et les yeux. Porter des gants, travailler sous la hotte.

• Mécanisme réactionnel



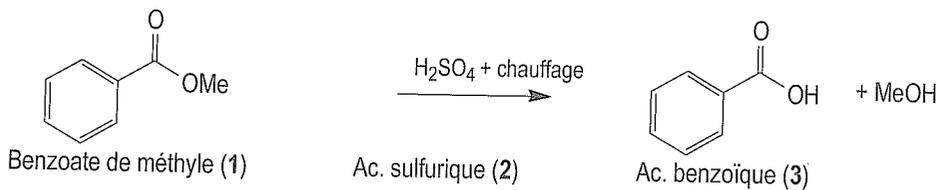
Manipulation n°38

Hydrolyse d'un ester

Objectifs

- Illustrer les réactions d'hydrolyse d'ester
- Illustrer la réactivité des dérivés d'acide (électrophilie du C de C=O)
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Utilisation de l'eau comme réactif.

Réaction



Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Pierres ponce Élévateur	Bain réfrigérant Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Élévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Büchi

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	136,15	2 mL	15,99	199,6	1,0888	-12,3
(2) (5 mol L ⁻¹)		10 mL	50			
(3)	122,12					122,4 (100 sub.)

Mode opératoire

Placer dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant, 2 mL de benzoate de méthyle et 10 mL d'une solution d'acide sulfurique environ 5 mol L⁻¹. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 15

minutes. Après retour à température ambiante, et refroidissement éventuel du ballon, un précipité d'acide benzoïque apparaît. Si ce n'est pas le cas, ajouter avec précaution par le haut du réfrigérant, 2 à 5 mL d'eau. Le contenu du ballon est alors filtré sur büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du büchner). Sécher le solide.

Peser et déterminer le rendement.

• Purification

Recristallisation éventuelle avec de l'eau.

Sublimation éventuelle.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thièle ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire).

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

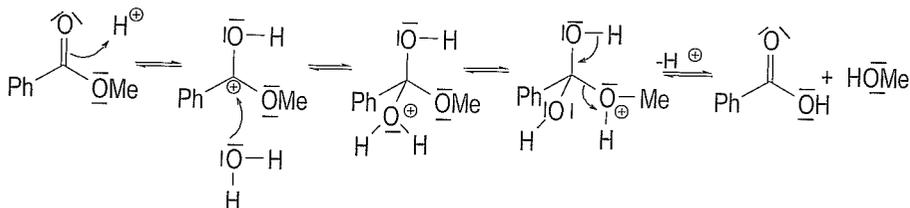
• Remarques

Il est possible de remplacer le benzoate de méthyle par le benzoate d'éthyle. Avec les autres esters benzyliques, la réaction est beaucoup plus lente car ces composés sont quasi insolubles dans des solutions aqueuses acides.

• Sécurité

Les solutions d'acide sulfurique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. Les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. L'acide benzoïque peut entraîner des sensibilisations par contact ou inhalation. C'est de plus un irritant des voies respiratoires, des yeux et de la peau. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment. Le méthanol formé est un liquide très inflammable, toxique par inhalation et ingestion. Le benzoate de méthyle est irritant, il est nocif en cas d'ingestion.

• Mécanisme réactionnel



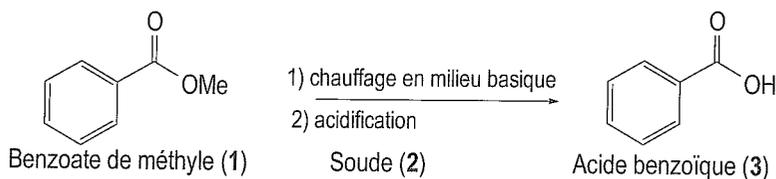
Manipulation n° 39

☐ Saponification d'un ester

• Objectifs

- Illustrer les réactions de saponification.
- Illustrer la réactivité des dérivés d'acide (électrophilie du C de C=O)
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Utilisation de l'eau comme solvant

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Bécher	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Ballon monocol (100 mL)	Bain réfrigérant	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Réfrigérant ascendant	Büchner ou fritté	Chauffe ballon	I.R.
Chauffe ballon	Fiole à vide	Elévateur	Büchi
Pierres ponce	Joint d'étanchéité	Pierres ponce	
Elévateur	Trompe à eau	Büchner ou fritté	
		Fiole à vide	
		Joint d'étanchéité	
		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	136,15	2 mL	15,99	199,6	1,0888	-12,3
(2) soude à 33%	40	10 mL				
(3)	122,12					122,4
HCl (11,6 mol L ⁻¹)		≈10, 5 mL				

• Mode opératoire

Placer dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant, 2 mL de benzoate de méthyle et 10 mL d'une solution de soude à 33%. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 30 minutes. Après retour à température ambiante, si le mélange a pris en masse, ajouter de l'eau de façon à dissoudre le benzoate de sodium formé. Le contenu du ballon est transféré dans un grand bœcher puis refroidi à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Tout en agitant, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à obtenir un pH = 1. Un précipité blanc d'acide benzoïque se forme peu à peu. Celui-ci est filtré sur Büchner ou sur verre fritté, rincé plusieurs fois avec de l'eau froide jusqu'à neutralisation (prendre le pH du filtrat : goutte sortant du Büchner ou du verre fritté). Sécher le solide. Peser et déterminer le rendement.

• Purification

Recristallisation éventuelle avec de l'eau.
Sublimation éventuelle

• Caractérisation

Prendre le point de fusion de l'acide benzoïque à l'aide d'un tube de Thièle ou d'un Büchi (fermer l'extrémité supérieure du capillaire).

• Remarques

Il est possible de remplacer le benzoate de méthyle par le benzoate d'éthyle. Avec les autres esters benzyliques, la réaction est beaucoup plus lente du fait de la quasi insolubilité de ces composés dans les solutions aqueuses basiques.

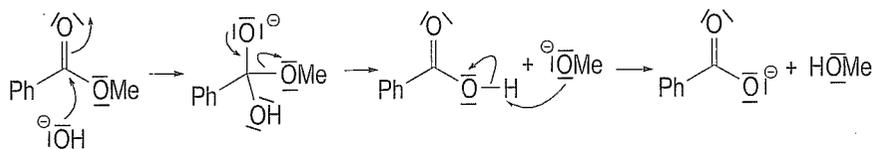
L'acide benzoïque formé se sublime, prendre le point de fusion à l'aide d'un Büchi ou d'un tube de Thièle en utilisant un capillaire dont l'extrémité est bouchée.

• Sécurité

La soude et les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. L'acide benzoïque peut entraîner des sensibilisations par contact ou inhalation. C'est de plus un irritant des voies respiratoires, des yeux et de la peau. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment.

Le méthanol formé est un liquide très inflammable, toxique par inhalation et ingestion, ne pas le manipuler en dehors de la hotte.

• Mécanisme réactionnel



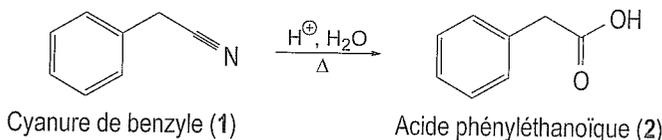
Manipulation n°40

Réaction d'hydrolyse de nitrile, dérivé d'acide carboxylique

Objectifs

- Montrer que les nitriles peuvent s'hydrolyser en milieu acide.
- Montrer que l'eau est un réactif
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'élimination

Réaction



Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon monocol (100 mL)	Büchner ou fritté	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Réfrigérant ascendant	Fiole à vide	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Chauffe-ballon	Joint d'étanchéité	Chauffe ballon	I.R.
Pierres ponce	Trompe à eau	Elévateur	Banc Kofler
Elévateur		Pierres ponce	
Bécher		Büchner ou fritté	
Barreau aimanté		Fiole à vide	
		Joint d'étanchéité	
		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	117,15	5 mL	43,1	234	1,0100	- 24
(2)	136,15			265	1,0800	77-8
H ₂ SO ₄	98,07	5 mL		290	1,84	
AcOH	60,04	5 mL				
Na ₂ CO ₃ (33%)	74,12					

Mode opératoire

Placer successivement dans un ballon muni d'un réfrigérant, 5 mL d'eau, 5 mL d'acide sulfurique concentré, 5 mL d'acide acétique glacial et 5 mL de cyanure de benzyle. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 45 minutes. Le mélange est ensuite versé, en agitant vigoureusement dans un bécher contenant 40 à 60 mL d'eau. Un précipité d'acide phényléthanoïque apparaît. Il est filtré sur büchner ou sur fritté. Le solide est lavé 2 à 3 fois avec un peu d'eau froide. Afin de vérifier que le nitrile s'est totalement hydrolysé en acide, un aliquote de solide obtenu est dissous dans une solution saturée en carbonate de sodium. Si la solution est parfaitement limpide, le solide est exempt de

phénylacétamide. Si la solution est opaque, essayer de dissoudre le maximum de solide obtenu dans la solution de carbonate de sodium. Filtrer. Précipiter le solide en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique dilué dans le filtrat. Le solide est filtré sur bûchner ou sur fritté, séché puis pesé afin de déterminer le rendement.

• Purification

Recristallisation éventuelle avec de l'eau ou de l'éther de pétrole de point d'ébullition compris entre 40 et 60°C.

• Caractérisation

- Prendre le point de fusion de l'acide phényléthanoïque.
- CCM : éluant CH_2Cl_2 . Déposer sur la plaque le cyanure de benzyle, l'acide phényléthanoïque, tous deux dissous dans du dichlorométhane et le mélange des deux. Ainsi, il sera possible de déterminer qualitativement si la réaction est complète et si l'amide intermédiaire a été entièrement éliminé.
- I.R. en pastille de KBr, en suspension dans de la vaseline ou du nujol ou en solution dans du dichlorométhane : comparer le spectre du cyanure de benzyle avec celui de l'acide phényléthanoïque.

• Remarque

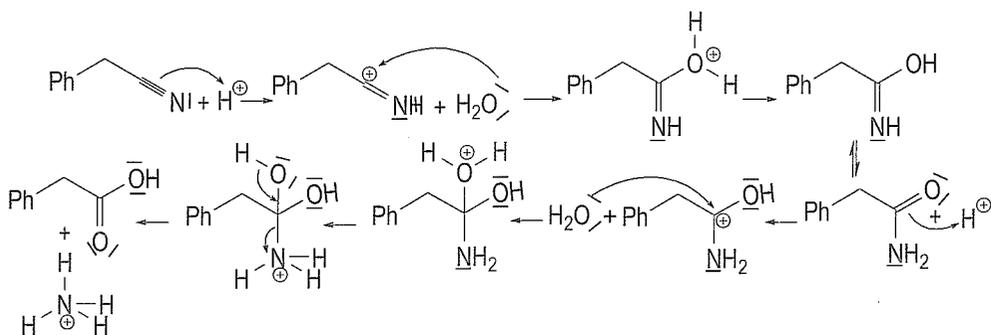
La formation du phénylacétamide provient d'une hydrolyse partielle du cyanure de benzyle. Point de fusion : 63°C.

• Sécurité

Le cyanure de benzyle est un liquide très toxique par inhalation, contact avec la peau et par ingestion. Travailler obligatoirement sous la hotte.

L'acide phényléthanoïque, le phénylacétamide le carbonate de sodium sont des solides irritants pour les yeux et la peau, éviter le contact avec la peau et les yeux. Les acides sulfurique et acétique sont corrosifs et peuvent provoquer de graves brûlures. De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



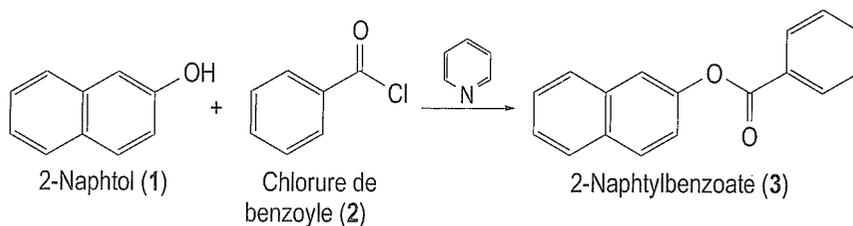
Manipulation n° 41

■ Synthèse d'un ester phénolique

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des phénates.
- Illustrer les propriétés des dérivés d'acides.
- Montrer le caractère acide de l'hydrogène de la fonction phénol.
- Mécanisme d'addition suivi d'une élimination.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
1 erlenmeyer	Bécher	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Entonnoir en verre	Büchner ou fritté	Réfrigérant ascendant	Lampe UV
Entonnoir en plastique	Fiole à vide	Chauffe ballon	Appareil Infra-Rouge
Ballon bicol (100 mL)	Joint d'étanchéité	Elévateur	Banc Kofler
Ampoule de coulée	Trompe à eau	Pierres ponce	
Réfrigérant ascendant		Büchner ou fritté	
Bain d'huile		Fiole à vide	
Plaque magnétique chauffante		Joint d'étanchéité	
Barreau aimanté		Trompe à eau	
Elévateur			

Composé	M	Quantité	mmol	T _{eb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	144,17	1 g	6,9	295	1,28	123-124
(2)	140,57	0,4 mL	3,56	197,2	1,22	
(3)	248,28					108
pyridine	79,1	3 mL		115,5	0,9819	
Na ₂ CO ₃ 1mol L ⁻¹		5-10 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'une ampoule de coulée et surmonté d'un réfrigérant sont placés 1 g de naphтол dissous dans 3 mL de pyridine anhydre.

Ajouter goutte à goutte, tout en agitant, le chlorure de benzoyle.

Chauffer à reflux pendant quarante cinq minutes.

Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 10 à 15 mL d'eau tout en agitant très vigoureusement. Un précipité apparaît. Filtrer sous vide sur büchner ou verre fritté.

Après filtration, ce précipité est agité en présence de 5 à 10 mL d'une solution aqueuse à 1 mol L^{-1} de carbonate de sodium. Le solide est filtré sous pression réduite puis rincé avec deux fois 5 mL d'eau glacée.

Sécher le produit, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Remarque

L'eau permet de dissoudre le chlorhydrate de pyridinium formé au cours de la réaction et de transformer le chlorure de benzoyle en acide benzoïque insoluble.

La première filtration permet donc d'éliminer le sel de pyridinium.

Quant au lavage par le carbonate, il permet d'éliminer l'acide benzoïque et le naphтол qui n'auraient pas réagi.

• Purification

L'ester est éventuellement recristallisé dans l'éthanol ou dans de l'éther de pétrole.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant éther de pétrole/éther (95/5)

• Sécurité

Pour le benzoate de naphтыle éviter le contact avec la peau et les yeux.

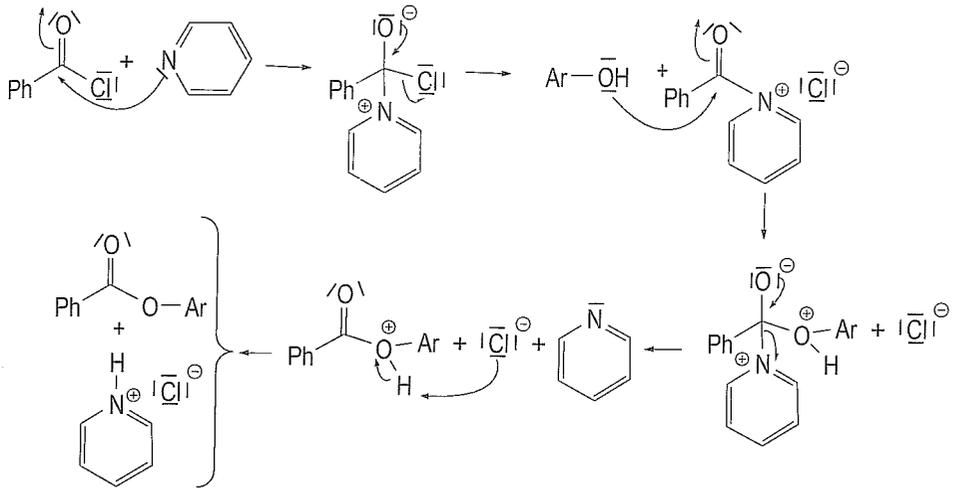
Le naphтол est nocif par inhalation et par ingestion.

La pyridine est un liquide facilement inflammable, nocif par contact avec la peau et les yeux et par ingestion.

Le chlorure de benzoyle est un liquide lacrymogène, corrosif (provoquant des brûlures) et sensible à l'humidité (dégage de l'acide chlorhydrique au contact de l'eau). D'autre part il est combustible. Travailler sous la hotte ventilée et porter des gants.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



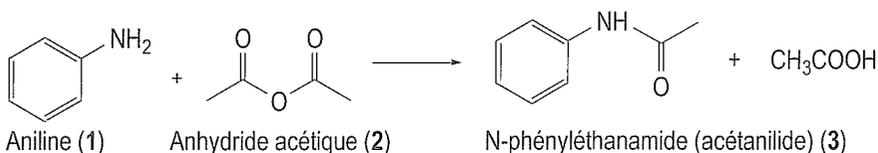
Manipulation n°42

■ Synthèse d'un amide : l'acétanilide

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des amines.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Montrer le caractère électrophile des carbones des fonctions carbonyles des anhydrides qui sont des dérivés d'acides.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
2 erlenmeyers 1 bécher Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain réfrigérant Plaque magnétique Barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	93,13	1 mL	10,9	184	1,02	
(2)	102,09	1,5 mL	15,9	140	1,08	
(3)	135,17					114
HCl conc.		1,2 mL				
AcONa.3H ₂ O	136,08	1,5 g	11,0	58		

• Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, on place 1 mL d'aniline auquel on ajoute 5 mL d'eau, 1,2 mL d'acide chlorhydrique concentré et éventuellement 100 mg de charbon animal si la solution obtenue est colorée (cette solution sera alors filtrée et le filtre rincé par 5 ml d'eau).

La solution obtenue (ou le filtrat) est transférée dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée. Tout en agitant, 1,5 mL d'anhydride acétique est ajouté goutte à goutte au chlorhydrate d'aniline en solution dans l'eau.

Une solution de 1,5 g d'acétate de sodium dissous dans 5 mL d'eau distillée est ensuite additionnée rapidement.

Le mélange réactionnel est agité encore cinq minutes à température ambiante puis est refroidi pendant cinq à dix minutes par un bain d'eau glacée. L'acétanilide formé est filtré sous vide sur büchner ou verre fritté. Il est rincé par deux fois 5 mL d'eau.

Sécher le produit, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Remarque

Le charbon animal permet d'éliminer les impuretés colorées éventuellement présentes dans la solution. Ces impuretés sont en général des oxydes d'amine qui peuvent seulement diminuer le rendement de la réaction. L'aniline de départ doit, si elle est pure, être incolore.

• Purification

L'acétanilide est éventuellement recristallisé avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant CH_2Cl_2 /acétone (50/50 v/v)

• Sécurité

L'acide acétique formé et l'anhydride acétique sont des liquides inflammables, qui peuvent provoquer de graves brûlures. Ils doivent être manipulés sous une hotte car ils sont irritants pour les voies respiratoires. Il en est de même pour l'acide chlorhydrique.

L'aniline est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau, elle présente un danger d'effets cumulatifs et est cancérigène.

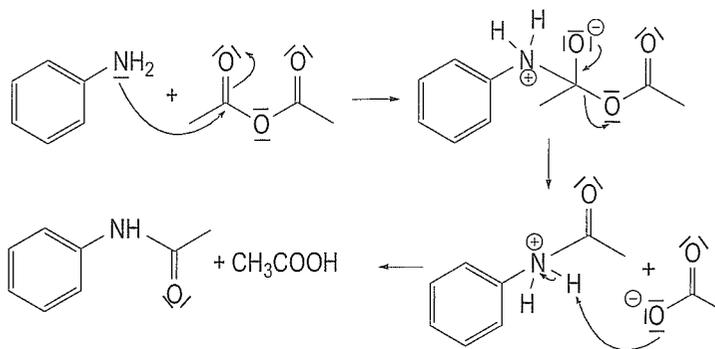
L'acétanilide est nocive et irritante par inhalation, ingestion et par contact avec la peau.

Pour l'acétate de sodium éviter le contact avec la peau et les yeux.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel

Il met en évidence les propriétés nucléophiles de l'atome d'azote vis à vis du carbone électrophile du groupement C=O des anhydrides d'acide.



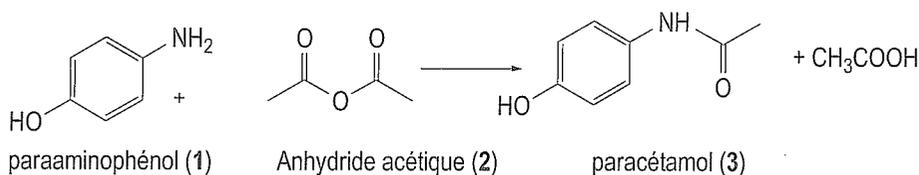
Manipulation n°43

☐ Synthèse du paracétamol

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des amines.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Montrer le caractère électrophile des carbones des fonctions carbonyles d'anhydrides qui sont des dérivés d'acides.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol de 200 mL Ampoule de coulée 1 bécher Eprouvette graduée Réfrigérant ascendant Bain-marie ; plaque chauffante ; agitateur magnétique Barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon ; Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	109,13	5,5 g	50,4	Déc.	1,02	186-7
(2)	102,09	7 mL	74	140	1,08	-73,1
(3)	151				1,29	171
CH ₃ COOH pur	60	5 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire : 5,45 g de 4-hydroxyaniline ; 50 mL d'eau et 5 mL d'acide éthanoïque pur.

Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant dans un bain-marie à environ 80°C pendant 10 minutes.

Ajouter ensuite, *goutte à goutte*, 7 mL d'anhydride éthanoïque, en maintenant l'agitation pendant 5 minutes.

Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. Le paracétamol précipite, filtrer sur Buchner ou sur verre fritté. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement brut.

• Purification

Le paracétamol est éventuellement recristallisé avec de l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant CH_2Cl_2 /acétone (50/50 v/v).

• Sécurité

L'acide éthanoïque formé et l'anhydride éthanoïque sont des liquides inflammables, qui peuvent provoquer de graves brûlures. Ils doivent être manipulés sous une hotte car ils sont irritants pour les voies respiratoires.

La 4-hydroxyaniline est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau, elle présente un danger d'effets cumulatifs et est cancérigène.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

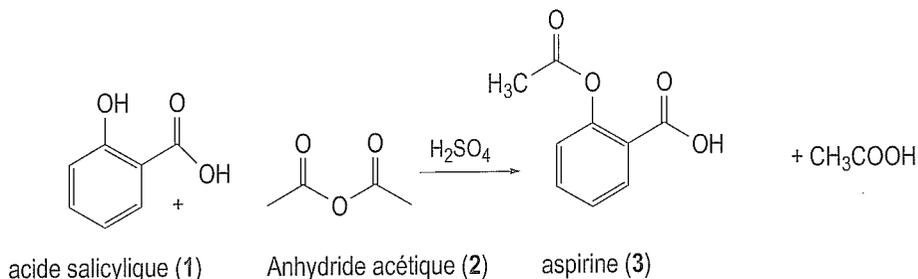
Manipulation n° 44

▣ Synthèse de l'aspirine

• Objectifs

- Réaliser une réaction d'estérification à l'aide d'un anhydride d'acide.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Montrer le caractère électrophile des carbones des fonctions carbonyles d'anhydrides qui sont des dérivés d'acides.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon monocol (200 mL) 1 bécher Eprouvette graduée Réfrigérant ascendant Bain-marie ; plaque chauffante ; agitateur magnétique Barreau aimanté Élévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon ; Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	138,12	10 g	72,4	Déc.	1,443	159
(2)	102,09	15 mL	74	140	1,08	- 73,1
(3)	180,17					135
H ₂ SO ₄ c ^s	98	1 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon de 200 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, introduire : 10 g d'acide salicylique, 15 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter, *avec précaution*, 1 mL d'acide sulfurique concentré (à 18 mol L⁻¹). Le mélange est placé sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant dans un bain-marie à environ 60°C pendant 20 minutes.

Retirer le ballon du bain-marie et verser aussitôt par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement. Quand l'ébullition est calmée, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter, à température ambiante jusqu'à l'apparition des cristaux.

Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée. L'aspirine précipite, filtrer sur Buchner ou sur verre fritté. Rincer avec de l'eau froide. Sécher sous courant d'air. Récupérer les cristaux, les peser et établir le rendement brut.

• Purification

L'aspirine est éventuellement recristallisé dans un mélange eau/éthanol (50/50 en volume) ou dans une solution d'acide éthanoïque.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant (heptane/éthanoate d'éthyle/acide éthanoïque : 60/20/20 en volume).

• Sécurité

L'acide éthanoïque formé et l'anhydride éthanoïque sont des liquides inflammables, qui peuvent provoquer de graves brûlures. Ils doivent être manipulés sous une hotte car ils sont irritants pour les voies respiratoires.

L'acide sulfurique est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

Manipulation n°45

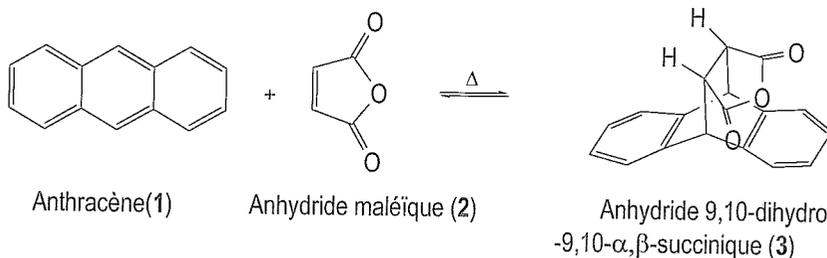
▣ Réaction de Diels-Alder

• Objectifs

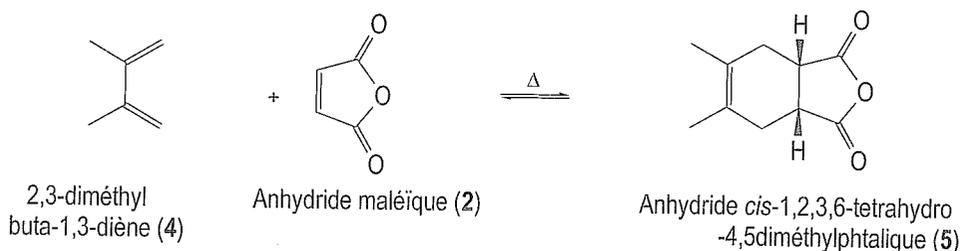
- Illustrer la réaction de Diels - Alder.
- Réaction d'addition concertée (cycloaddition suprafaciale).

• Réactions

Synthèse de l'anhydride 9,10-dihydro-9,10- α,β -succinique (3)



Synthèse de l'anhydride *cis*-1,2,3,6-tetrahydro-4,5-diméthylphthalique (5)



• Matériel et réactifs

Synthèse de l'anhydride 9,10-dihydro-9,10- α,β -succinique (3)

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon (100 mL)	Büchner ou fritté	Ballon (100 mL)	I.R.
Réfrigérant ascendant	Joint d'étanchéité	Réfrigérant ascendant	CCM
Garde à CaCl ₂	Fiole à vide	Chauffe ballon ; élévateur	Lampe UV
Chauffe ballon	Trompe à eau	Büchner ou fritté	Bloc Maquenne
Élévateur		Joint d'étanchéité	Banc Kofler
Bain réfrigérant		Fiole à vide ; trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _f (°C)	d ^{20/4}	T _{éb} (°C)
(1)	178	800 mg	4,4	216		340
(2)	98	400 mg	4	60		
(3)	276			261-2		
o-xylène	106	10 mL		-25	0,8780	143-5
CH ₃ COOEt	88	2 x 1,5 mL		-83,5	0,902	77

Synthèse de l'anhydride cis-1,2,3,6-tetrahydro-4,5-diméthylphthalique (5)

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon (100 mL) Réfrigérant ascendant Garde à CaCl ₂ Plaque magnétique Élévateur Barreau aimanté	Büchner ou fritté Joint d'étanchéité Fiole à vide Trompe à eau	Ballon (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Élévateur Büchner ou fritté Joint d'étanchéité Fiole à vide Trompe à eau	I.R. CCM Lampe UV Bloc Maquenne

Composé	M	Quantité	mmol	T _f (°C)	d ^{20/4}	T _{éb} (°C)
(4)	82	2,05 g	25	-76	1,4394	78
(2)	98	2,45 g	25	60		
(5)	180			79		

• Modes opératoires

Synthèse de l'anhydride 9,10-dihydro-9,10- α,β -succinique (3)

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, 800 mg d'antracène, 400 mg d'anhydride maléïque puis 10 mL d'un mélange de xylènes anhydride. Chauffer au reflux pendant 45 minutes. La disparition de la coloration jaune du milieu réactionnel se produit indiquant que la réaction a lieu. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante puis à l'aide d'un bain d'eau glacée pendant 10 minutes. Filtrer les cristaux obtenus sur büchner ou verre fritté, laver le gâteau à l'aide de 2 fois 1,5 mL d'acétate d'éthyle froid. Sécher, peser et déterminer le rendement.

Synthèse de l'anhydride cis-1,2,3,6-tetrahydro-4,5-diméthylphthalique (5)

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde à chlorure de calcium, 2,05 g de 2,3-diméthyl buta-1,3-diène (le peser directement dans le ballon) et 2,45 g d'anhydride maléïque finement broyé. La réaction est exothermique. Après quinze minutes d'agitation, le mélange doit être revenu à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans une ampoule à décanter et l'excès d'anhydride maléïque est éliminé par extraction avec de l'eau froide (vérifier que le papier Congo ne vire plus au rouge). Sécher les cristaux, peser et déterminer le rendement.

• Purification

Purification éventuelle du composé (3) par recristallisation dans l'acétate d'éthyle
Purification éventuelle du composé (5) par recristallisation dans l'éther de pétrole ou du pentane

• Caractérisation

- Point de fusion du composé (3) (bloc Maquenne)
- Point de fusion du composé (5) (banc Kofler)
- I.R. en dispersion dans la vaseline ou du nujol ou en solution dans du dichlorométhane.
- Comparer le spectre obtenu avec celui des produits de départ.
- CCM : éluant éther de pétrole ou alcane.

• Remarques

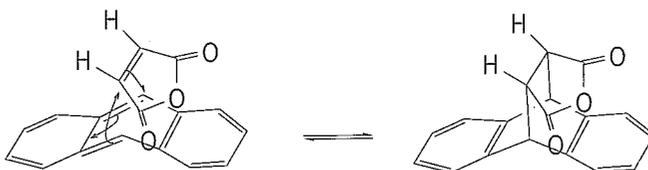
Le point de fusion du composé (3) obtenu se situe à la limite de température du banc Kofler. La disparition de la couleur en cours de réaction est due à la perte d'aromaticité du naphthalène. Pour obtenir des rendements maximum, il est parfois nécessaire de recristalliser l'anthracène et l'anhydride maléïque dans l'éthanol. De même, le xylène doit être parfaitement anhydre (séchage préalable sur tamis moléculaire ou sur sulfate de sodium ou de magnésium).

• Sécurité

L'anhydride maléïque et le xylène sont des composés nocifs par ingestion, inhalation et par contact. L'anthracène est nocif par contact. L'anhydride maléïque peut provoquer de graves brûlures (porter des gants) et peut entraîner des sensibilisations par contact ou inhalation. Le chlorure de calcium est irritant pour les yeux, les muqueuses et la peau.

L'acétate d'éthyle ainsi que le diméthylbutadiène sont des liquides inflammables. Il doivent être conservés dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles et de charges électrostatiques. Pour tous ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment.

• Mécanisme réactionnel



Manipulation n°46

■ Préparation de sels d'ammonium

• Objectifs

- Illustrer la basicité (de Lewis) des amines.
- Former un dérivé cristallisé caractéristique de l'amine initiale.

• Réaction

Les sels d'ammonium quaternaires peuvent être préparés par alkylation d'une amine tertiaire par l'iodure de méthyle, le chlorure de benzyle et le para toluène sulfonate de méthyle.



• Matériel et réactifs

- Tube à essais ; bec Bunsen ou souffleur électrique ; bain d'eau glacée ; dispositif de filtration ; ballon et réfrigérant ascendant pour la recristallisation.
- Amine tertiaire ; iodure de méthyle ; éthanol ; éthanoate d'éthyle.

• Mode opératoire

Travailler sous la hotte, avec des gants.

Placer dans un tube à essais 2 g d'amine tertiaire et 2 g d'iodure de méthyle. Chauffer doucement au souffleur électrique ou placer dans un bain-marie à 40°C pendant 10 minutes. L'iodure de méthyle bout à 43°C.

Refroidir le tube à essais dans un bain d'eau glacée, après y avoir ajouter 2 mL d'éther de pétrole et frotter l'intérieur à l'aide d'une baguette de verre pour amorcer la cristallisation du sel d'ammonium. Effectuer une filtration sur verre fritté. Le solide peut éventuellement être recristallisé dans l'éthanol ou l'éthanoate d'éthyle.

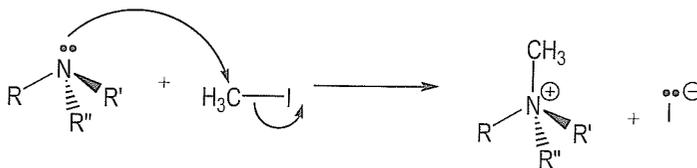
• Sécurité

Les amines sont des composés d'odeur désagréable : il faut travailler sous la hotte avec des gants. L'iodure de méthyle peut avoir des effets toxiques sur le système nerveux central. Il doit être manipulé sous la hotte aspirante branchée.

• Caractérisation

- Prendre la température de fusion de l'iodure d'ammonium quaternaire en utilisant un tube capillaire fermé. Cette température est caractéristique de l'amine tertiaire initiale.

• Mécanisme réactionnel



• Caractéristiques physiques de quelques amines tertiaires et de leurs sels d'ammonium

Amine tertiaire	T _{éb} en °C	T _{fus} de l'iodure de trialkyl(aryl)méthyl iodure
Triéthylamine	89,3 ⁷⁶⁰	(C ₂ H ₅) ₃ N ⁺ CH ₃ I ⁻ : 280°C
Pyridine	115,5 ⁷⁶⁰	(C ₅ H ₅)N ⁺ CH ₃ I ⁻ : 117°C
Tripopylamine	156 ⁷⁶⁰	(C ₃ H ₇) ₃ N ⁺ CH ₃ I ⁻ : 207°C
N,N-diméthylaniline	194,2 ⁷⁶⁰	(C ₆ H ₅)N ⁺ (CH ₃) ₃ I ⁻ : 228°C (décompose)
Tributylamine	216 ⁷⁶⁰	(C ₄ H ₉) ₃ N ⁺ CH ₃ I ⁻ : 180°C
N,N-diéthylaniline	216,3 ⁷⁶⁰	(C ₆ H ₅)N ⁺ (C ₂ H ₅) ₂ (CH ₃) I ⁻ : 102°C

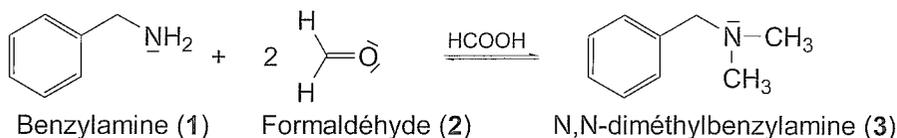
Manipulation n°47

☐ Réaction d'alkylation d'une amine : réaction d'Eschweiler-Clarke

• Objectifs

- Montrer la nucléophilie des amines
- Montrer l'électrophilie du carbone de la fonction carbonyle de l'aldéhyde
- Mécanisme d'addition nucléophile.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain-marie Plaque magnétique chauffante Barreau aimanté Élévateur	Cuve de CCM Lampe U.V.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}
(1)	107,6	2,0 mL	18,2	184-5	0,981
(2) (37%)	30,03	4,2 mL	28		1,083
(3)	135,21				
HCOOH	46,3	2,8 mL		100-1	1,220

• Mode opératoire

Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant ascendant que l'on ne remplira pas d'eau, sont placés 2 ml de benzylamine avec 2,8 ml d'acide méthanoïque.

2,1 ml de méthanal (formaldéhyde) sont alors ajoutés doucement. Le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie tout en agitant, pendant 45 minutes. Lorsque le dégagement gazeux de dioxyde de carbone n'est plus observable, la réaction est terminée, et le mélange réactionnel peut être refroidi.

• Caractérisation

- CCM : éluant : méthanol ; révélateur UV puis ninhydrine (il est nécessaire de chauffer la plaque après emploi de la ninhydrine). Sur la plaque déposer le produit de départ, le produit d'arrivée. Comparer, après révélation aux UV les différents R_f obtenus. Si le test à la ninhydrine se révèle négatif et sachant que la ninhydrine ne révèle pas les amines tertiaires, alors toute la benzylamine de départ a été transformée en N,N-diméthylbenzylamine.

• Remarques

Le dégagement de dioxyde de carbone est dû à la réaction de l'acide formique avec les dérivés imine et ion ammonium intermédiairement formés.

• Sécurité

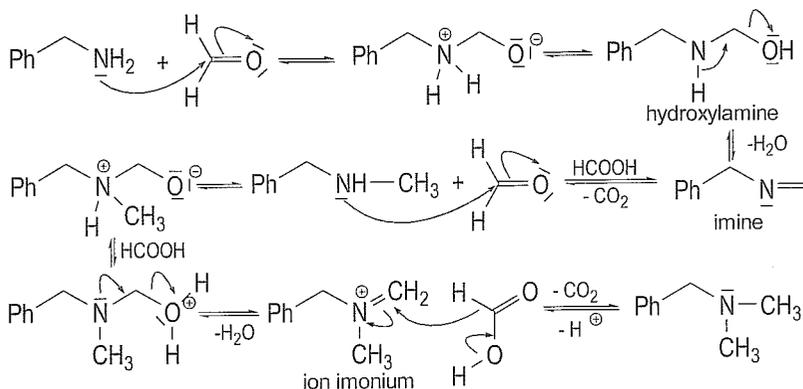
L'acide formique, le formaldéhyde et la N,N-diméthylbenzylamine sont toxiques par inhalation et doivent être manipulés impérativement sous la hotte.

Le formaldéhyde est nocif par ingestion et par contact, il peut entraîner des sensibilisations avec la possibilité d'effets irréversibles.

La N,N-diméthylbenzylamine est un liquide inflammable nocif par ingestion et par contact.

Tous ces composés, y compris la benzylamine, peuvent provoquer des brûlures, et en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



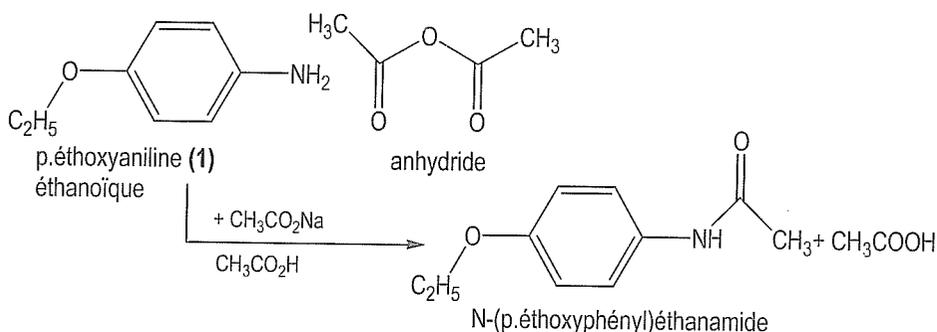
Manipulation n°48

▣ Synthèse d'un amide : la phénacétine

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des amines.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Préparer un médicament antipyrétique et analgésique.

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Becher ; erlenmeyer ; entonnoir ; filtre en papier ; bain-marie à 50°C ; bain d'eau glacée ; fiole à vide et verre fritté ; dispositif de recristallisation ; agitateur magnétique ; barreau aimanté.
- p.Ethoxyaniline (1) ; acide chlorhydrique concentré ; poudre de carbone ; anhydride éthanoïque ; éthanoate de sodium.

• Mode opératoire

Dans un becher de 150 mL, dissoudre 3,3 mL (3,5 g) de (1) dans 50 mL d'eau additionnée de 2,5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Après la dissolution de l'amine, agiter la solution avec 1 g de carbone actif pour décolorer la solution. Filtrer la solution, recueillir le filtrat dans un erlenmeyer de 250 mL placé dans un bain-marie à 50°C. Ajouter alors 3 mL (3,25 g) d'anhydride éthanoïque et agiter le liquide pour dissoudre l'anhydride. Ajouter ensuite 15 mL d'une solution contenant 5 g d'éthanoate de sodium (NaCH_3CO_2 , 3 H_2O). Agiter quinze minutes. Placer ensuite l'erlenmeyer dans un bain de glace et agiter vigoureusement la solution pendant la précipitation du produit. Recueillir les cristaux par filtration sur verre fritté ou büchner, les laver à l'eau glacée et les laisser sécher par succion. La phénacétine, ainsi obtenue est pratiquement pure. On peut éventuellement la recristalliser en utilisant la quantité minimale d'eau. Peser les cristaux secs, établir le rendement. La phénacétine fond à 134-135°C.

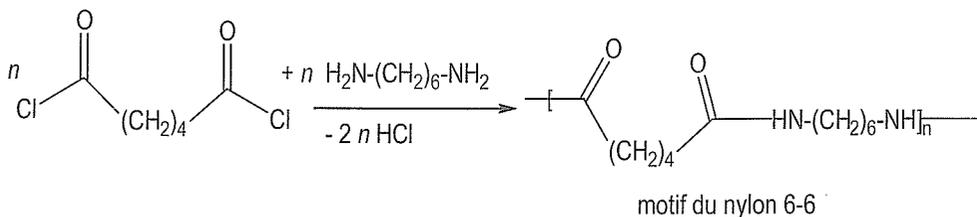
Manipulation n°49

▣ Synthèse d'un polyamide : le nylon 6,6

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des amines.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'une élimination.
- Préparer un polymère par une réaction de polycondensation.

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Becher de 250 mL ; petit crochet en verre ; tige en verre.
- Solution à 5% en masse de chlorure d'adipoyle ($M = 183,05 \text{ g mol}^{-1}$) dans le dichlorométhane (densité $d = 1,327$).
- Solution à 5% en masse de 1,6-diaminohexane ($M = 116 \text{ g mol}^{-1}$) dans l'eau (densité $d = 1,00$).

• Mode opératoire

Utiliser des gants et éviter le contact avec les solutions.

Verser 25 mL de la solution de chlorure d'acyle dans un becher de 100 mL, à l'aide d'une tige de verre, ajouter 25 mL de la solution aqueuse pour que les deux solutions ne se mélangent pas. Un film de nylon se forme immédiatement à l'interface entre les deux solutions. Utiliser un crochet pour l'extraire et enrouler le fil de nylon ainsi obtenu sur une tige en verre.

Récupérer le polymère dans un second becher, le laver avec un mélange équivolume eau-acétone, puis à l'eau et enfin le sécher entre deux couches de papier filtre.

Tester la solubilité du polymère sec dans l'acétone, le toluène, le méthanol. Conclure.

• Remarque

- Le dichlorométhane est toxique par inhalation.
- On peut aussi utiliser du chlorure de sébacyle $\text{ClCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COCl}$ pour préparer du nylon 6,10.

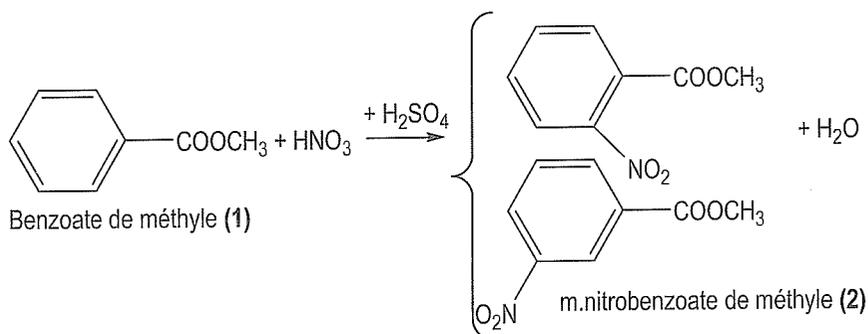
Manipulation n°50

■ Synthèse du 3-nitrobenzoate de méthyle

• Objectifs

- Illustrer la nitration des composés aromatiques.
- Mécanisme de substitution électrophile aromatique.
- Montrer que le substituant $-\text{COOCH}_3$ est *mé*ta orienteur.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
2 erlenmeyers 2 bechers Entonnoir en verre Bain réfrigérant Plaque magnétique Barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	136,16	1,4 g	10,3	199,6	1,089	- 12,3
(2)	181,15					78,5
HNO ₃ pur	63	1,4 g	22,2		1,49	
H ₂ SO ₄ conc.	98	1,4 g	17		1,84	

• Mode opératoire

Verser 3 mL d'acide sulfurique concentré dans un erlenmeyer de 50 mL. Placer l'ensemble dans un bain d'eau glacée, y ajouter sous agitation 1,3 mL (1,4 g) de benzoate de méthyle. On ajoute ensuite, en maintenant la température du milieu réactionnel aux environs de 5-10°C, *goutte à goutte*, le mélange de 1 mL d'acide sulfurique concentré et 1 mL d'acide nitrique pur. L'agitation est maintenue pendant 10 minutes.

Le milieu réactionnel est ensuite jeté sur 10 g de glace, cela permet de précipiter le méta nitrobenzoate de méthyle qui contient une quantité certaine d'orthonitrobenzoate de méthyle.

Filtrer sous vide le produit brut. Laver, sur le filtre le solide avec trois fois 3 mL d'eau pour enlever les acides restants, pour cela, casser le vide, agiter le solvant et le solide, puis remettre la succion.

Laver finalement le solide avec deux fois 1 mL de méthanol froid.

Il est rincé par deux fois 5 mL d'eau.

Sécher le produit, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Purification

Le méta nitrobenzoate de méthyle est éventuellement recristallisé avec du méthanol.

• Caractérisation

- Point de fusion : $T_{\text{fus}} = 78,5^{\circ}\text{C}$.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

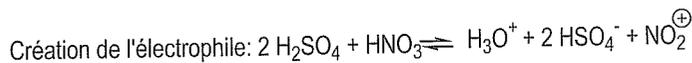
Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétone}$ (50/50 v/v)

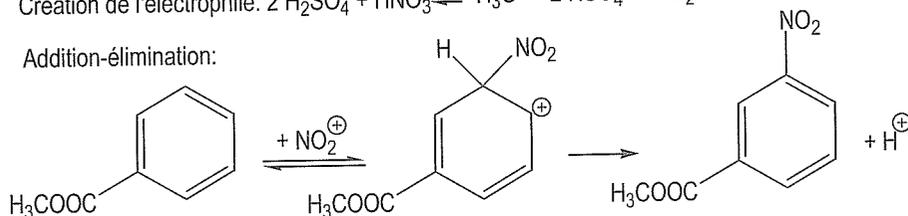
• Sécurité

Tous les composés nitrés sont des poisons potentiels : ils doivent être manipulés avec des gants. Les acides nitrique et sulfurique sont dangereux par contact.

• Mécanisme réactionnel



Addition-élimination:



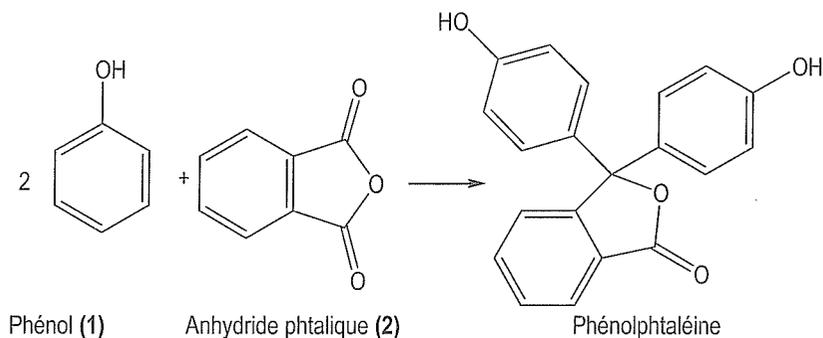
Manipulation n°51

☐ Synthèse de la phénolphtaléine

• Objectifs

- Illustrer la réaction d'acylation du cycle aromatique d'un phénol selon un mécanisme de substitution électrophile aromatique.
- Préparer un indicateur coloré acido-basique.

• Réaction



Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	94,1	3 g	31,8	181,8	1,072	43
(2)	148,12	2,35 g	15,9	295	1,527	131,6

• Mode opératoire

Dans un tube à essais, placer 3 g de phénol, 2,35 g d'anhydride phtalique et 1 g de chlorure de zinc (ZnCl₂) sec et broyé. Placer le tube à essais dans un bain d'huile à 180°C pendant 5 minutes. Laisser refroidir. Dissoudre dans un mélange eau-éthanol.

• Propriétés d'indicateur coloré

Une goutte de la solution précédente est versée dans une solution aqueuse basique (pH > 9), la solution prend une teinte rouge. En milieu fortement basique, l'indicateur redevient incolore.

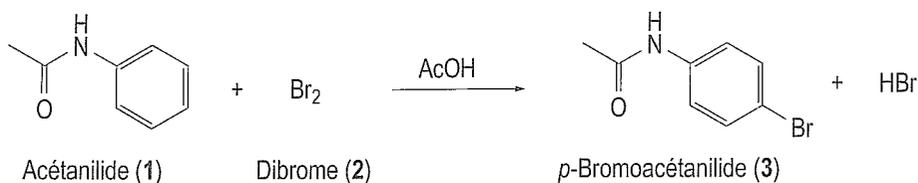
Manipulation n°52

▣ Substitution électrophile aromatique

• Objectifs

- Substitution électrophile aromatique.
- Montrer l'effet *para* directeur du groupe amide, groupe dérivé d'un acide carboxylique.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Analyse
Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Garde à CaCl ₂ Agitateur magnétique Elévateur Barreau aimanté Bain réfrigérant	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	Ballon bicol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe-ballon Elévateur Bain réfrigérant Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité	Cuve de CCM Lampe U.V. Banc Kofler I.R.

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	135,17	1,25 g	9,25			114
(2)	159,81			58,78	3,11	
(3)	214,06					168
AcOH	60,05	5 + 8 mL		118		
Br ₂ + AcOH		6 mL				
NaHSO ₃ (33%)		10 mL				

• Mode opératoire

Préparation du réactif dibrome-acide acétique :

Mélanger 2,5 mL de dibrome dans 5 mL d'acide acétique.

Réaction de substitution électrophile :

1,25 g d'acétanilide, dissous dans 8 mL d'acide acétique glacial, sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium et muni d'une ampoule de coulée. Tout en agitant, on ajoute, goutte à goutte à ce mélange, 6 mL de la solution de dibrome dans l'acide acétique glacial préparée précédemment. La solution brune-rouge est agitée par intermittence durant dix minutes. Des cristaux jaune-orange se forment. 25 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel suivis par 10 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium (33 %). Ceci permet de détruire l'excès de dibrome. Le mélange réactionnel est refroidi par un bain de glace pendant dix minutes. Les cristaux blancs de 4-bromoacétanilide sont filtrés sous vide sur büchner ou verre fritté. Ils sont lavés par deux fois 12,5 mL d'eau froide, puis ils sont séchés.

- **Purification**

Recristallisation éventuelle dans l'éthanol à 95 °.

- **Caractérisation**

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éther de pétrole/éther (95/5)

- **Sécurité**

Le dibrome est un liquide très toxique par inhalation, il provoque de graves brûlures. Il doit être manipulé exclusivement sous une hotte.

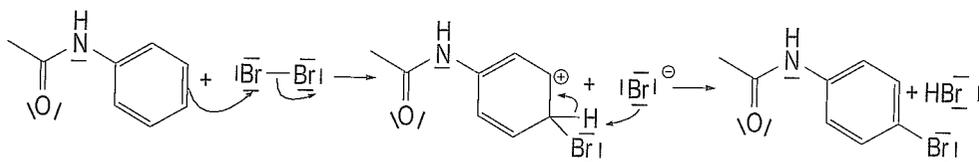
L'acide acétique est un liquide inflammable qui peut provoquer de graves brûlures. Il doit être manipulé sous une hotte car il est irritant pour les voies respiratoires.

L'acétanilide ainsi que le 4-bromoacétanilide sont nocifs et irritants par inhalation, ingestion et par contact avec la peau.

L'hydrogénosulfite de sodium est nocif par ingestion et irritant par contact. En présence d'acide, il dégage un gaz toxique. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

- **Mécanisme réactionnel**



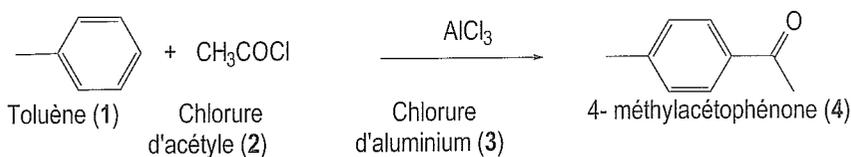
Manipulation n°53

☐ Réaction d'acylation de Friedel et Craft

• Objectifs

- Acylation d'un aromatique.
- Substitution électrophile aromatique.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon tricol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Thermomètre Torion Plaque magnétique Garde à CaCl ₂ Barreau aimanté. Bain-marie ; élévateur	Entonnoir en verre Ampoule à décanter Béchers Erlen Evaporateur rotatif Trompe à eau Ballon monocol	Claisen Thermomètre Torion Séparateur 3 branches 3 ballons monocol Plaque magnétique chauffante Bain d'huile ; élévateur Piège Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Spectrométrie UV Réfractométrie

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d _{20/4}	T _f (°C)	n _D
(1)	92,15	5 + 10 mL	47,2	111	0,87		1,4961
(2)	78,5	1,6 mL	22,4	51	1,10		
(3)	133,34	1,5 g	11,2			194	
(4)	134,18			226	1,00	24	
HCl conc.		3 mL					
NaHCO ₃ sat.		10 mL					

• Mode opératoire

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre sont placés 5 mL de toluène sec et 1,5 g de chlorure d'aluminium. Tout en agitant vivement, ajouter goutte à goutte, 1,6 mL de chlorure d'acétyle en veillant à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 45°C. En fin d'addition maintenir la température au sein du ballon à 45-50°C jusqu'à cessation du dégagement gazeux d'acide chlorhydrique.

Refroidir le milieu réactionnel puis verser le mélange sur 10 g de glace pilée contenant 3 mL d'acide chlorhydrique (11 mol L⁻¹). Transvaser le tout dans une ampoule à décanter. Extraire à l'aide de toluène (10 mL), rincer la phase organique avec 10 mL d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium puis avec 10 mL d'eau. Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre, évaporer sous pression réduite.

Peser et déterminer le rendement.

• Purification

- Distillation sous pression réduite (trompe à eau) éventuelle.

• Caractérisation

- Point d'ébullition

- IR en film

- CCM : éluant : éther de pétrole

- Spectrophotométrie UV (éthanol) : λ_{\max} 252 nm, $\log \varepsilon = 4,18$.

- Test à la 2,4-DNPH

• Remarques

Pour obtenir un rendement maximal, le toluène utilisé au cours de la réaction doit être parfaitement anhydre, le sécher éventuellement une dizaine de minutes sur sulfate de magnésium anhydre. D'autre part, prélever rapidement le chlorure d'acétyle qui s'hydrolyse rapidement.

Afin que le chlorure d'aluminium soit le plus actif possible, il est nécessaire de le sublimer afin d'éliminer l'alumine qui provient de son hydrolyse.

• Sécurité

Le toluène et le chlorure d'acétyle sont des liquides facilement inflammables, ils doivent être conservés dans un endroit ventilé, dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

Le toluène est nocif par inhalation et par contact.

Le chlorure d'acétyle réagit violemment avec l'eau en dégageant de l'acide chlorhydrique. Tout comme le chlorure d'aluminium, c'est un composé corrosif qui peut provoquer des brûlures.

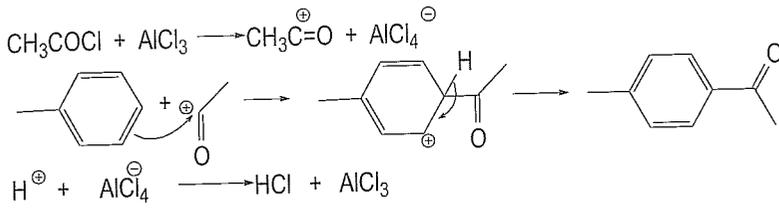
L'acide chlorhydrique peut provoquer des brûlures ; il est nocif par contact avec la peau, en cas d'ingestion et par inhalation.

Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que l'hydrogénocarbonate sont irritants, éviter le contact avec la peau et les yeux. Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

• Mécanisme

Il comporte trois étapes :

- création de l'électrophile
- addition sur le cycle benzénique puis élimination d'un proton
- régénération du catalyseur.



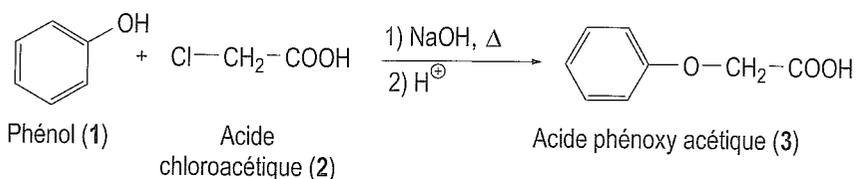
Manipulation n°55

☐ Synthèse d'un éther aromatique

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des ions phénate
- Mécanisme de substitution nucléophile S_N2.
- Montrer le caractère acide de l'hydrogène de la fonction phénol.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
1 erlenmeyer Entonnoir en verre Entonnoir en plastique Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain-marie ; plaque magnétique chauffante ; barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur ; pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Appareil I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	94,11	1 g	10,6	181,7	1,0576	43
(2)	94,5	1,25 g	13,2	188	1,5800	63
(3)	152,15			285 déc.		98-9
NaOH à 33%	40	3,5 mL				
HCl 5 mol L ⁻¹						
Et ₂ O	74,12	30 mL		34,5	0,7138	
CaCO ₃ à 5%	100,09					

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'une ampoule de coulée et surmonté d'un réfrigérant sont placés 1 g de phénol et 3,5 mL de soude à 33%. Ajouter, goutte à goutte, 2,5 mL d'une solution aqueuse d'acide chloroéthanoïque à 50%. Si nécessaire et afin de dissoudre le phénate ajouter un peu d'eau. Chauffer à reflux pendant une heure.

Après refroidissement, diluer le mélange réactionnel avec 10 mL d'eau.

A 0°C, acidifier jusqu'à pH = 1 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 mol L⁻¹, ajoutée goutte à goutte. Transférer le tout dans une ampoule à décanter puis extraire à l'aide de 30 mL d'éther. Laver la phase étherée avec 10 mL d'eau, puis extraire l'acide phényloxyéthanoïque avec 25 mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 5%.

A 0°C, acidifier la phase aqueuse à l'aide d'une solution diluée en acide chlorhydrique. L'acide phényloxyéthanoïque précipite.

Filter sous vide sur büchner ou verre fritté. Le rincer avec deux fois 5 mL d'eau glacée.

Sécher le produit, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Purification

L'éther est éventuellement recristallisé dans l'éthanol aqueux ou dans l'eau.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

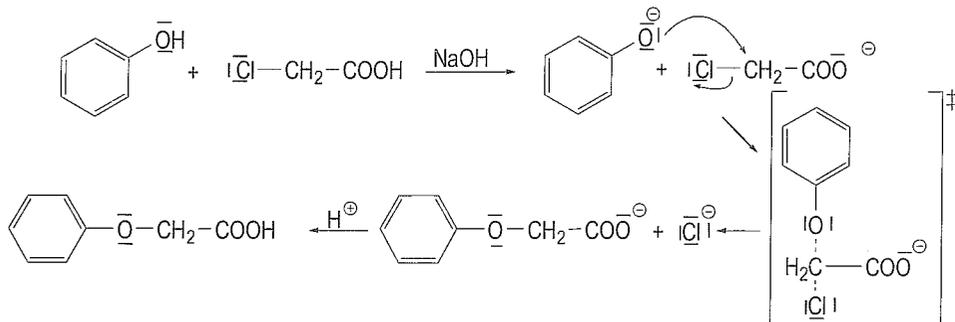
• Sécurité

Le phénol et l'acide chloroacétique sont des solides hygroscopiques très toxiques par contact avec la peau et par ingestion et peuvent provoquer des brûlures. De plus, l'acide chloroacétique est toxique par inhalation. L'acide phénoxyacétique est irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

La soude et les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. De plus, les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Le carbonate de calcium est hygroscopique, irritant pour la peau et les yeux.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



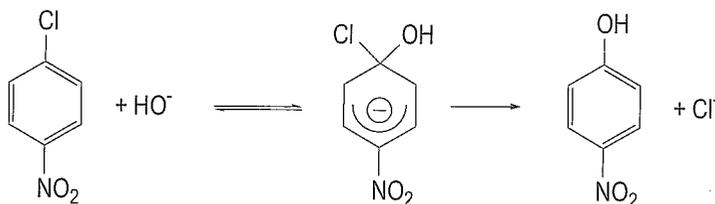
Manipulation n°56

■ Sels de Meisenheimer

• Objectifs

- Illustrer une réaction de substitution nucléophile sur un cycle aromatique fortement désactivé par des groupements électroattracteurs par effet mésomère.
- Mettre en évidence l'intermédiaire anionique appelé sel de Meisenheimer.

• Réaction



Sel de Meisenheimer

Le sel de Meisenheimer est stabilisé par mésomérie, délocalisation de la charge négative à l'extérieur du cycle, on peut le mettre en évidence dans un solvant aprotique polaire comme le diméthylformamide (DMF) où les anions sont faiblement solvatés alors que dans l'éthanol, solvant polaire protique, les anions sont fortement solvatés et la réaction est beaucoup plus lente.

• Réactifs et matériel

- Tube à essai ; pipette Pasteur.
- Paranitrochlorobenzène ; diméthylformamide ; soude à 10% en masse ; éthanol.

• Mode opératoire et résultats

Dissoudre 0,16 g de paranitrochlorobenzène dans 5 mL de DMF et dans 5 mL d'éthanol. Verser ces deux solutions dans deux tubes à essais et y ajouter, *goutte à goutte*, 5 gouttes de soude. Agiter brièvement et observer.

Dans le DMF, la solution devient jaune citron, couleur de l'intermédiaire anionique, alors que dans l'éthanol, la solution reste incolore.

Le sel de Meisenheimer absorbe dans le violet et apparaît jaune.

• Remarque

On peut aussi effectuer la manipulation avec le 2,4-dinitrochlorobenzène (0,2 g dans chacun des deux solvants). L'intermédiaire anionique, encore mieux stabilisé par suite de la présence de deux groupes attracteurs nitro, apparaît rouge dans le DMF.

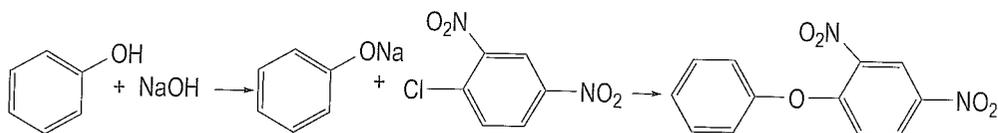
Manipulation n°57

■ Synthèse d'un éther aromatique

• Objectifs

- Illustrer la nucléophilie des phénates
- Mécanisme de substitution nucléophile aromatique.
- Montrer le caractère acide de l'hydrogène de la fonction hydroxyle du phénol.

• Réaction



Phénol (1)

1-Chloro-2,4-dinitro
benzène (2)2,4-dinitrophényl
phényléther (3)

• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
1 erlenmeyer Entonnoir en verre Entonnoir en plastique Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain-marie Plaque magnétique chauffante 2 barreaux aimantés Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe UV Appareil Infra-Rouge Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ₂₀ ⁴	T _f (°C)
(1)	94,11	1 g	10,6	181,7	1,0576	43
(2)	202,55	2 g	9,9			
(3)	260,04			250 ²⁷		70
NaOH	40	0,04 g	10			
EtOH 95°	46,07	30 mL + x		78,5	0,7893	

• Mode opératoire

Dans un erlen dissoudre 0,04 g de soude dans 5 mL d'eau puis ajouter 1 g de phénol. La solution ainsi obtenue est transférée, goutte à goutte, dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée contenant 2 g de chlorodinitrobenzène en solution dans 30 mL d'éthanol à 95°. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux jusqu'à disparition complète de la coloration rouge et apparition d'un précipité important, blanc et fin de chlorure de sodium (30 minutes minimum). Refroidir le milieu réactionnel puis ajouter 30 mL d'eau froide. Filtrer sous vide sur büchner ou verre fritté. Le précipité de dinitrophénylphényléther est refroidi pendant cinq à dix minutes par un bain d'eau glacée. Le rincer avec deux fois 5 mL d'eau. Sécher le produit, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Remarque

Si le chlorodinitrobenzène ne s'est pas solubilisé dans les 30 mL d'éthanol, en ajouter une quantité connue jusqu'à complète dissolution. Lors de la précipitation de l'éther ajouter la même quantité d'eau que d'éthanol. Il est parfois nécessaire de chauffer au reflux pendant une heure.

• Purification

L'éther est éventuellement recristallisé dans l'éthanol.

• Caractérisation

- Point de fusion.
- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.
- CCM

• Sécurité

La soude est corrosive et peut provoquer de graves brûlures (porter des gants).

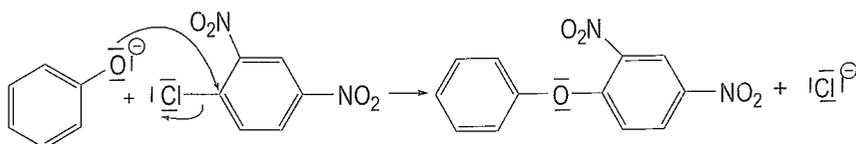
Le phénol est un solide toxique par contact avec la peau et par ingestion.

Le chlorodinitrobenzène ainsi que son éther correspondant est toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau. Il peut induire des allergies par contact.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

L'éthanol est inflammable, il doit être manipulé à l'écart de toute source de chaleur.

• Mécanisme réactionnel



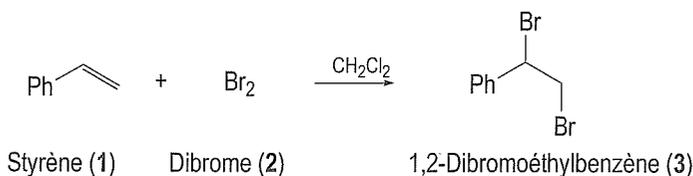
Manipulation n°58

▣ Réaction d'addition électrophile

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des alcènes (réaction caractéristique des insaturations)
- Montrer la nucléophilie des doubles liaisons
- Addition électrophile du dibrome sur les composés éthyléniques.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Bain réfrigérant Plaque magnétique Barreau aimanté Elévateur	Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d	T _f (°C)
(1)	104,15	1 mL	8,73	155-156	0,909 ^{20/4}	- 33
(2)	159,81	0,5 mL	9,16	58,78	3,11 ²⁰	
(3)	263,97					73-74
CH ₂ Cl ₂	84,93	10 + 5 mL		40	1,3266 ^{20/4}	
NaHSO ₃ (33%)		10 mL				

• Mode opératoire

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée sont placés 1 mL de styrène en solution dans 10 mL de dichlorométhane. A ce mélange, on ajoute goutte à goutte, à 0°C, 0,5 mL de dibrome dissous dans 5 mL de dichlorométhane. Un précipité apparaît. 5 mL d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel suivis par 10 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium (33 %). Ceci permet de détruire l'excès de dibrome. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 0°C. Les cristaux formés sont ensuite filtrés sur büchner ou verre fritté. Le gâteau est lavé par deux fois 5 mL d'eau froide puis les cristaux sont séchés.

Peser et établir un rendement.

• Remarque

Le brome étant un composé toxique, l'ampoule de coulée sera bouchée à l'aide d'un bouchon rodé. Si l'ampoule n'est pas isobare, placer un morceau de papier entre le rodage de l'ampoule et le bouchon, afin que le liquide puisse s'écouler sans problème dans le ballon.

• Purification

Recristallisation éventuelle dans le chloroforme.

• Caractérisation

- Point de fusion

- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ.

- CCM : éluant : heptane

• Sécurité

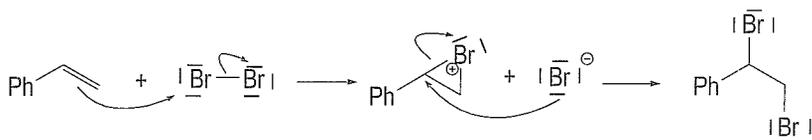
Le styrène est un produit inflammable, nocif par inhalation, irritant pour les yeux et la peau, il doit être manipulé exclusivement sous une hotte.

Le 1,2-dibromoéthylbenzène est irritant par contact et par inhalation

Le dibrome est un liquide très toxique par inhalation, il provoque de graves brûlures. Il doit être manipulé exclusivement sous une hotte.

Pour tous ces composés, en cas de contact, laver rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



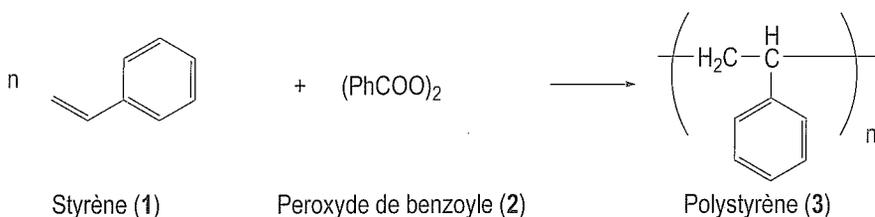
Manipulation n°59

■ Réactions de polymérisation par polyaddition : le polystyrène

• Objectifs

- Polymérisation anionique
- Polyaddition

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement
Ballon (100 mL)	Erlen (100 mL)
Réfrigérant ascendant	Büchner ou fritté
Plaque magnétique chauffante	Fiole à vide
Élévateur ; bain d'huile	Joint d'étanchéité
Bain réfrigérant	Trompe à eau

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}
(1)	104,15	2 mL	17,4	145,2	0,906
		3 mL	26,1		
(2)	242,23	100 mg	0,4		
		200 mg	0,8		
Toluène	92,14	10 mL		110,6	0,8669
EtOH	46,07	50 mL		78,5	0,7893

• Mode opératoire

Polymérisation en masse :

Dans un tube à essais, introduire 2 mL de styrène préalablement débarrassé de l'inhibiteur de radicaux. Le chauffer doucement à l'aide du bain d'huile puis, sans chauffer, ajouter une pointe de

spatule de peroxyde de benzoyle (environ 100 mg). Laisser quelques minutes puis refroidir. Le polystyrène se forme. Il a l'aspect d'une masse transparente.

Polymérisation en solution :

Placer dans le ballon, muni d'un réfrigérant sans circulation d'eau, 10 mL de toluène et 3 mL de styrène débarrassé de l'inhibiteur de radical. Ajouter deux pointes de spatule de peroxyde de benzoyle (environ 200 mg). Chauffer le mélange pendant dix minutes à ébullition douce. Refroidir et verser le contenu du ballon dans un erlen contenant de l'éthanol. Le polystyrène précipite sous forme d'une poudre blanche qui est filtrée sous vide à l'aide du bûchner.

• Caractérisation

Dissolution dans le toluène et précipitation dans l'éthanol.

• Remarques

L'inhibiteur de radical, l'hydroquinone, est éliminé par lavage du styrène, dans une ampoule à décanter, à l'aide d'une solution de soude, ou en distillant le styrène commercial.

• Sécurité

L'éthanol, le styrène et le toluène sont des liquides inflammables. Ils doivent être conservés dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou sources d'étincelles. Eviter l'accumulation de charges électrostatiques.

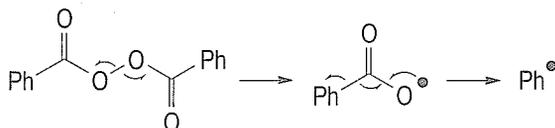
Le toluène et le styrène sont nocifs par inhalation et doivent être manipulés sous la hotte. Le styrène est de plus irritant pour la peau et les yeux.

Le peroxyde de benzoyle est, comme tous les peroxydes, instable. Il ne faut jamais le chauffer à sec, ni même fortement en solution, il est sensible aux chocs et aux frottements ou à d'autres sources d'ignition, avec risque d'explosion. C'est une substance irritante qui peut entraîner des sensibilisations par contact. Elle doit être conservée dans un endroit frais, à l'écart des acides, des réducteurs et des catalyseurs de polymérisation.

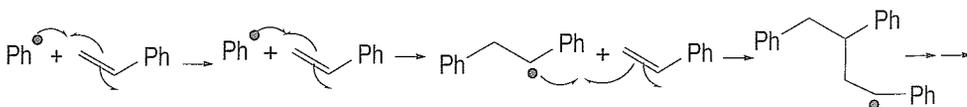
Pour ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel

Initiation



Propagation



Terminaison

Duplication de tous les radicaux existant dans le milieu réactionnel.

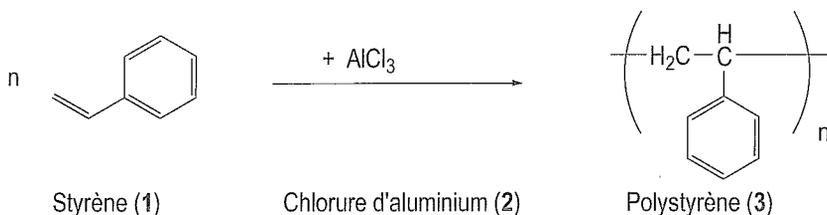
Manipulation n°60

▣ Réactions de polymérisation par polyaddition : le polystyrène

• Objectifs

- Polymérisation cationique
- Polyaddition
- Illustration de la réactivité des alcènes

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement
Ballon bicol (100 mL)	Fliale à vide
Réfrigérant ascendant	Trompe à eau
Elévateur	
Bain réfrigérant	
Garde à CaCl ₂	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	T _f (°C)	d ^{20/4}
(1)	104,15	3 mL	26,1	145,2		0,906
(2)	133,34	300 mg			194	
Cyclohexane		5 mL		81		0,7700
Toluène	92,14	10 mL		110,6		0,8669
EtOH	46,07	25 + 50mL		78,5		0,7893

• Mode opératoire

Dans le ballon muni d'une ampoule de coulée surmonté d'un réfrigérant et d'une garde à CaCl₂, introduire 3 mL de styrène bien sec et le cyclohexane. Ajouter lentement une pointe de spatule de chlorure d'aluminium anhydre. Une coloration rouge brique apparaît et la température du mélange s'élève rapidement. Quand la réaction vive est terminée, ajouter 25 mL d'éthanol par l'ampoule de coulée. La coloration disparaît et le polystyrène précipite sous forme d'une masse blanche

visqueuse. Éliminer le surnageant. Transvaser ce polymère dans une fiole à vide que l'on bouche. Tirer doucement au début afin d'éliminer les traces de solvant. Le polymère gonfle montrant la possibilité de formation de polystyrène expansé. De même montrer que le polymère est soluble dans le toluène et peut précipiter dans l'éthanol.

• Caractérisation

Dissolution dans le toluène et précipitation dans l'éthanol.

• Remarques

Pour ce type de polymérisation, il n'est pas nécessaire d'éliminer l'hydroquinone qui est un inhibiteur de radicaux libres.

Le chlorure d'aluminium doit être parfaitement anhydre, le sublimer si nécessaire.

• Sécurité

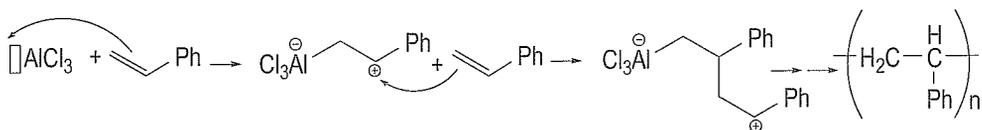
L'éthanol, le styrène, le toluène et le cyclohexane sont des liquides inflammables. Ils doivent être conservés dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou sources d'étincelles et dans un endroit ventilé. Éviter l'accumulation de charges électrostatiques.

Le toluène et le styrène sont nocifs par inhalation et doivent être manipulés sous la hotte. Le styrène est de plus irritant pour la peau et les yeux. Le cyclohexane est irritant pour la peau.

Le chlorure d'aluminium est un solide corrosif qui provoque des brûlures il doit être conservé dans un récipient fermé à l'abri de l'humidité. Éviter tout contact avec la peau.

Pour ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment la partie atteinte avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



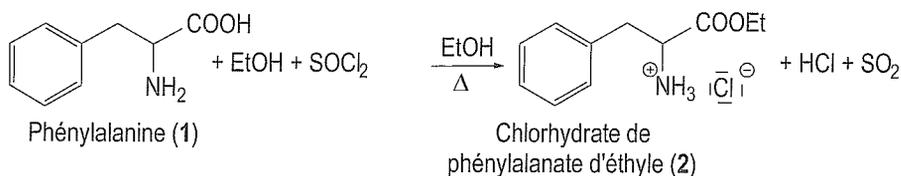
Manipulation n°61

▣ Réaction d'estérification d'un aminoacide

• Objectifs

- Illustrer les réactions d'estérification
- Montrer que le groupement amine est basique
- Mécanisme d'addition nucléophile suivie d'une élimination

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL)	Ballon monocol	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Ampoule de coulée	Evaporateur rotatif	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Réfrigérant ascendant	Büchner ou fritté	Chauffe ballon	I.R.
Garde à CaCl ₂	Fiole à vide	Elévateur	Polarimètre
Bain réfrigérant	Joint d'étanchéité	Pierres ponce	Banc Kofler
Plaque magnétique chauffante	Trompe à eau	Büchner ou fritté	
Elévateur ; bain-marie		Fiole à vide	
Barreau aimanté		Joint d'étanchéité	
		Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)	n _D ²⁰
1	165,19	500 mg	3,03			270-275 (déc.)	
SOCl ₂	118,97	0,33 mL	4,54	76	1,6300	-105	1,520
EtOH	46,06	3,5 mL	59,3	78	0,7800	-144	1,3615
2	229,71					154-157	
Et ₂ O		5 mL					

• Mode opératoire

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium et d'une ampoule de coulée, 500 mg de phénylalanine en suspension dans 3,5 mL d'éthanol absolu. Le ballon est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain d'eau glacée. Puis ajouter goutte à goutte 0,33 mL de chlorure de thionyle. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant 45 minutes, tout en agitant vigoureusement. Le mélange réactionnel jaune pâle est refroidi à température ambiante. L'éthanol est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif dont le bain-marie sera à une température de 30°C puis de 40°C. Le résidu formé de cristaux de chlorhydrate d'ester est agité pendant cinq minutes en présence de 5 mL d'éther anhydre. Les cristaux sont filtrés sur Büchner ou verre fritté puis séchés.

Peser et déterminer le rendement.

• Purification

Recristallisation éventuelle dans l'éthanol absolu.

• Caractérisations

Point de fusion.

CCM : éluant : éthanoate d'éthyle. Déposer sur la plaque la solution alcoolique d'ester obtenu avant évaporation.

Spectre IR : faire le spectre sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol.

Polarimétrie : $[\alpha]_D^{20} = +33,7^\circ$ ($c = 2 \text{ mol L}^{-1}$ dans l'éthanol).

• Remarques

Au cours de la réaction, il y a un dégagement de dioxyde de soufre, gaz toxique. Lors de l'addition de chlorure de thionyle, l'aminoacide, se transformant en chlorhydrate, se dissout progressivement, le chlorure d'hydrogène étant formé par l'action de l'éthanol sur le chlorure de thionyle. L'éthanol doit être absolu afin d'obtenir des rendements corrects en ester. L'emploi d'éthanol en excès permet de déplacer l'équilibre de l'estérification vers la formation de l'ester. De plus le chlorure de thionyle agit comme agent de déshydratation puisque le sulfite formé peut réagir avec l'eau formée au cours de la réaction, ce qui permet aussi de déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.

• Sécurité

La (L)-phénylalanine ainsi que le chlorhydrate de son ester éthylique sont irritants, il est nécessaire d'éviter tout contact avec la peau et les yeux.

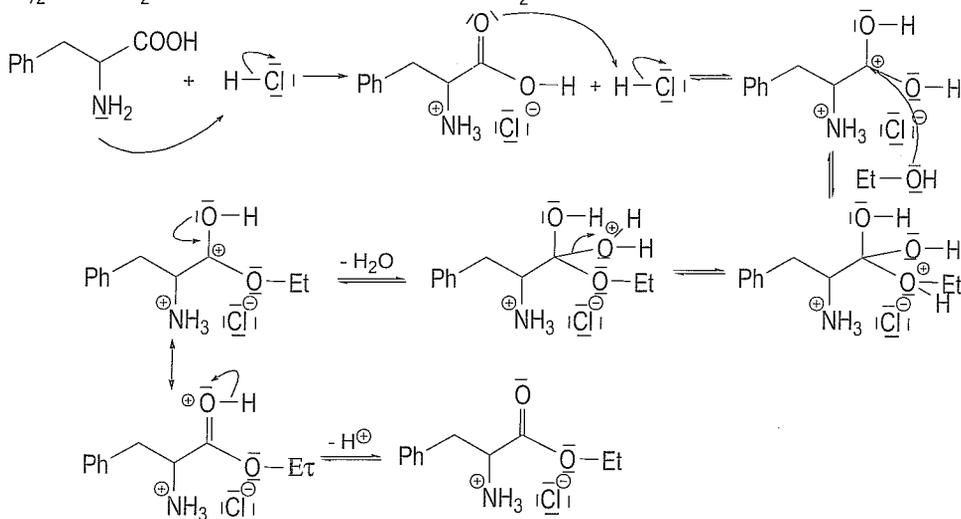
Le chlorure de thionyle est un liquide corrosif qui réagit violemment avec l'eau en dégagant de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de soufre qui est un gaz très toxique. Il est nocif par inhalation et par ingestion. Il est irritant pour les voies respiratoires. Il est lacrymogène et se décompose sous l'action de la lumière. Travailler exclusivement sous la hotte ventilée.

Le chlorure de calcium est irritant pour les yeux, les muqueuses et la peau. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques.

• Mécanisme réactionnel



Manipulation n°62

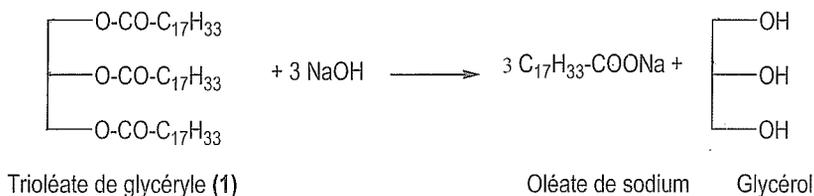
■ Préparation d'un savon

• Objectifs

- Réaliser l'hydrolyse basique d'une huile végétale.
- Illustrer les propriétés des savons.

• Réaction

On réalise la saponification de l'huile de tournesol, nous supposons qu'elle est formée d'un corps gras unique proposé dans l'équation de la réaction.



• Matériel et réactifs

- Ballon de 250 mL ; chauffe-ballon ; réfrigérant à eau ; éprouvette de 100 mL ; becher ou verre à pied de 500 mL ; baguette de verre ; filtre Büchner ; pierres ponce.
- Huile de tournesol ; solution saturée en chlorure de sodium ; solution de soude : 50 g d'hydroxyde de sodium en solution dans 50 mL d'eau et 50 mL d'éthanol.

• Mode opératoire

Réaction de saponification

Introduire dans le ballon : 100 mL de la solution basique, 50 mL d'huile de tournesol et trois grains de pierre ponce.

Monter le réfrigérant et chauffer à reflux pendant 20 minutes. Régler la température de sorte que les vapeurs d'alcool se condensent dans le premier tiers inférieur du réfrigérant.

Relargage du savon formé

Au bout de 20 minutes, arrêter le chauffage du ballon, attendre que le ballon soit tiède pour enlever le réfrigérant. Verser la solution encore chaude dans le becher contenant la solution saturée de NaCl. Agiter l'ensemble pendant une bonne minute.

Vider ensuite lentement le contenu du becher sur le filtre büchner. Rincer le savon hors aspiration avec deux fois 50 mL d'eau glacée. Laisser ensuite fonctionner l'aspiration afin de sécher au maximum le savon.

Peser le gâteau de savon obtenu et en déduire le rendement brut. L'huile de tournesol a une masse volumique voisine de 920 g L^{-1} .

• **Sécurité**

La solution basique est corrosive pour la peau et les muqueuses.

• **Remarque**

Préparation instantanée d'un savon : mélanger dans un becher 10 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 50 mL d'éthanol et 15 mL d'huile végétale dissoute dans 30 mL d'éther éthylique. Observer la formation d'un précipité que l'on peut filtrer.

• **Propriétés des savons**

- Réaliser une solution de savon dans l'eau.
- Observer son aspect.
- Prendre le pH de la solution.
- Ajouter respectivement dans quatre échantillons de la solution savonneuse : quelques gouttes d'acide chlorhydrique ; quelques gouttes d'une solution saturée de chlorure de calcium, de chlorure de sodium, de chlorure de fer(III). Observer l'aspect des contenus des tubes à essais.

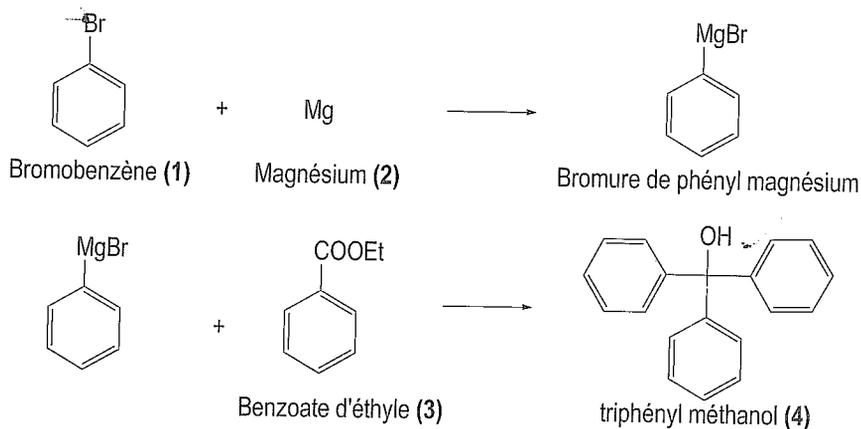
Manipulation n°63

Formation et réaction des organomagnésiens

Objectifs

- Préparation d'un organomagnésien
- Réaction d'un organomagnésien sur un ester.
- Mécanisme d'addition nucléophile suivi d'élimination.

Réaction



Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL)	Ampoule à décantier	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM
Ampoule de coulée	Erlens	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Réfrigérant ascendant	Béchers	Chauffe ballon	I.R.
Garde à <chem>CaCl2</chem>	Bain réfrigérant	Büchner ou fritté	Banc Kofler
Sèche-cheveux ; plaque magnétique	Evaporateur rotatif	Fiole à vide	Spectrophotomètre U.V.
Elévateur ; barreau aimanté	Ballon monocol	Joint d'étanchéité	
	Trompe à eau	Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	Téb (°C)	d _{20/4}	Tf (°C)	n _D ²⁰
(1)	157,01	4,32 mL	41,14	156,43 ¹⁸	1,495	-30	1,5597
(2)	24,305	1 g	41,14	1107	1,740	648,8	
(3)	150,18	2,87 mL	20,0	213,87 ¹⁰	1,0468	-34,6	
Et ₂ O	74,12	20 mL		34,5	0,7138	-116	1,3506
(4)	260,34			380	1,199	164,2	
H ₂ SO ₄ conc.		1,8 mL					
NaHCO ₃ sat.		35 mL					
NH ₄ Cl		1,8 g					

• Mode opératoire

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 1 g de tournure de magnésium et un cristal d'iode. Le réfrigérant est surmonté d'une garde à chlorure de calcium. Dans l'ampoule de coulée est placé 4,32 mL de bromobenzène en solution dans 20 mL d'éther éthylique anhydre. A l'aide d'un sèche-cheveux, l'iode contenu dans le ballon est vaporisé (apparition de vapeurs violettes). Après refroidissement, le magnésium est recouvert de quelques mL (de 2 à 3 mL) de la solution étherée de bromobenzène. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à ébullition du solvant. Si l'organomagnésien se forme, après arrêt du chauffage, l'éther continu à bouillir car la réaction est exothermique. Si la réaction est ainsi auto entretenue ajouter, goutte à goutte, le contenu de l'ampoule de coulée. L'addition doit être suffisamment lente afin que la réaction ne s'emballe pas, mais elle doit cependant être suffisamment rapide afin qu'elle ne s'arrête pas. En fin d'addition, le mélange réactionnel est chauffé à reflux à l'aide du sèche cheveux, pendant une heure. Au bout de ce laps de temps, le mélange est refroidi à température ambiante puis à l'aide d'un bain d'eau glacée. Par l'ampoule de coulée est rajouté rapidement mais goutte à goutte, 2,87 mL de benzoate d'éthyle en solution dans 20 mL d'éther anhydre. Puis, ce nouveau mélange est chauffé à reflux pendant une heure, tout en agitant. Afin de neutraliser le milieu réactionnel, de détruire éventuellement l'organomagnésien et le magnésium qui n'auraient pas réagi, on verse, goutte à goutte, tout en refroidissant le ballon à 0°C, une solution froide constituée de 1,8 mL d'acide sulfurique concentré dilué dans 55 mL d'eau. Agiter vigoureusement jusqu'à obtenir un milieu homogène. S'il reste du solide ajouter alors 1,8 g de chlorure d'ammonium. Transvaser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Extraire. La phase organique est lavée successivement avec 35 mL d'eau, 35 mL d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate de sodium, puis avec 35 mL de l'eau (jusqu'à pH neutre). La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium ou de magnésium. Après évaporation du solvant sous pression réduite, un solide blanc de triphénylméthanol est obtenu, mélangé éventuellement avec du biphenyle, produit de duplication.

• Purification

Recristallisation éventuelle avec un mélange de dichlorométhane et de pentane. Lorsque tout le solide est dissous à chaud dans le minimum de dichlorométhane, ajouter par le haut du réfrigérant du pentane (4 fois plus que le volume de dichlorométhane utilisé pour solubiliser le solide à chaud. Le lavage des cristaux se fera à l'aide de pentane. Pour 2 g de cristaux impurs, il faut de l'ordre de 4 mL de dichlorométhane et 16 mL de pentane. L'évaporation du filtrat (eaux mères de recristallisation) permettra d'estimer la quantité d'impuretés.

• Caractérisation

- Point de fusion.

- CCM : éluant : dichlorométhane. Déposer sur la plaque le benzoate d'éthyle, le bromobenzène et le triphénylméthanol dissous dans de l'éther et éventuellement les eaux mères de recristallisation. Ainsi, il sera possible de déterminer qualitativement si la réaction est complète.

- Spectre IR : en pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou dans le nujol. Comparer le spectre du produit final avec celui du benzoate de méthyle.

- Spectre UV : triphénylcarbinol λ_{\max} 240 nm ($\log \epsilon_{\max} = 3,16$ dioxane), $\lambda_{\max} = 253$ nm ($\log \epsilon_{\max} = 3,26$ dioxane), $\lambda_{\max} = 247$ nm ($\log \epsilon_{\max} = 4,24$ éthanol).

Remarques

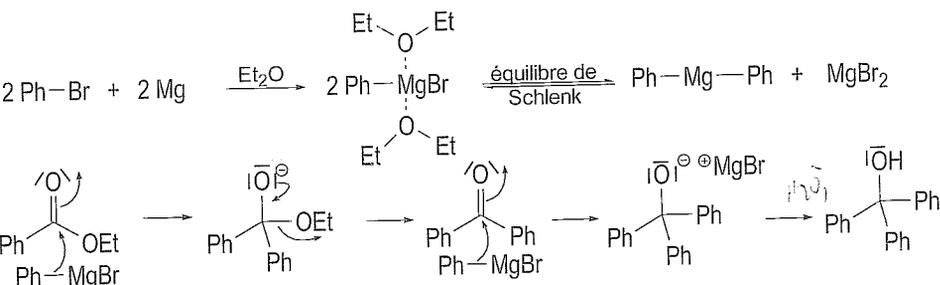
est possible de remplacer le benzoate d'éthyle par le benzoate de méthyle.
 La verrerie doit être parfaitement sèche, afin que l'organomagnésien puisse se former. Il est nécessaire de boucher l'ampoule de coulée, mais si celle-ci n'est pas isobare, intercaler un bout de papier entre le bouchon de l'ampoule et le rodage pour que le liquide puisse s'écouler facilement dans le ballon.

Le cristal d'iode permet d'activer l'attaque des copeaux de magnésium en formant $MgBr_2$.
 La réaction s'arrête, alors que l'addition du bromure n'est pas terminée, stopper l'addition, chauffer le contenu du ballon à l'aide du sèche-cheveux et agiter éventuellement la solution.
 La présence d'eau se caractérisera par un aspect laiteux de la solution, traduisant la formation de l'hydroxyde de magnésium.
 Lors de la recristallisation, il est possible de remplacer le pentane par de l'éther de pétrole (mélange d'alcanes).

Sécurité

Le bromobenzène est inflammable et irritant pour la peau, il ne doit pas être jeté à l'évier car il est très toxique pour les organismes aquatiques. Les solutions d'acide sulfurique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. Les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée. Le chlorure d'ammonium et le biphenyle sont nocifs par ingestion (éviter de respirer des poussières). Ils sont de même irritant pour les yeux et la peau comme le triphénylcarbinol. Le chlorure de calcium est irritant pour les yeux, les muqueuses et la peau. Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le bicarbonate sont irritants, éviter le contact avec la peau et les yeux. Pour tous ces composés, en cas de contact, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment. L'éther est extrêmement inflammable et peut former des peroxydes explosifs. Il est nocif en cas d'ingestion et c'est un narcotique. Il doit être conservé dans un endroit ventilé, à l'écart de toute flamme, de source d'étincelles ou de charges électrostatiques. Selon sa pureté et son état, le magnésium peut s'enflammer facilement ; au contact de l'eau, il dégage de l'hydrogène qui est un gaz extrêmement inflammable. Ce feu ne doit en aucun cas être éteint avec de l'eau. Il est donc impératif de conserver le magnésium dans un récipient fermé à l'abri de l'humidité.

Mécanisme réactionnel



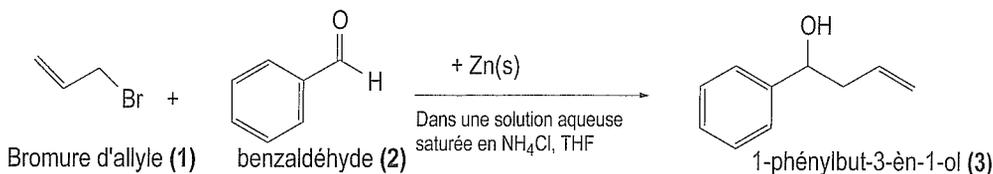
Manipulation n° 64

▣ Formation et réaction d'un organozincique

• Objectifs

- Préparation d'un organozincique.
- Réaction d'un organozincique sur un aldéhyde.
- Mécanismes d'addition nucléophile suivi d'élimination.

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Ballon monocol de 25 mL ; réfrigérant ascendant ; ampoule de coulée ; dispositif de filtration sous vide. Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Bromure d'allyle ; benzaldéhyde ; zinc en poudre ; tétrahydrofurane (THF) ; laine de verre ; diéthyléther ; sulfate de sodium sec.

• Mode opératoire

Réaction d'addition

Opérer sous la hotte, avec des gants.

A un mélange de 0,78 g (12 mmol) de poudre de zinc, non traité et disponible commercialement et de 10 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium, on ajoute 1,02 mL (10 mmol) de benzaldéhyde dissous dans 5 mL de THF.

Ce mélange est agité énergiquement dans le ballon de 25 mL.

On ajoute à l'aide d'une pipette graduée, par l'intermédiaire du réfrigérant, 1,04 mL (12 mmol) de bromure d'allyle.

Une réaction se produit immédiatement, avec disparition de la poudre de zinc.

Le mélange est agité pendant 30 minutes puis on ajoute 5 mL de diéthyléther.

Séparation du produit

Filter le milieu réactionnel sur un tampon de laine de verre pour éliminer le zinc n'ayant pas réagi et les sels de zinc qui se sont formés. Le précipité est lavé avec 2 mL de diéthyléther.

Le filtrat est placé dans une ampoule à décanter, la phase organique (inférieure) est séparée.

On extrait une nouvelle fois la phase aqueuse avec 2 mL d'éther.

Les phases organiques sont réunies et séchées avec un minimum de sulfate de sodium.

On élimine ensuite l'éther par évaporation sous vide : on obtient ainsi le 1-phénylbut-3-èn-1-ol sous forme d'une huile incolore.

• Caractérisation

- Prendre l'indice de réfraction : $n^{21,5} = 1,5289$.
- Spectre IR : en pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou dans le nujol. Comparer le spectre du produit final avec celui du benzaldéhyde.

• Remarques

- Il est important d'utiliser pour cette manipulation un ballon à fond rond pour permettre une agitation efficace du mélange et un bon contact entre la solution et le zinc solide.
- L'ajout du bromure d'allyle doit se faire goutte à goutte et chaque goutte doit tomber directement au sein du mélange réactionnel, afin d'augmenter le rendement de la transformation.

• Sécurité

Le bromure d'allyle est toxique, il s'agit d'un liquide inflammable.
Il faut travailler sous la hotte, loin de toute flamme, en utilisant des gants.
Le tétrahydrofurane est un liquide toxique par inhalation et contact.

Manipulation n°65

■ Solubilité de l'eau dans les solvants organiques

• Objectifs

- Mise en évidence de la relative solubilité de l'eau dans le diéthyléther.
- Détermination quantitative de cette solubilité.

■ 65.1. Solution étherée saturée en eau

Dans deux éprouvettes de 10 mL verser 5,0 mL d'eau et 5,0 mL d'éther.

Mélangeons les deux solutions : on observe la formation de deux phases liquides non miscibles. La phase inférieure, phase aqueuse a un volume supérieur à 5 mL : l'eau a dissous une partie de l'éther et de même l'éther a dissous une certaine quantité d'eau : on obtient une solution étherée saturée d'eau.

Pour rendre le phénomène encore plus visible, on utilise une solution aqueuse saturée de diiode dans l'eau pure ; le diiode est faiblement soluble dans l'eau, 0,3 g (1,2 mmol) de diiode par litre d'eau.

Mélangeons 5,0 mL de cette solution saturée avec 5,0 mL d'éther et agitions l'ensemble. La phase étherée dissout préférentiellement le diiode et prend une couleur orangé.

■ 65.2. Mise en évidence de l'eau dissoute par spectrométrie infrarouge

- Prendre le spectre IR de l'éther anhydre
- Prendre ensuite le spectre IR de la solution d'éther saturée d'eau (couche supérieure de la première expérience) : mettre en évidence les bandes d'absorption caractéristiques de la liaison O-H.

$\nu_{\text{O-H}} \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ sous forme de bande large.

$\nu_{\text{C-O-C}} \approx 1150-1070 \text{ cm}^{-1}$.

■ 65.3. Dosage de l'eau par la méthode de Karl-Fischer

Cette méthode est bien applicable pour déterminer la quantité d'eau dissoute dans une masse connue d'éther. Se reporter à la manipulation n°11-3.

Manipulation n°66

▣ Utilisation d'agents desséchants

• Objectif

- Choix de différents composés pour sécher des phases organiques.

▣ 66.1. Choisir un desséchant

Dans ce choix rentrent en considération les propriétés de la substance à sécher et les caractéristiques des différents agents desséchants.

L'efficacité d'un agent desséchant est une conjonction de trois facteurs : sa *capacité* (masse d'eau pouvant être récupérée par gramme de desséchant), sa *vitesse d'absorption* et l'*intensité d'absorption* (quantité d'eau restante même en présence d'un excès de desséchant).

Tableau donnant les caractéristiques de quelques desséchants classiques :

Desséchant	Capacité	Vitesse d'absorption	Intensité d'absorption
Chlorure de calcium	Elevée	Moyenne	Elevée
Sulfate de calcium	Faible	Très grande	Très élevée
Sulfate de magnésium	Elevée	Grande	Moyenne
Tamis moléculaire	Faible	Grande	Elevée
Carbonate de calcium	Moyenne	Moyenne	Moyenne
Sulfate de sodium	Très élevée	Faible	Faible

Les desséchants les plus fréquemment utilisés sont en fait le chlorure de calcium pour sécher les hydrocarbures et les composés halogénés ; le sulfate de magnésium anhydre et les tamis moléculaires.

▣ 66.2. Tester les performances des agents desséchants

- Préparer une solution étherée saturée d'eau en mélangeant 50 mL d'éther et 30 mL d'eau. Récupérer la phase organique.
- Séparer cette solution en quatre fractions identiques de 10,0 mL. Ajouter dans chaque fraction 2 g d'agent desséchant au choix. Agiter pendant 5 minutes. Puis effectuer un dosage de l'eau résiduelle par la méthode de Karl Fischer sur un prélèvement de 2 mL de la phase organique.
- En déduire l'efficacité relative des différents desséchants utilisés.

Manipulation n°67

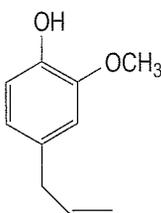
☐ Extraction d'un phénol d'un produit naturel : l'eugénol

• Objectifs

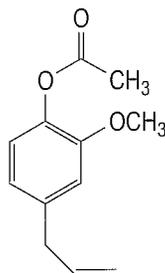
- Extraction de l'eugénol du clou de girofle.
- Caractère acide de la fonction hydroxyle du phénol
- Isolement d'un phénol et de son acétate correspondant.

• Réaction

L'eugénol et l'éthanoate d'eugényle sont les constituants principaux du clou de girofle. L'eugénol est le composé majoritaire. Ces deux produits peuvent être extraits par **hydrodistillation**.



Eugénol (1)



éthanoate d'eugényle (2)

• Matériel et réactifs

Extraction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre ; mortier + pilon ; ballon bicol (250 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Allonge de distillation Torion ; thermomètre Chauffe-ballon ; pierre ponce Elévateur ; mortier Eprouvette de 150 mL Clous de girofle	Ampoule à décanter Bécher 2 Erlen Entonnoir en verre Ballon monocol (100 mL) Evaporateur rotatif.	Ampoule à décanter Bécher 2 Erlen Entonnoir Ballon monocol (100 mL) Evaporateur rotatif.	Cuve de CCM. Lampe U.V. I.R. Réfractomètre Banc Kofler

Composé	M	Quantité	Téb (°C)	d ^{20/4}	Tf (°C)	n _D ²⁰
(1)	164,20		253,2	1,0652	- 7,5	1,5407
(2)	206,24		127-8	1,0806	30-1	1,5205
CH ₂ Cl ₂	84,93	3 x 20 mL	40	1,3266		1,4242
Et ₂ O	74,12	2 x 5 mL	34,5	0,7138		1,3526

• Mode opératoire

Hydrodistillation :

Placer dans un ballon muni d'une ampoule de coulée, surmonté d'une tête de distillation comportant un thermomètre et raccordée à un réfrigérant, 5 g de clou de girofle préalablement pilé et 50 mL

d'eau. Porter le tout à reflux. Ajouter peu à peu de l'eau par l'ampoule de coulée afin de maintenir le volume d'eau dans le ballon constant.

Distiller jusqu'à obtenir environ 100 mL de distillat (récupération dans une éprouvette).

Saturer la phase aqueuse avec du sel.

Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter et extraire par trois fois 10 mL de dichlorométhane.

Sécher les phases organiques réunies sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre.

Filtrer, évaporer le solvant sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Garder une goutte de liquide.

Séparation de l'eugénol et de l'éthanoate d'eugényle.

Dissoudre le mélange dans 10 mL d'éther et le transvaser dans une ampoule à décanter contenant 10 mL d'une solution aqueuse saturée en bicarbonate. Extraire une seconde fois la phase étherée avec 10 mL d'une solution saturée en bicarbonate. Après séchage sur sulfate de sodium ou de magnésium, l'éther de la phase organique est évaporé sous pression réduite. L'éthanoate d'eugényle est isolé.

Les phases aqueuses sont réunies puis acidifiées ($\text{pH} \approx 1$) à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentré. Cette solution est transférée dans une ampoule de coulée puis extraite par deux fois 5 mL d'éther. Après séchage de la phase étherée par du sulfate de sodium ou de magnésium anhydre, le solvant est évaporé sous pression réduite. L'eugénol est ainsi obtenu.

• Caractérisation

- CCM : éluant : CH_2Cl_2 /alcane (90/10 v/v). Révélation par l'U.V. puis par l'iode. Déposer le mélange brut d'extraction et les composés obtenus après extraction. Pour obtenir une CCM correcte diluer très fortement l'eugénol avant de le déposer sur la plaque de silice.

- Infra-Rouge sur film.

- Mise en évidence de la double liaison : décoloration d'une solution de brome dans du dichlorométhane.

- Point de fusion de l'éthanoate d'eugényle.

- Indice de réfraction.

• Remarques

Le sel permet d'effectuer un relargage. Si, après évaporation, la phase contenant l'éthanoate d'eugényle ne conduit pas à un solide, c'est qu'il existe des traces d'eugénol, le mettre en évidence par CCM.

• Sécurité

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui touche les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte. Les solutions d'acide chlorhydrique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. Les vapeurs de ces acides sont irritantes pour les voies respiratoires. Travailler sous la hotte ventilée.

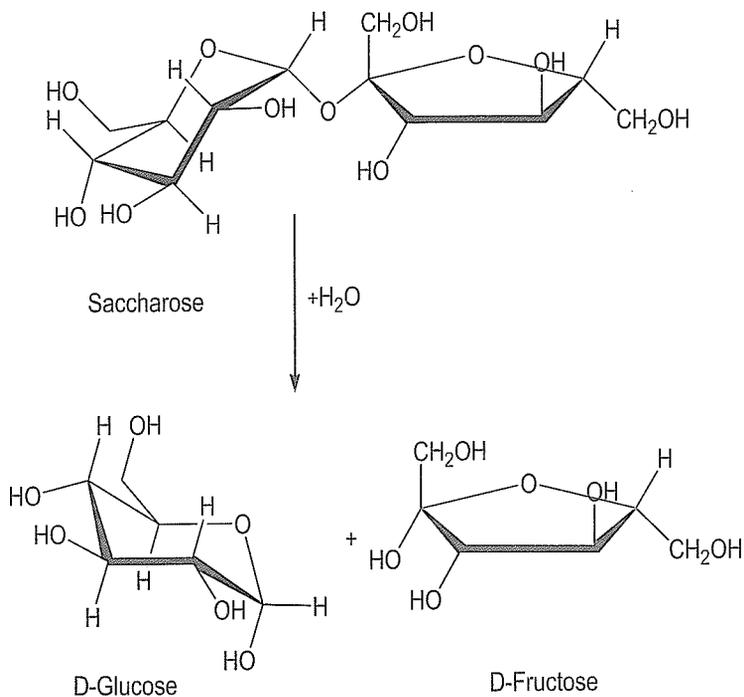
Manipulation n°68

☐ Inversion du saccharose

• Objectifs

- Réaliser l'hydrolyse du saccharose.
- Utiliser un polarimètre de Laurent.
- Suivre l'évolution temporelle de la réaction par polarimétrie.

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Polarimètre de Laurent ; cuves de polarimétrie de 10 cm, 20 cm et 30 cm.
- Fioles jaugées de 100,0 mL.
- Saccharose solide ($M = 276,34 \text{ g mol}^{-1}$; $T_{\text{fus}} = 185\text{-}187^\circ\text{C}$) ; D-glucose ($M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$; $T_{\text{fus}} = 153\text{-}156^\circ\text{C}$) et D-fructose ($M = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$) solides : il s'agit de produits commerciaux.
- Acide chlorhydrique concentré à 12 mol L^{-1} .

■ 68.1. Vérification de la loi de Biot

Il faut disposer d'un polarimètre de Laurent, de son mode d'emploi, de sucrose solide et de verrerie classique pour effectuer les dilutions.

Le pouvoir rotatoire d'une substance optiquement active vérifie la loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot C$.

Dans cette relation, α représente le pouvoir rotatoire mesuré à l'aide d'un polarimètre, $[\alpha]_D^{20}$ correspond au pouvoir rotatoire spécifique, mesuré à 20°C à l'aide d'un polarimètre éclairé par le doublet D du sodium (589,0 nm-589,6 nm).

C représente la concentration de la substance active exprimée en g mL⁻¹ (de solution) ou en kg L⁻¹ (de solution). La solution occupe une cellule de longueur ℓ exprimée en dm. Avec ce système d'unités, le pouvoir rotatoire spécifique s'exprime en degré L dm⁻¹ kg⁻¹.

• Influence de la longueur de solution traversée

Préparer une solution de sucrose à environ 100 g L⁻¹. Mesurer le pouvoir rotatoire de cette solution à travers trois cuves d'épaisseur successives 1, 2, 3 dm.

Vérifier la proportionnalité entre α et ℓ .

• Influence de la concentration de solution

Diluer deux fois et quatre fois la solution mère. Mesurer leurs pouvoirs rotatoires à l'aide de la cuve de 2 dm. Vérifier la proportionnalité entre α et C.

• Influence de la substance optiquement active dissoute

Préparer trois solutions à 100 g L⁻¹ en sucrose, D-fructose et D-glucose. Mesurer les pouvoirs rotatoires de ces trois solutions à l'aide de la cellule de 2 dm ; en déduire leurs pouvoirs rotatoires spécifiques et les comparer à ceux donnés dans la littérature.

Composé	Sucrose	D-Glucose	D-Fructose
Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ en ° L dm ⁻¹ kg ⁻¹ .	66,4	51,4	-92,2

Le sucrose ainsi que le D-glucose sont dextrogyres, alors que le D-fructose est lévogyre.

■ 68.2. La réaction d'hydrolyse du saccharose

Elle est suivie par polarimétrie et comme il s'agit d'une réaction lente, on utilise un catalyseur, ici l'acide chlorhydrique concentré.

Cette manipulation peut donner lieu à une étude cinétique. Compte tenu de la dégénérescence de l'ordre par rapport à l'eau, cette réaction est d'ordre 1 par rapport au saccharose, la loi cinétique permet alors d'établir la relation :

$$k \cdot t = \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty} .$$

Dans cette relation, α_0 , α_∞ , α_t correspondent respectivement aux pouvoirs rotatoires de la solution à l'instant initial, au bout d'un temps infini et à l'instant t.

• Mode opératoire

- Préparer dans une fiole jaugée de 100,0 mL une solution de sucrose en dissolvant 16,4 g de sucrose dans 50 mL d'eau, on ajoute rapidement 8 mL d'acide chlorhydrique concentré et on complète au trait de jauge.

- Après agitation pour homogénéisation, cette solution est transférée dans la cuve de 2 dm et on mesure son pouvoir rotatoire initial puis en fonction du temps toutes les cinq minutes.

Le pouvoir rotatoire décroît en fonction du temps par suite de la formation d'un sucre lévogyre.

- Obtention du pouvoir rotatoire au bout d'un temps infini : la réaction proposée est relativement lente. Aussi faut-il préparer la solution correspondant à un temps très long. La solution de sucrose à 16,4 g L⁻¹ est préparée à l'identique de la précédente, elle est mise à chauffer à reflux pendant 30 minutes. On laisse ensuite revenir sa température à celle de la pièce, la solution est transvasée dans une fiole jaugée de 100 mL, on rince le ballon en récupérant les eaux dans la fiole jaugée de 100,0 mL et on mesure alors son pouvoir rotatoire, on obtient ainsi α_{∞} . On peut estimer qu'au bout de 30 minutes à 100°C, la réaction a atteint son terme : il reste dans la solution 8,2 g de D-glucose et 8,2 g de D-fructose, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire $\alpha_{\infty} = (51,4 - 92,2) \cdot 2 \cdot 0,082 = -6,7^{\circ}$. Le pouvoir rotatoire est devenu négatif, d'où le nom "d'inversion du saccharose".

- A l'aide de ces mesures, tracer la fonction $\ln \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_1 - \alpha_{\infty}}$ en fonction du temps, la pente de cette droite

vous permet ainsi d'atteindre la valeur de la constante de vitesse k.

Manipulation n°69

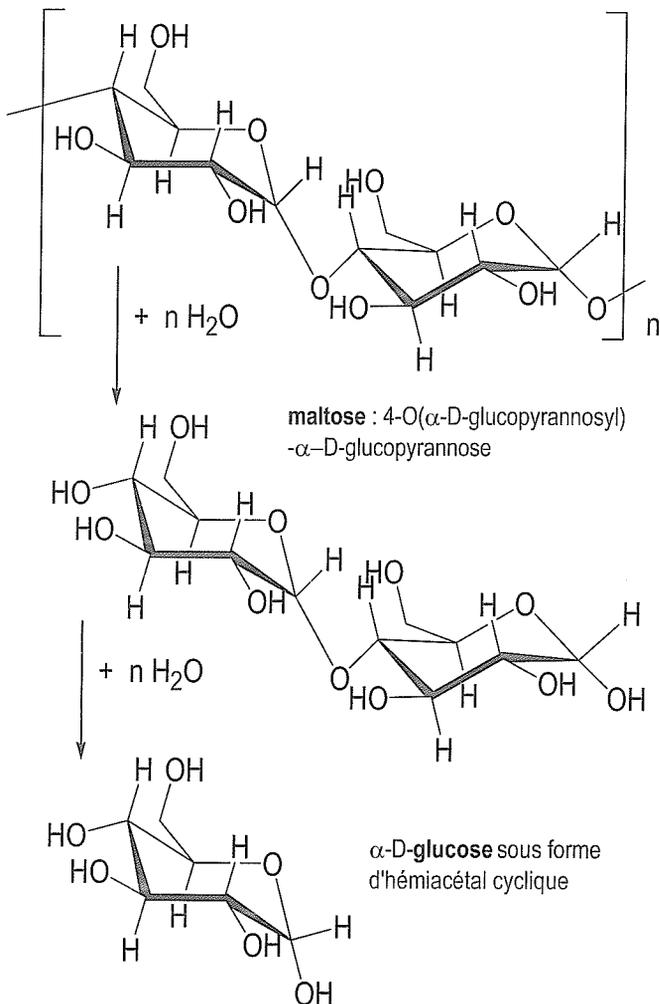
Hydrolyse de l'amidon

Objectifs

- Réaliser l'hydrolyse du saccharose.
- Utiliser un polarimètre de Laurent.
- Suivre l'évolution temporelle de la réaction par polarimétrie.

Réaction

Structure de la fraction amylose de l'amidon



• Matériel et réactifs

- Agitateur magnétique chauffant, barreau aimanté, erlenmeyer de 250 mL ; plaque à godets, pipettes Pasteur ; pipettes de 1 mL.
- Amidon ; acide chlorhydrique à 2 mol L⁻¹ ; soude molaire ; eau iodée : solution décimolaire de diode dans l'iodure de potassium molaire ; liqueur de Fehling ; Maxilase® : médicament riche en amylase.

■ 69.1. Hydrolyse de l'amidon en milieu acide

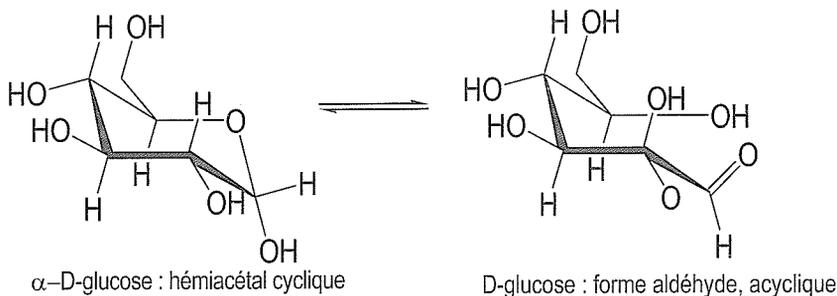
L'amidon est une macromolécule de formule brute (C₆H₁₀O₅)_n, n variant entre 1000 et 3000. Il est présent dans les céréales et les pommes de terre.

• Mode opératoire

- Préparer une solution d'amidon en dissolvant 1g d'amidon dans un litre d'eau. Verser 100 mL de cette solution dans un erlenmeyer et rajouter 5 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol L⁻¹.
- Porter l'ensemble à l'ébullition après ajout de deux pierres ponce.
- Tous les quinze minutes, réaliser deux prélèvements de 1 mL sur lesquels on pratique d'une part le test à l'eau iodée et d'autre part le test à la liqueur de Fehling, après avoir ramené le pH de l'échantillon à 7 par ajout de soude molaire.
- Noter l'évolution de la couleur du test à l'eau iodée : la couleur rouge violacée initiale, caractéristique des dextrines, devient ensuite marron puis jaune, l'amidon s'hydrolyse lentement en formant progressivement du glucose qui, étant réducteur, réagit avec le diode. Parallèlement, le test avec la liqueur de Fehling devient progressivement positif.

• Remarques

- Cette réaction est relativement lente, puisque la formation du glucose prend au moins 60 minutes.
- Les propriétés réductrices du glucose proviennent de l'équilibre entre la forme hémiacétal et la forme aldéhyde ouverte.



■ 69.2. Hydrolyse enzymatique de l'amidon

Pour augmenter la vitesse de la transformation, on utilise un enzyme, l'amylase qui catalyse de manière spécifique l'hydrolyse de l'amidon.

Mode opératoire

Verser 100 mL de la solution d'empois d'amidon à 1⁰/₀₀ dans un ballon ; rajouter deux gouttes de Maxilase® et placer le ballon dans un bain thermostaté à 37°C.

Toutes les cinq minutes, réaliser deux prélèvements de 1 mL sur lesquels on pratique d'une part le test à l'eau iodée et d'autre part le test à la liqueur de Fehling, après avoir ramené le pH de l'échantillon à 7 par ajout de soude molaire.

Après quelques minutes, le test à l'eau iodée donne une teinte rouge violacée, caractéristique des dextrines, puis devient jaune, ce qui indique la formation de glucose, environ au bout de 10 minutes. Parallèlement, le test à la liqueur de Fehling devient positif, ce qui indique la présence de glucose.

L'utilisation d'un enzyme rend l'hydrolyse de l'amidon beaucoup plus rapide.

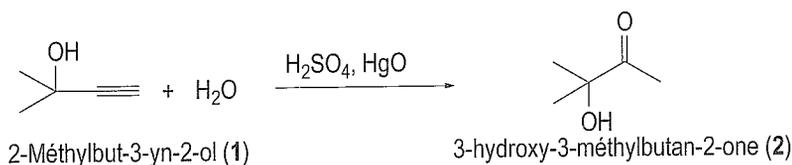
Manipulation n°70

☐ Synthèse d'une cétone : hydratation d'un alcyne

• Objectifs

- Illustrer la réactivité des alcynes.
- Hydratation d'un alcyne terminal.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir en verre	Ballon monocol (100 mL)	Claisen	Appareil Infra-
Entonnoir en plastique	Vigreux ; tête de distillation	Séparateur 3	Rouge
Ballon tricol (100 mL)	Thermomètre ; torion	branches	Réfractométrie
Ampoule de coulée	Réfrigérant ascendant	3 ballons (10 mL)	
Réfrigérant ascendant	Allonge de distillation	Thermomètre	
Thermomètre	Ballon récepteur ; bain d'huile	Torion	
Torion	Barreau aimanté ; élévateur	Trompe à eau	
Plaque magnétique	Ampoule à décanter	Bain d'huile	
chauffante	Erlens ; béchers	Elévateur	
Bain-marie	Entonnoir ; évaporateur rotatif	Barreau aimanté	
Barreau aimanté	Ballon monocol	Trompe à eau	
Elévateur	Trompe à eau	Fiole de garde	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{éb} (°C)	d ₂₀ ⁴	n _D ²⁰
(1)	84,12	2 x 3,5 mL	71,6	104	0,8608	1,4210
(2)	102,13			140-141	0,9700	1,4155
HgO	216,19	250 mg	1,16			
H ₂ SO ₄ conc.		4,5 mL				
K ₂ CO ₃		25 g				
CH ₂ Cl ₂	84,93	2 x 10 mL		40	1,3266	

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'une ampoule de coulée, d'un thermomètre et surmonté d'un réfrigérant sont placés 30 mL d'eau et 4,5 mL d'acide sulfurique. Ajouter l'oxyde mercurique en agitant afin de le dissoudre dans la solution acide, chauffer si nécessaire. Refroidir le mélange à 50°C et ajouter en une fois par l'ampoule de coulée 3,5 mL d'alcyne. Un précipité apparaît, c'est un complexe formé entre la triple liaison de l'alcyne et le mercure. Celui-ci disparaît lorsque l'on agite, la réaction est alors exothermique et le milieu devient brun-clair. Laisser agiter pendant 2 minutes puis porter à reflux. Dès que le reflux commence, refroidir à 50°C puis ajouter le restant d'alcyne. Apparition du complexe qui précipite, attendre environ 2 à 3 minutes puis chauffer le mélange réactionnel à reflux pendant 15 minutes.

Ajouter 10 mL d'eau puis transvaser avec précaution le contenu du tricol dans le ballon d'un montage de distillation, rincer le tricol à l'aide de 15 mL d'eau. Distiller environ 30 à 35 mL (azéotrope). Ajouter au distillat 25 g de carbonate de potassium, puis extraire deux fois la phase aqueuse par 10 mL de dichlorométhane. Sécher sur sulfate de sodium ou de magnésium, filtrer puis évaporer le solvant sans chauffer à l'aide d'un évaporateur rotatif. Peser puis établir le rendement brut de la réaction. Distiller sous pression réduite le résidu obtenu, peser puis établir le rendement de la réaction.

• Remarques

Si la dissolution du complexe ne se fait pas, chauffer sans attendre le milieu réactionnel à reflux. La première distillation permet d'éliminer les sels de mercure. Du fait de leur toxicité importante, le résidu de cette distillation sera placé dans un récipient de récupération spécial, et en aucun cas placé avec d'autres substances.

Pour la deuxième distillation sous pression réduite bien graisser tous les rodages afin d'avoir le vide maximum.

• Purification

Voir le mode opératoire

• Caractérisation

- Point d'ébullition.
- IR : Faire le spectre en film. Comparer le spectre obtenu avec celui du produit de départ (film).
- Indice de réfraction

• Sécurité

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui touche les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte. Les solutions d'acide sulfurique sont corrosives et peuvent provoquer de graves brûlures. Les vapeurs d'acide sont irritantes pour les voies respiratoires, travailler sous la hotte ventilée.

Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le carbonate de potassium sont irritants pour la peau, les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires.

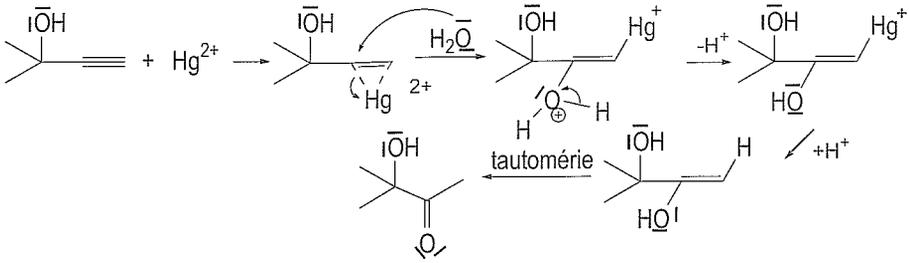
Le 2-méthylbut-3-yn-2-ol et la 3-hydroxy-3-méthylbutan-2-one sont des liquides inflammables qui doivent être conservés à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle.

L'alcyne est de plus nocif en cas d'ingestion et peut provoquer des lésions oculaires graves.

L'oxyde mercurique est très toxique par inhalation, ingestion et par contact avec la peau. Il présente des dangers d'effets cumulatifs, il ne doit pas être jeté à l'évier car il est très toxique pour les organismes aquatiques.

Pour ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

• Mécanisme réactionnel



Manipulation n°71

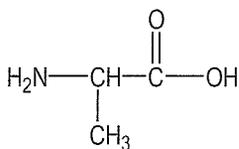
Séparation d'un mélange d'acides α -aminés par chromatographie

Objectifs

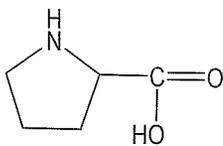
Introduire la chromatographie sur papier comme une méthode analytique de séparation.

Utiliser le caractère amphotère des acides α -aminés pour leur séparation et leur identification.

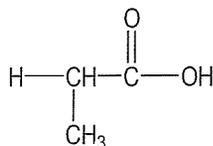
Dans cette manipulation, nous allons utiliser les acides α -aminés suivants dont nous précisons les formules semi-développées et les pK_A des fonctions acide carboxylique et ion ammonium en α . La troisième valeur correspond au pK_A relatif à la chaîne latérale.



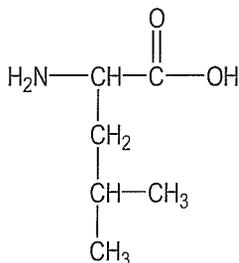
Alanine : 2,34 ; 9,69



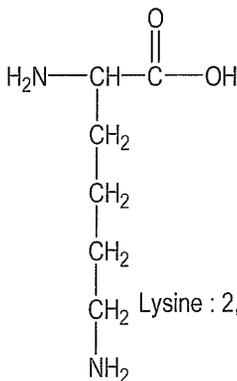
Proline : 1,99 ; 10,60



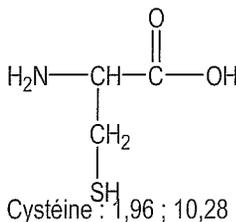
Glycine : 2,34 ; 9,60



Leucine : 2,36 ; 9,60



Lysine : 2,18 ; 8,95 ; 10,53



Cystéine : 1,96 ; 10,28 ; 8,18 (SH)

Matériel et réactifs

Becher de 500 mL ; bande de papier Whatman n°1 rectangulaire, découpée selon la hauteur du becher et la circonférence du becher ; huit capillaires ; des gants ; un four à 80°C pour réaliser la déshydratation du chromatogramme.

Solutions à 0,01 mol L⁻¹ d'alanine, de proline, de glycine, de leucine, de lysine et de cystéine. Jus de tomate filtré, jus de tomate filtré.

1 mL d'éluant contenant 20 mL de butan-1-ol ; 5 mL d'acide éthanoïque pur et 25 mL d'eau.

Solution de ninhydrine à 2 g L⁻¹ dans la propanone, contenue dans un pulvérisateur.

• Mode opératoire

- Préparation du chromatogramme

Remplir le becher des 50 mL d'éluant, placer sur le haut du becher une boîte de Piétri et laisser les vapeurs de solvant saturer la cuve (au moins pendant 10 minutes).

Utiliser des gants pour manipuler le papier. Tracer au crayon une ligne à 1,5 cm du plus grand côté et y marquer huit points équidistants les uns les autres.

A l'aide de huit capillaires différents déposer chaque échantillon, en faisant plusieurs dépôts sur la même tache, pour augmenter la quantité d'acide α -aminé sur chaque tache, entre chaque dépôt il faut essayer d'enlever le solvant.

- Développement du chromatogramme

Placer la feuille de papier contre les parois latérales du becher, les échantillons étant vers l'intérieur, en faisant attention à ce que le niveau de l'éluant soit en dessous du trait au crayon.

Remettre le couvercle et laisser migrer le solvant jusqu'à ce que le niveau de l'éluant soit à 2 cm en dessous du haut de la feuille.

- Révélation du chromatogramme

Sortir le chromatogramme avec des gants, repérer le front du solvant à l'aide d'un crayon fin. Sécher la feuille de papier à l'aide d'un sèche-cheveux froid. Pulvériser ensuite la solution de ninhydrine sur toute la surface de la feuille, puis placer l'ensemble dans l'étuve à 80°C. On observe l'apparition de taches violettes dont on matérialise la position en les entourant d'un fin trait de crayon.

Déterminer les références frontales des différents acides α -aminés témoins, identifier les acides α -aminés présents dans le jus d'orange et le jus de tomate.

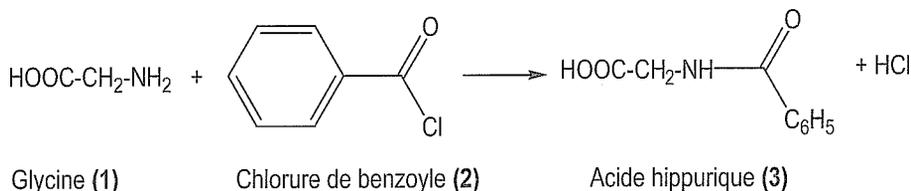
Manipulation n°72

☐ Synthèse de l'acide hippurique

• Objectifs

- Réaliser une réaction d'acylation sur le groupe amino d'un acide α -aminé.
- Séparer l'acide benzoïque et l'acide hippurique par différence de solubilité dans l'éther.
- Mécanisme d'addition-élimination.

• Réaction



• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Purification	Caractérisation
Ballon bicol (100 mL) Ampoule de coulée Réfrigérant ascendant Plaque magnétique Elévateur	Ballon monocol Évaporateur rotatif Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Ballon monocol (100 mL) Réfrigérant ascendant Chauffe ballon Elévateur Pierres ponce Büchner ou fritté Fiole à vide Joint d'étanchéité Trompe à eau	Cuve de CCM Lampe U.V. I.R. Banc Kofler

Composé	M	Quantité	mmol	$d^{20/4}$	$T_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$
(1)	75,07	500 mg	6,67			262 (déc.)
NaHCO ₃ (10%)		10 mL				
(2)	140,57	0,83 mL	7,1	1,212	197,2	0
(3)	179,18			1,371		190-193
Et ₂ O		2 x 5 mL				

• Mode opératoire

Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, 500 mg de glycine dissoute dans 10 mL d'hydrogénocarbonate de sodium. Puis, ajouter goutte à goutte 1 g de chlorure de benzoyle, tout en agitant vigoureusement. Un dégagement de dioxyde de carbone apparaît. Laisser agiter à température ambiante pendant 45 minutes puis, acidifier le milieu réactionnel avec de l'acide chlorhydrique dilué jusqu'à pH = 1. Des cristaux blancs apparaissent, ce sont des cristaux d'acide hippurique et d'acide benzoïque. Filtrer sur Büchner ou verre fritté les solides. Arrêter l'aspiration et malaxer les solides avec deux fois 5 mL d'éther froid. Remettre l'aspiration entre chaque lavage. L'acide benzoïque est soluble dans l'éther à froid, alors que l'acide hippurique est insoluble dans les mêmes conditions.

Sécher les cristaux, peser et déterminer le rendement

• Purification

Recristallisation éventuelle dans l'eau.

• Caractérisations

- Point de fusion.
- CCM : éluant : AcOEt. Déposer sur la plaque une goutte de solution de produit final dissous dans du dichlorométhane.
- Spectre IR : faire le spectre sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol.

• Remarques

Le fait d'acidifier le milieu réactionnel permet d'éliminer la glycine qui est soluble dans l'eau sous sa forme chlorhydratée.

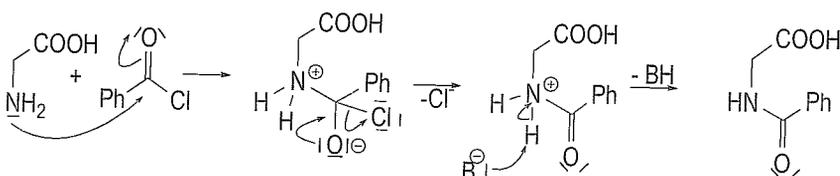
• Sécurité

La glycine ainsi que l'acide hippurique sont irritants, il est nécessaire d'éviter tout contact avec la peau et les yeux. Le chlorure de benzoyle est corrosif. Il réagit au contact de l'eau et dégage de l'acide chlorhydrique. Il est lacrymogène. De plus il peut provoquer de graves brûlures. Travailler sous la hotte ventilée et porter des gants.

Pour tous ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment.

L'éther est inflammable, le manipuler loin de toutes sources de chaleur.

• Mécanisme réactionnel



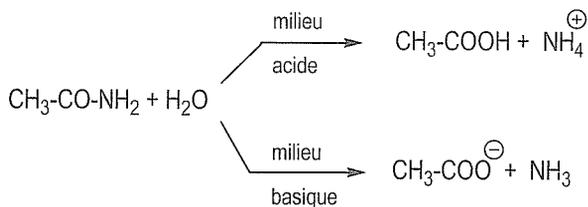
Manipulation n°73

■ Hydrolyse de l'éthanamide

• Objectif

- Réaliser l'hydrolyse d'un amide en milieu acide et en milieu basique.

• Réactions



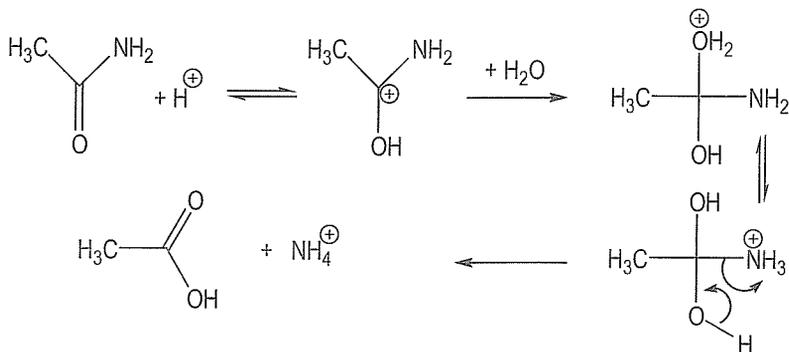
■ 73.1. Hydrolyse en milieu acide

• Mode opératoire

Sous la hotte, chauffer *doucement* dans un tube à essais 0,5 g d'éthanamide, 1 mL d'eau et 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Placer à l'extrémité du tube un papier pH humide dans les vapeurs qui sortent du tube (éviter que le papier pH ne touche les parois du tube polluées éventuellement par l'acide sulfurique).

Constater le rosissement du papier pH : ce sont les vapeurs d'acide éthanóique ($T_{\text{éb}} = 117,9^{\circ}\text{C}$) qui provoquent ce changement de couleur.

• Mécanisme réactionnel



Manipulation n°74

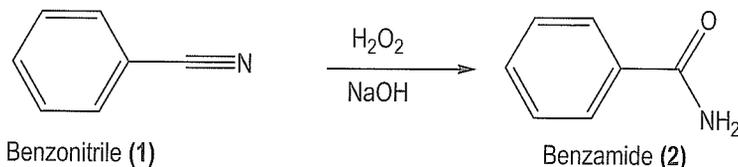
Préparation et caractérisation du benzamide

Objectifs

- Synthétiser le benzamide par hydrolyse basique du benzonitrile.
- Caractériser la fonction amide par un test coloré.

74.1. Préparation du benzamide

Réaction



Matériel et réactifs

- Ballon de 50 mL ; réfrigérant ascendant ; agitateur magnétique chauffant ; barreau aimanté ; bain d'eau glacée ; dispositif de filtration sur verre fritté.

Composé	M	Quantité	mmol	$d^{20/4}$	$T_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$
(1)	103,13	1,6 g (1,6 mL)	15,5	1,01	190,7	- 13
H ₂ O ₂ à 20 volumes		20 mL	33			
NaOH à 10% (2,5 mol L ⁻¹)		5 gouttes				
(2)	121,14			1,079	290	132,5-133,5

Mode opératoire

L'eau oxygénée à 20 volumes et la soude à 10% sont corrosifs, il faut donc utiliser des gants pour les manipuler.

Verser dans le ballon 20 mL d'eau oxygénée, 1,6 mL de benzonitrile et 5 gouttes de soude à 10%.

Porter à l'ébullition et maintenir le reflux pendant une heure et demie.

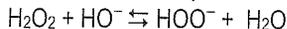
Placer ensuite le ballon dans un bain d'eau glacée jusqu'à la précipitation du benzamide.

Filtrer ensuite sur verre fritté et laver le solide avec de l'eau glacée.

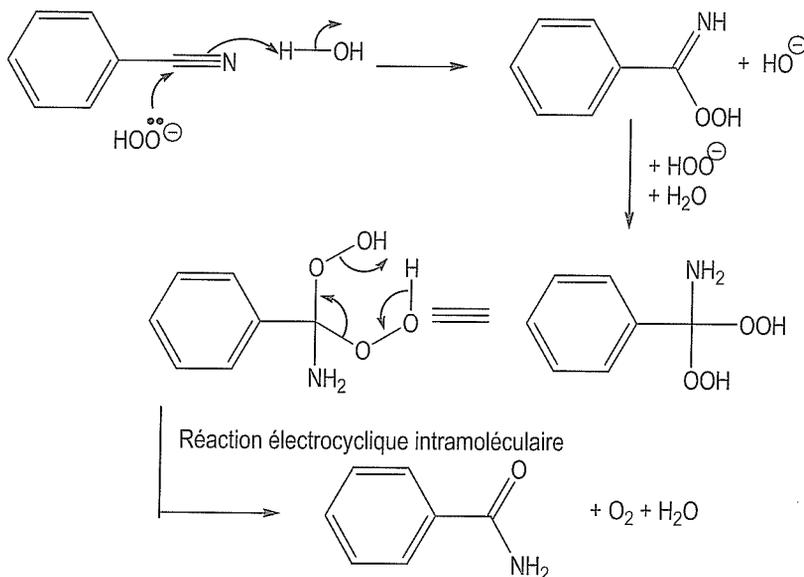
Sécher à l'étuve, peser et déterminer le rendement.

• Mécanisme réactionnel

En milieu basique, l'eau oxygénée est ionisée selon l'équilibre :



L'ion HOO^- est un nucléophile qui attaque le carbone électrophile du groupe $-\text{C}\equiv\text{N}$.



• Remarque

L'utilisation de peroxyde d'hydrogène en milieu basique permet d'arrêter l'hydrolyse du nitrile au stade de l'amide, contrairement à une hydrolyse classique en milieu basique (voir la manipulation n° 40) qui conduit directement à l'anion carboxylate puis à l'acide duquel est issu le nitrile.

■ 74.2. Caractérisation du benzamide

- Par la température de fusion : $T_{\text{fus}} \approx 132^\circ\text{C}$.

- Par le spectre infrarouge, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans de la vaseline ou du nujol, on peut mettre en évidence différentes bandes de vibration des amides :

$$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}; \bar{\nu}_{\text{N-H}} = 3500\text{-}3400 \text{ cm}^{-1} \text{ (2 bandes).}$$

• Formation d'un complexe coloré

Un amide réagit sur l'hydroxylamine en donnant un composé formant un complexe coloré avec le chlorure de fer(III).

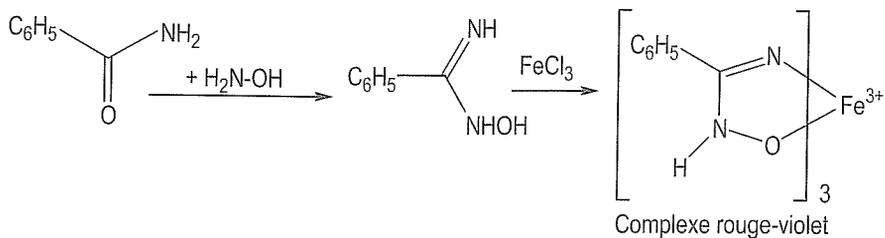
Préparer une solution molaire du chlorure d'hydroxylammonium $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ($M = 69,49 \text{ g mol}^{-1}$) dans le propylène glycol (propan-1,2-diol, $M = 76,10 \text{ g mol}^{-1}$), en dissolvant 0,7 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ dans 10 ml de propylène glycol (propan-1,2-diol $T_{\text{éb}} = 187^\circ\text{C}$).

Ajouter dans cette solution 0,4 g de soude en pastille.

Dans un tube à essais, verser 2 mL de la solution précédente et 0,5 g de benzamide. Chauffer doucement cette solution jusqu'à l'ébullition pendant 2 minutes.

Refroidir la solution à la température ambiante, ajouter 1 mL d'une solution aqueuse à 5% de FeCl_3 , on constate alors le développement d'une coloration rouge-violet.

• Réaction



Manipulation n°75

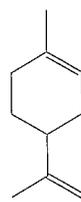
☐ Extraction d'un produit naturel : le limonène

• Objectifs

- Extraction du limonène de l'écorce d'orange ou de pamplemousse.
- Isolement d'un alcène.

• Réaction

Le limonène (4-isopropényl-1-méthylcyclohexène) est un diterpène contenu, en plus ou moins grande quantité dans l'écorce des agrumes. Il peut être extrait par hydrodistillation.



Limonène

• Matériel et réactifs

Extraction	Traitement	Purification	Caractérisation
Entonnoir à poudre Ballon bicol (500 mL) Ampoule de coulée Vigreux Réfrigérant ascendant Allonge de distillation Torion Thermomètre Chauffe-ballon Pierres ponce Elévateur Epruvette de 150 mL	Ampoule à décanter Bécher 2 Erlen Entonnoir Ballon monocol (100 mL) Evaporateur rotatif.	Claisen Séparateur 3 branches 3 ballons (15 mL) Thermomètre Torion	Cuve de CCM. I.R. Polarimètre Réfractomètre

Composé	M	Quantité	Téb (°C)	d_{20}^{20}	n_D^{20}
(1)	136,24		178	0,8402	1,4730
NaCl					
CH ₂ Cl ₂	84,93	3 x 20 mL	40	1,3266	1,4242

• Mode opératoire

Dans un ballon muni d'une ampoule de coulée, surmonté d'un vigreux, d'une tête de distillation comportant un thermomètre et raccordée à un réfrigérant, est placée l'écorce de fruit finement coupée (3 oranges ou 2 pamplemousses). Faire baigner l'écorce dans 200 à 300 mL d'eau et porter le tout à reflux. Ajouter peu à peu de l'eau par l'ampoule de coulée afin de maintenir le volume d'eau

dans le ballon constant. Distiller jusqu'à obtenir environ 120 mL de distillat (récupération dans une éprouvette). Saturer la phase aqueuse avec du sel. Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter et extraire par trois fois 20 mL de dichlorométhane. Sécher les phases organiques réunies sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Filtrer, évaporer le solvant sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif.

• Purification

Distillation éventuelle qui n'est possible que si la quantité de limonène est égale ou supérieure à 10 mL. L'écorce de trois oranges et de deux pamplemousses est insuffisante pour obtenir de telles quantités. De plus, la quantité d'hydrodistillat doit être plus importante.

• Caractérisation

- CCM : éluant : éther de pétrole ou alcane. Révélation par l'iode.
- Infra-Rouge sur film.
- Mesure du pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20} = 125,6$ (pur)
- Décoloration du dibrome en solution dans du dichlorométhane.

• Remarques

Pour bien visualiser le limonène par CCM, faire un dépôt important.

Le sel permet d'effectuer un relavage.

Pour l'écorce de pamplemousse utiliser de préférence un ballon monocol de 1 L.

L'hydrodistillat de l'écorce d'orange ou de pamplemousse contient quasi exclusivement du (+)-limonène.

Lors de l'évaporation sous pression réduite à l'aide de l'évaporateur rotatif, ne pas chauffer le bain-marie. Sous une pression de 15 mm de mercure, la température d'ébullition est de l'ordre de 65° C.

• Sécurité

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui touche les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte.

Le limonène est un liquide inflammable, irritant pour la peau et qui peut entraîner des sensibilisations. Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le bicarbonate sont irritants, éviter le contact avec la peau et les yeux.

Pour ces composés, en cas de contact, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau.

Manipulation n°76

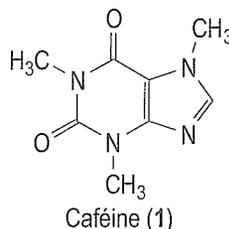
■ Extraction d'un alcaloïde : la caféine

• Objectif

- Extraction de la caféine

• Réaction

La caféine (1,3,7-triméthylxanthine ou 3,7-dihydro-1,3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione) est un alcaloïde présent dans le café, le thé, le coca-cola et d'autres boissons analogues. Elle peut être isolée par extraction à l'aide d'un solvant organique.



• Matériel et réactifs

Extraction	Extraction	Caractérisation
Coca-cola	Thé ou café	Cuve de CCM. Lampe U.V. I.R. Banc Kofler U.V.
Bécher (1 L) Barreau aimanté Plaque d'agitation Elévateur Ampoule à décanter Bécher Erlen Entonnoir en verre Ballon monocol (100 mL) Evaporateur rotatif	Erlen (50 mL) ; plaque magnétique chauffante ; barreau aimanté Elévateur ; ampoule à décanter Bécher ; erlen Ballon monocol (50 mL) Evaporateur rotatif Café seul Büchner ou fritté Fiole à vide Trompe à eau	

Composé	M	Quantité	mmol	T _{eb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
(1)	194,19			178 (sub.)	1,23	238
CH ₂ Cl ₂	84,93	3 x 20 mL		40	1,3266	-95,1
Na ₂ CO ₃	105,99	1,1 g	10,4			
CaCO ₃	172,41	1 g	5,8			357

• Mode opératoire

* Extraction de la caféine du coca-cola

Placer dans un grand bécher le contenu d'une canette de coca-cola. Ajouter, tout en agitant vigoureusement et par petites portions, du carbonate de sodium solide, jusqu'à pH franchement basique. Attention aux mousses importantes qui sont susceptibles de se former. Transvaser le contenu du bécher dans une ampoule à décanter puis extraire par deux fois 40 mL de

dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium ou de magnésium anhydre. Filtrer, garder environ 5 ml de cette solution puis évaporer le solvant de la solution restante, sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur rotatif.

* Extraction de la caféine du thé

Vider le contenu d'un sachet à thé, peser 1 g de feuilles qui seront replacées dans le sachet puis le fermer. Placer dans un erlen le carbonate de sodium anhydre et 10 mL d'eau. Agiter tout en chauffant afin de dissoudre le carbonate. Puis ajouter le sachet de thé qui doit reposer au fond de l'erlen. Placer sur l'erlen un verre de montre ou un entonnoir à l'envers maintenu par une pince. Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement, ôter le sachet en le pressant puis filtrer si nécessaire. Le liquide est transféré dans une ampoule à décanter puis extrait quatre fois par 2 mL de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium ou de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif. Peser.

* Extraction de la caféine du café soluble (nescafé par exemple)

Placer 2 g de nescafé et 25 mL d'eau distillée dans un erlen. Amener à ébullition puis ajouter 1 g de carbonate de calcium dans 20 mL d'eau. Agiter lentement pour éviter d'émulsionner. Filtrer la solution chaude sur büchner. Rincer avec très peu d'eau. Transférer le filtrat dans un ballon et concentrer la solution jusqu'à un volume de 10 mL environ. Filtrer si besoin est cette solution concentrée. Refroidir la solution à 25°C. Extraire deux fois à l'aide de 10 mL de dichlorométhane. Sécher la phase organique à l'aide de sulfate de sodium ou de magnésium, filtrer et éliminer le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif. Peser.

• Caractérisation

- CCM : éluant : CH_2Cl_2 /alcane (90/10 v/v). Révélation par l'U.V
- Infra-Rouge en pastilles de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.
- Spectrophotométrie U.V. : $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$, $\epsilon = 10000$.
- Point de fusion.

• Remarques

Le carbonate de sodium permet d'éliminer l'acide benzoïque présent dans le coca-cola et qui serait extrait par le dichlorométhane. Pour le thé, le carbonate permet d'éliminer les acides tanniques.

• Sécurité

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui touche les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte.

Les sulfates de sodium et de magnésium ainsi que le carbonate de sodium ou de calcium sont irritants pour la peau, les yeux, les muqueuses et les voies respiratoires.

Pour ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer rapidement et abondamment les parties atteintes avec de l'eau.

La caféine est nocive par ingestion.

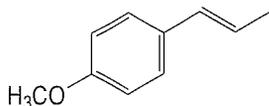
Manipulation n°77

■ Extraction de l'anéthol de l'anis étoilé

• Objectifs

- Illustrer une technique d'extraction.
- Extraction d'un produit naturel

• Réaction



Anéthole ou 4-(3-propénylanisole) (1)

• Matériel et réactifs

Réaction	Traitement	Caractérisation
Mortier ; pilon ; entonnoir à poudre Erlen ; filtre papier ; plaque magnétique Barreau aimanté ; anis étoilé	Ampoule à décantier ; erlen ; Bécher ; évaporateur rotatif Trompe à eau ; entonnoir en verre	Cuve de CCM Lampe UV Appareil Infra-Rouge Banc Kofler

Composé	M	Quantité	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)	n _D ²⁰
(1)	148,20		234,5	0,9882	21,35	1,5615
CH ₂ Cl ₂	84,93	10 + 5 mL	40	1,3266		1,4242

• Mode opératoire

A l'aide d'un mortier, piler 1 g d'anis étoilé puis, le placer dans un erlen contenant 10 mL de dichlorométhane et boucher. Agiter pendant 30 minutes environ puis filtrer. Rincer le filtre avec un peu de dichlorométhane. Le filtrat est transvasé dans une ampoule à décantier contenant 10 mL d'eau. La phase organique récupérée est séchée sur sulfate de sodium ou de magnésium, puis est évaporée sous pression réduite. Peser et déterminer le rendement brut de la réaction.

• Caractérisation

- Point de fusion.
- IR : Faire le spectre en solution dans le dichlorométhane, sous forme de pastille de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.
- CCM : éther de pétrole/éther (1/1).

Manipulation n°78

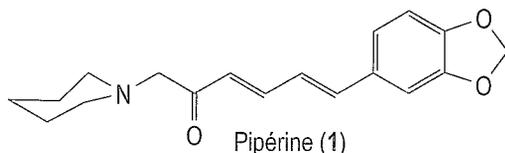
Extraction d'un alcaloïde : la pipérine

Objectifs

- Extraction de la pipérine du poivre.
- Illustration de différentes techniques d'extraction :
 - Extraction continue solide-liquide
 - Extraction liquide-liquide

Principe

La pipérine (1-pipérylpiperidine) est un alcaloïde présent dans le poivre. Il peut être isolé par extraction continue à l'aide d'un soxhlet ce qui permet de recycler le solvant organique.



Matériel et réactifs

Extraction	Purification	Caractérisation
Soxhlet	Ballon monocol (100 mL)	Cuve de CCM.
Ballon monocol (500 mL)	Réfrigérant ascendant	Lampe U.V.
Réfrigérant ascendant	Chauffe ballon	I.R.
Chauffe ballon	Elévateur	Banc Kofler
Elévateur	Pierres ponce	
Pierres ponce	Büchner ou fritté	
Cartouche de cellulose	Fiole à vide	
Ampoule à décanter	Joint d'étanchéité	
Bécher	Trompe à eau	
Erlen		
Entonnoir		
Evaporateur rotatif		
Trompe à eau		

Composé	M	Quantité	T _{éb} (°C)	d ^{20/4}	T _f (°C)
Poivre		5-10 g			
EtOH	46,06	200-250 mL	78	0,8000	- 95,1
(1)	285,34			1,23	130-3
KOH à 10%		5 mL			

• Mode opératoire

Placer l'éthanol et la pierre ponce dans le ballon monocol et le poivre dans la cartouche de cellulose qui sera ensuite introduite, avec précaution dans le soxhlet. L'éthanol est chauffé à reflux, se condense et remplit peu à peu le soxhlet. Par un système de siphon, le soxhlet se vide. Vérifier l'absence de bulles d'air en fin de remplissage du soxhlet pouvant gêner le siphonage. Effectuer au minimum deux à trois siphonages. Laisser refroidir et évaporer l'éthanol contenu du ballon sous pression réduite (évaporateur rotatif). Attention, lors de l'évaporation du solvant, ne pas chauffer le bain-marie de l'évaporateur rotatif au delà de 60°C, afin d'éviter toute dégradation de l'alkaloïde. L'huile obtenue est transvasée (rincer le ballon avec un peu d'éthanol absolu) dans une ampoule à décanter contenant la potasse alcoolique à 10% et 20 mL d'eau. Extraire trois fois avec 20 mL de dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de sodium ou de magnésium. Après filtration sur coton, le solvant est évaporé sous pression réduite. Un résidu visqueux est obtenu. Afin d'obtenir l'alkaloïde, il est nécessaire d'effectuer une recristallisation.

• Purification

Recristallisation dans un mélange heptane/acétone (50/50)

• Caractérisation

CCM : éluant : éther de pétrole (ou alcane). Révélation par l'U.V

Infra-Rouge en pastilles de KBr, en dispersion dans la vaseline ou dans du nujol.

Point de fusion.

• Remarque

La potasse alcoolique à 10% est formée en dissolvant 10 g de potasse dans 90 g d'éthanol absolu.

• Sécurité

Le dichlorométhane est un liquide nocif par inhalation qui touche les centres nerveux. Il doit être manipulé sous la hotte.

La potasse est un solide corrosif qui peut provoquer des brûlures (porter des gants).

Les sulfates de sodium et de magnésium sont irritants, éviter le contact avec la peau et les yeux. Pour ces composés, en cas de contact avec la peau et les yeux, rincer les parties atteintes avec de l'eau, rapidement et abondamment.

La pipérine est un solide irritant, nocif en cas d'ingestion.

L'éthanol est facilement inflammable, il doit être conservé dans un récipient fermé, à l'écart de toute flamme ou source d'étincelles.

Partie 3

Techniques de mesure en Chimie Inorganique

TECHNIQUES DE MESURES

POTENTIOMETRIE

La potentiométrie consiste à mesurer une force électromotrice aux bornes d'une pile à courant nul. Les piles que nous utilisons au laboratoire sont l'association de deux demi-piles constituées, dans la plus grande partie des expériences d'une électrode de référence ou demi-pile de référence et d'une électrode de mesure ou demi-pile de mesure.

On distingue essentiellement les électrodes dont le potentiel est associé au potentiel de Nernst et celles dont le potentiel est associé à un phénomène de diffusion.

1. Les électrodes d'oxydoréduction

A leur surface s'effectue un transfert d'électrons, et leur potentiel est calculable grâce à la relation de Nernst. On peut distinguer :

- **les électrodes inattaquables** : elles sont constituées d'un métal noble, platine ou or plongeant dans la solution aqueuse contenant les deux composants solubles d'un couple rédox. Le potentiel du métallique est donnée par la relation de Nernst.

Par exemple pour un fil de platine associé au couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$:

$$E_{\text{Pt}} = E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Précisons cependant que dans l'écriture de la relation de Nernst, ce sont les **activités** des espèces dissoutes qui interviennent.

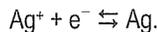
L'activité a_B d'un ion B, à la concentration c_B dans une solution est donnée par la relation $a_B = \gamma_B c_B$, avec γ_B , le coefficient d'activité dont la valeur peut être estimée grâce à la relation de Debye et Hückel : $\log \gamma_B = -0,509|z^+z^-| \sqrt{I}$.

I est la force ionique de la solution : $I = \frac{1}{2} \sum c_B z_B^2$ (en mol L^{-1}).

Afin d'éviter les complications inhérentes à l'utilisation de l'activité à la place de la concentration dans les relations, les solutions doivent contenir l'ion B à une concentration inférieure ou égale à 10^{-2} mol L^{-1} , ce qui, pour une solution de M^+X^- correspond déjà à un coefficient d'activité voisin de 0,7.

- **les électrodes de première espèce** : elles sont constituées par un métal plongeant dans une solution contenant l'un de ses sels solubles.

Par exemple un fil d'argent dans une solution de nitrate d'argent. La demi-réaction d'échange électronique s'écrit :



D'où le potentiel de Nernst associé : $E_{\text{Ag}} = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log [\text{Ag}^+]$

- **les électrodes de seconde espèce** : elles sont constituées par un métal recouvert de l'un de ses sels peu solubles et plongeant dans une solution contenant l'anion du précipité.

On utilise souvent de telles électrodes comme électrodes de référence dont le potentiel peut être considéré comme constant, moyennant quelques précautions expérimentales.

- **L'électrode AgCl / Ag** : un fil d'argent plongeant dans une solution d'ions chlorure se recouvre d'une mince couche de chlorure d'argent.

La demi-réaction d'échange électronique s'écrit : $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$.

Relation de Nernst associée :
$$E_{\text{Ag}} = E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) + 0,059 \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} ;$$

avec $E^0(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,059 \log K_s(\text{AgCl})$.

Lorsque l'activité en ions chlorure est fixée par une solution de concentration connue en chlorure de potassium, cette électrode devient une électrode de référence dont le potentiel ne dépend que de la température.

- **L'électrode Hg₂Cl₂ / Hg ou électrode au calomel** : une goutte de mercure et du calomel solide constituent une pâte placée en contact d'une solution d'activité fixée en ions chlorure.

La demi-réaction d'échange électronique s'écrit : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\ell) + 2 \text{Cl}^-$.

Relation de Nernst associée :
$$E_{\text{Ag}} = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) + 0,059 \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} .$$

L'activité en ions chlorure est fixée par la solubilité d'une solution saturée en chlorure de potassium, ainsi cette électrode dite "électrode au calomel saturée ou ECS" possède un potentiel qui ne dépend que de la température.

Température / °C	12	15	20	25	30	35
E _{ECS} / Volt	0,2528	0,2511	0,2479	0,2444	0,2411	0,2376

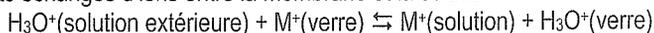
On peut trouver au laboratoire des électrodes au calomel dont le remplissage est réalisée grâce à une solution de concentration connue en ions chlorure, leurs potentiels varient dans le temps, car les ions chlorure diffusent en permanence hors de la solution, d'où l'intérêt d'utiliser une solution saturée en KCl et d'en **vérifier la saturation avant l'utilisation** de l'électrode.

2. Les électrodes à membrane

• l'électrode à membrane de verre ou électrode en verre.

Elle permet essentiellement de déterminer le pH d'une solution aqueuse. Elle est constituée d'une fine membrane de verre (100 μm d'épaisseur) de forme sphérique reliée à une tige de verre. L'électrode contient une solution intérieure de pH fixé, des ions chlorure et un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent : il s'agit donc d'une électrode interne de référence.

L'électrode en verre est sensible aux ions oxonium H₃O⁺(aq) lorsqu'elle est plongée dans une solution aqueuse, car il existe de part et d'autre de la membrane de verre une différence de potentiel due aux différents échanges d'ions entre la membrane et la solution :



Le potentiel de l'électrode en verre est de la forme :

$$E = \text{constante} - 0,059 \text{ pH}$$

La constante dépend du verre utilisé, de l'épaisseur de la membrane, de sa méthode de préparation. Selon la nature du verre, l'électrode donne une réponse linéaire en pH de 2 à 12, au delà, il y a une erreur alcaline due aux ions Na⁺ et K⁺ qui peuvent s'échanger avec la membrane extérieure de l'électrode.

La sensibilité de l'électrode en verre aux ions alcalins a conduit les constructeurs à réaliser des électrodes spéciales utilisables en milieu alcalin et moins sensibles aux interférences des ions Na^+ et K^+ .

De même, l'électrode de verre n'a plus une réponse linéaire au pH en milieu très acide ($\text{pH} < 1$).

• l'électrode à membrane sélective d'un ion

Des électrodes à membrane solide sélectives des ions fluorure F^- sont disponibles commercialement.

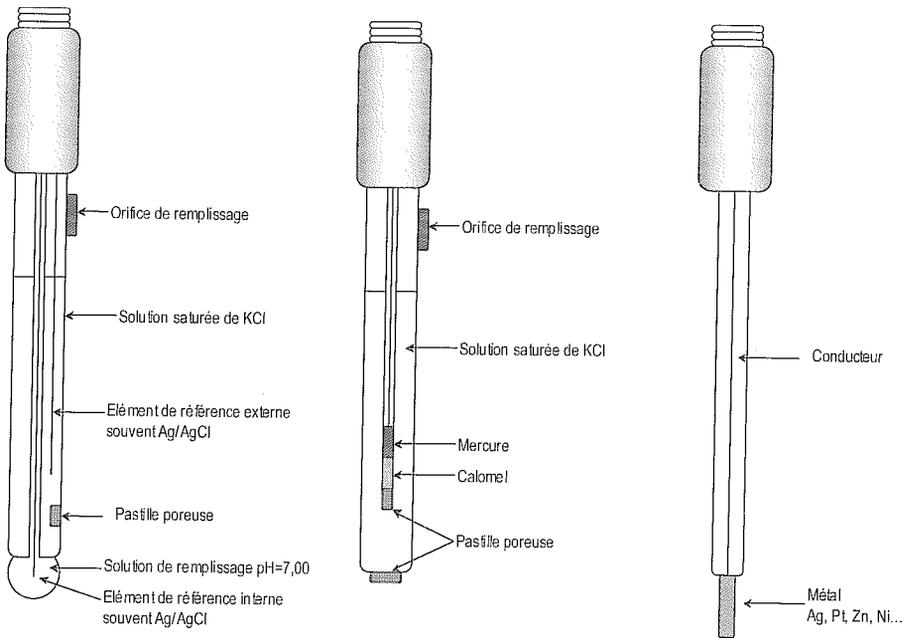
Leur réponse n'est linéaire que sur un domaine restreint de pF compris entre 1 et 6.

3. Les électrodes combinées

La même tige plastique contient à la fois une électrode de référence (AgCl / Ag) et une électrode en verre montées dans un seul tube. Largement répandues dans les laboratoires et les classes des lycées, elles donnent directement le pH de la solution dans laquelle on les plonge.

Observez attentivement l'électrode qui vous est proposée pour savoir s'il s'agit d'une électrode en verre ou d'une électrode combinée.

Schémas de quelques électrodes courantes



Électrode de verre combinée

Électrode de référence $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Électrode métallique

4. Standardisation d'un pH-mètre

Cette opération consiste à plonger les deux électrodes, électrode de référence au calomel et électrode de mesure en verre dans deux solutions successives dont les pH sont connus avec précision à température donnée : soient pH_1 et pH_2 les pH des deux solutions tampons utilisées.

Les électrodes étant plongées dans la solution de pH_1 , à l'aide du bouton "standardisation", on amène la lecture sur l'écran à la valeur pH_1 . Puis les électrodes étant plongées dans la solution de pH_2 , à l'aide du bouton de réglage de la température, on amène la lecture sur l'écran à la valeur pH_2 . Pour plus de détails sur les différentes procédures d'étalonnage, voir le paragraphe 3.2.3.

• Propriétés de quelques solutions tampons à 25°C

Solution tampon	Préparation	pH
Hydrogénophthalate de potassium $\text{KHC}_8\text{O}_4\text{H}_4$	Solution à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, soit $10,12 \text{ g L}^{-1}$	4,008
Dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 + hydrogénophosphate de disodium Na_2HPO_4	Solutions à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, soit $3,39 \text{ g L}^{-1}$ de KH_2PO_4 et $3,53 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 .	6,865
Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	Solution saturée	9,180

Partie 4

Manipulations de Chimie Inorganique

Manipulation n°79

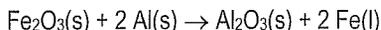
▣ Préparation du fer ; transitions de phase

• Objectifs

- Préparer au laboratoire une très faible quantité de fer par aluminothermie
- Montrer la transition : fer ferromagnétique → fer paramagnétique, correspondant à la température de Curie
- Montrer la transition de phase : fer α → fer γ par chauffage d'un fil de fer.

▣ 79.1. Préparation du fer métallique

• Réaction



• Matériel et réactifs

- Creuset en terre percé à son extrémité inférieure ou un tube métallique percé d'un petit trou ; pour empêcher les solides de tomber, obstruer le trou avec un petit morceau de papier.
- Bec Bunsen ; brique réfractaire ; marteau ; aimant.
- Oxyde de fer(III), 4,8 g (30 mmol) ; aluminium en poudre, 1,62 g (60 mmol) ; peroxyde de baryum BaO_2 ; ruban de magnésium décapé (environ 5 cm).

• Mode opératoire

Préparer un mélange intime des deux solides (il s'agit d'un mélange stœchiométrique) et les introduire dans le creuset. Verser une pointe de spatule de BaO_2 sur le mélange, planter le fil de magnésium.

Placer le creuset à 5 cm de la brique. Enflammer à l'aide du bec Bunsen (partie supérieure du cône bleu) le ruban de magnésium.

Observer les effets de la violente réaction se produisant dans le creuset.

Récupérer les produits de la réactions. Casser éventuellement la gangue blanche après refroidissement. Approcher un aimant de la partie grisâtre : elle est attirée, donc ferromagnétique, il s'agit de fer métallique.

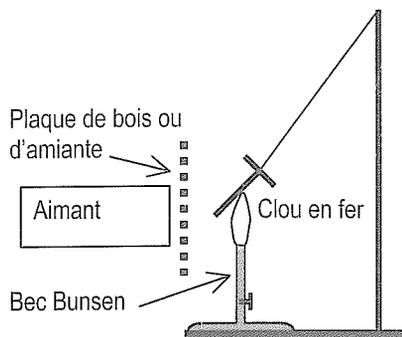
• Remarques

- Cette technique de préparation locale du fer était utilisée par la SNCF pour souder les rails entre eux, en effet à la température atteinte par le milieu réactionnel, le fer obtenu est liquide ($T_{\text{fus}} = 1535^\circ\text{C}$).
- Cette expérience d'aluminothermie peut aussi être utilisée pour préparer du zinc, du cuivre à partir de leurs oxydes respectifs.

79.2. Transitions de phase du fer

79.2.1. Le point de Curie du fer

Un clou en fer est attaché à une potence métallique par l'intermédiaire d'un fil de fer fin. La pointe du clou est attirée par un aimant, on interpose entre l'aimant et le clou une plaque de bois ou d'amiante pour protéger l'aimant. On chauffe énergiquement le clou à l'aide d'un bec Bunsen. On constate que le clou n'est plus attiré lorsque le fer atteint une certaine température dite température de Curie égale à 769°C pour le fer α . Lorsque le clou se refroidit, il est de nouveau attiré par l'aimant.



79.2.2. La transition de phase fer $\alpha \rightleftharpoons$ fer γ

Un fil de fer fin de 50 cm environ est fixé horizontalement entre deux points A et B et on place au milieu du fil une masse de 20 g.

On applique au fil une différence de potentiel croissante : le fil s'échauffe, rougit et se dilate ce que l'on constate par la baisse de la masse.

Arrêter le chauffage avant que le fil ne casse et observer le mouvement de la masse :

- la masse remonte par suite de la contraction du fil : la forme fer γ se refroidit,
- le fil s'abaisse de nouveau : on atteint la température de changement de phase fer $\alpha \rightleftharpoons$ fer γ qui se produit aux environs de 910°C ,
- la masse remonte par suite du refroidissement de la forme fer α .

Remarque

Ces deux expériences mettent en évidence deux types distincts de transition de phase, l'une mettant en jeu la modification des propriétés magnétiques du fer et l'autre la modification de structure cristalline puisque l'on passe de la structure cubique centrée dans le fer α à une structure cubique à faces centrées dans le fer γ , structure plus compacte que la précédente.

Manipulation n° 80

▣ Oxydation du fer(0) à l'état fer(II)

• Objectifs

- Montrer l'action de différents oxydants gazeux et en solution aqueuse, sur le fer métallique.
- Caractériser les produits d'oxydation, en particulier les ions du fer(II).

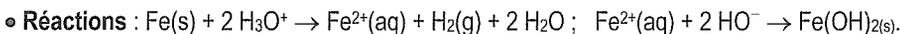
▣ 80.1. Oxydation en solution aqueuse

• 80.1.1. Action des acides à anion non oxydant

Placer une pointe de spatule de fer en poudre dans un tube à essais contenant 2 mL d'acide chlorhydrique molaire ou d'acide sulfurique décimolaire.

Constater un dégagement gazeux, le caractériser en présentant le tube, fermé quelques secondes, à la flamme d'un bec Bunsen.

Ajouter ensuite *goutte à goutte* une solution molaire de soude tout en agitant après chaque addition jusqu'à apparition d'un précipité verdâtre d'hydroxyde de fer(II).



• 80.1.2. Action des cations métalliques (Cu^{2+} , Ag^+)

Les cations métalliques dont le potentiel standard est supérieur à $-0,44 \text{ V}$ réagissent sur le fer métallique, par exemple :

Verser une pointe de spatule de poudre de fer dans 2 mL d'une solution décimolaire en ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, agiter et observer.

La solution se décolore. Par ajout de quelques gouttes de soude molaire, on constate la formation d'un précipité vert gélatineux d'hydroxyde de fer(II). Le même ajout dans la solution initiale provoque la formation d'un abondant précipité bleu d'hydroxyde de cuivre(II).

La même expérience peut être effectuée en utilisant une solution de nitrate d'argent.



▣ 82.1. Oxydation par voie sèche

• 82.2.1. Action du soufre

Réaliser un mélange stœchiométrique de 3,2 g de soufre et de 5,6 g de fer en poudre. Étaler ce mélange sur une brique réfractaire. À l'aide de la partie chauffante (pointe bleue) de la flamme du Bunsen, enflammer l'extrémité du mélange. La réaction se développe seule, il y a formation d'un gaz suffocant, le dioxyde de soufre, d'où la nécessité de travailler sous la hotte (réaction parasite).

Un front rouge se propage indiquant l'avancement de la transformation.

Une fois la transformation terminée, prélever un peu du solide noir formé, le verser dans un tube à essais contenant 2 mL d'acide chlorhydrique molaire. A l'extrémité du tube, on place un morceau de papier filtre imbibé d'une solution de nitrate de plomb, on constate que ce papier filtre noircit par suite de la formation de sulfure de plomb noir.

- **Réactions** : $\text{Fe(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{FeS(s)}$; $\text{FeS(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{2+}$;
Puis : $\text{H}_2\text{S(g)} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS(s)} + 2 \text{H}^+$.

• 80.2.2. Action du diiode

Placer dans un tube à essais 2 mL d'eau, 0,5 g de diiode, 0,1 g de fer. Agiter l'ensemble. La suspension est ensuite filtrée par gravitation, le filtrat tombant directement dans une solution commerciale d'ammoniac : on observe la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de fer(II) non pollué par des traces d'hydroxyde de fer(III).

La solution d'ammoniac est basique, elle contient des ions hydroxyde ; la solution d'ions fer(II) est stable en présence de fer en excès n'ayant pas réagi.

- **Réactions** : $\text{Fe(s)} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$; $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe(OH)}_{2(\text{s})}$.

Manipulation n°81

▣ Oxydation du fer(0) à l'état fer(III)

• Objectifs

- Montrer l'action de différents oxydants gazeux et en solution aqueuse, sur le fer métallique.
- Caractériser les produits d'oxydation, en particulier les ions du fer(III).

▣ 81.1. Oxydation en solution aqueuse

• 81.1.1. Action de l'acide nitrique molaire

Quelle que soit sa concentration, l'acide nitrique, qui correspond à l'ion nitrate en milieu acide oxyde le fer métallique en ion fer(III), avec formation de vapeurs rousses de dioxyde d'azote provenant de l'oxydation à l'air du monoxyde d'azote NO. $E^0(\text{NO}_3^- / \text{NO}) = 0,96 \text{ V}$

Opérer sous la hotte. Dans un tube à essais, verser 2 mL d'acide nitrique molaire et une pointe de spatule de fer en poudre. On constate la formation de vapeurs rousses (NO_2).

Une fois la transformation terminée, ajoutons 5 mL d'eau dans la solution et 2 gouttes d'une solution décimolaire de thiocyanate de potassium. Noter la couleur de la solution, elle est caractéristique de l'ion complexe $[\text{Fe(SCN)}]^{2+}$.

- **Réactions** : $\text{NO}_3^- + \text{Fe(s)} + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{NO(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$;
 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe(SCN)}^{2+}$ rouge.

• 81.1.2. Action de l'acide nitrique fumant : phénomène de passivation

Un clou en fer trempé dans l'acide nitrique fumant ne subit aucune transformation visible : il est recouvert d'une fine couche imperméable d'oxyde Fe_3O_4 par exemple.

La dépassivation est obtenue en trempant la partie passivée dans une solution d'acide nitrique à 5 mol L^{-1} et en tapant la zone passivée contre le becher pour rompre la couche d'oxyde, on observe alors le dégagement de vapeurs rousses et l'attaque massive du clou. On peut alors caractériser la présence d'ions Fe^{3+} dans la solution.

• 81.2. Action du dichlore

Sous la hotte. On plonge dans un flacon de dichlore un morceau de paille de fer initialement chauffée à l'air dans la flamme d'un bec Bunsen, la réaction continue dans le dichlore avec production d'abondantes vapeurs rousses de FeCl_3 . L'addition d'eau dans le flacon provoque la dissolution du chlorure de fer(III), on peut ainsi caractériser la formation des ions fer(III).

- **Réactions** : $2 \text{Fe(s)} + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{FeCl}_3$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe(SCN)}^{2+}$ rouge.

• 81.2. Action du dioxygène

Sous la hotte. On plonge dans un flacon de dioxygène, contenant un lit en sable, un morceau de paille de fer initialement chauffée à l'air dans la flamme d'un bec Bunsen, la réaction continue avec émission de petites particules incandescentes.

Des globules viennent tomber au fond du flacon.

Un aimant permet de les extraire : il s'agit d'oxyde magnétique Fe_3O_4 contenant l'élément fer aux deux nombres d'oxydation +II et +III : $\text{Fe}^{\text{II}} \text{Fe}^{\text{III}} \text{O}_4^{-\text{II}}$.

- **Réaction** : $3 \text{Fe(s)} + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$.

Manipulation n°82

■ Oxydation du fer(0) à l'état fer(VI)

• Objectifs

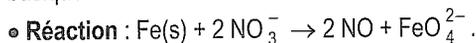
- Préparer les ions ferrate à partir du fer métallique.
- Caractériser l'ion ferrate.

■ 82.1. Oxydation par voie sèche

Travailler sous la hotte. Mélanger dans un creuset en terre un mélange de nitrate de potassium, de fer et quelques pastilles de soude. Chauffer l'ensemble au bec Mecker. Arrêter la réaction au début de l'incandescence du mélange, la transformation continue d'elle-même.

Après refroidissement, ajouter 5 mL d'eau : on obtient une solution rose de ferrate de potassium.

Le milieu basique est nécessaire, les ions ferrate (tétraoxoferrateVI), n'étant stables qu'en milieu très basique.



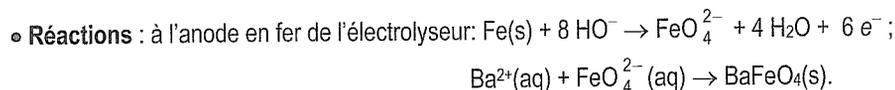
■ 82.2. Oxydation par voie humide

• Matériel et réactifs

- Cuve à électrolyse en U ; générateur de courant ; cathode en graphite ; anode en fer (un clou bien décapé à la toile émeri fait l'affaire).
- Solution de soude commerciale à 10 mol L^{-1} ; solution molaire de chlorure de baryum.

• Mode opératoire et résultats

Réaliser l'électrolyse sous une forte densité de courant, en plus des phénomènes classiques d'électrolyse du solvant dégagement de dihydrogène à la cathode et de dioxygène à l'anode en fer, on observe la formation d'une couleur rouge autour de l'anode en fer : formation des ions ferrate. L'addition de quelques gouttes de $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ fait apparaître un précipité de ferrate de baryum.



Manipulation n° 83

■ Oxydation du fer(II) à l'état fer(III)

• Objectif

|| - Montrer le pouvoir réducteur des ions fer(II) vis à vis de certains oxydants.

■ 83.1. Réactions en solution aqueuse

• Action sur le diiode

Dans 2 mL d'une solution décimolaire de diiode (sous forme d'ions triiodure), verser une spatule d'hydrogénocarbonate de sodium et 2 mL de solution de sulfate de fer(II).

Le pH de la solution est voisin de 8,3, on observe la formation d'un précipité floconneux d'hydroxyde de fer(III).

Acidifier la solution et caractériser la présence des ions fer(III) à l'aide du complexe rouge de thiocyanatofer(III).

Réactions : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^- \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{I}^-$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ rouge.

• Action sur les ions permanganate et les ions cérium(IV)

Il s'agit de deux réactions d'oxydoréduction classiques permettant de titrer une solution de fer(II), nous verrons leur mise en œuvre dans la manipulation 88 relative au dosage de l'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

Réactions : $5 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$.

■ 83.2. Réaction par voie sèche

• Oxydation à l'air du sulfate de fer(II)

Sous la hotte. On chauffe dans un tube à essais ou dans un petit vase en porcelaine quelques cristaux verts de sulfate de fer(II), on observe la formation d'un solide rouille au fond du tube après quelques projections.

Réaction : $2 \text{FeSO}_4(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{SO}_3(\text{g})$.

Manipulation n° 84

▣ Réduction du fer(II) à l'état fer(0)

• Objectif

- Réduire les ions fer(II) à l'état de fer métallique, en solution aqueuse et par voie sèche.

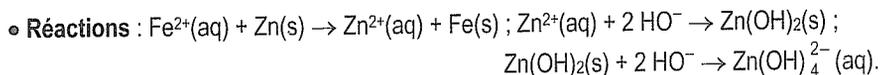
▣ 84.1. Réduction en solution aqueuse

• Action du zinc métallique

Tout réducteur dont le potentiel standard est inférieur à $-0,44$ V peut transformer les ions fer(II) en fer métallique. Prenons l'exemple du zinc $E^0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76$ V.

Dans 3 mL d'une solution d'ions Fe^{2+} , ajoutons une spatule de zinc en poudre. Agitons l'ensemble et laissons reposer. Il est difficile de mettre en évidence la formation de fer métallique, en revanche, on peut caractériser la présence des ions Zn^{2+} formés.

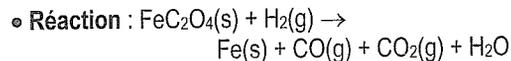
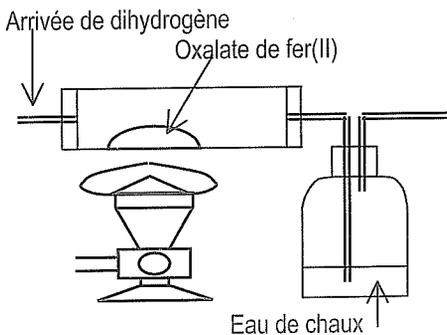
Prenons 1 mL de la solution surnageante et ajoutons quelques gouttes d'une solution de soude molaire : on observe la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc qui se dissout à la goutte près dans la solution de soude ajoutée.



▣ 84.2. Réduction par voie sèche

• Réduction de l'oxalate de fer(II) par le dihydrogène

Placer l'oxalate de fer(II) dans un tube de verre, faire passer un courant de dihydrogène pour purger l'appareil. Chauffer avec un bec papillon (flamme évasée) le solide, la couleur passe progressivement du jaune au noir. CO_2 est caractérisé par le précipité de carbonate de calcium obtenu après passage dans l'eau de chaux ; CO est brûlé à la sortie du tube à dégagement. Le fer obtenu est très divisé et pyrophorique : en le faisant tomber dans une coupelle, il s'oxyde spontanément en Fe_2O_3 avec des étincelles.



Manipulation n° 85

■ Caractères analytiques des ions fer(II)

• Objectif

- Caractériser les ions fer(II) en solution aqueuse.

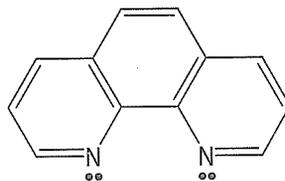
■ 85.1. Action des ions hydroxyde

L'addition d'une solution de soude molaire ou décimolaire dans une solution d'ions fer(II) fait apparaître un précipité verdâtre d'hydroxyde de fer(II). Mais l'expérience montre que ce précipité est blanc en l'absence d'ions fer(III) contenus initialement dans la solution d'ions fer(II), voir la manipulation 82.2.2.

• **Réaction** : $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$.

■ 85.2. Action de l'orthophénanthroline

L'orthophénanthroline (o-phén), ligand didentate, forme avec l'ion Fe^{2+} un complexe de formule $[\text{Fe}(\text{o-phén})_3]^{2+}$ de couleur rouge orangé caractéristique utilisé dans les dosages colorimétriques de l'ion $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.



■ 85.3 Action des ions sulfure

L'addition d'une solution de sulfure de sodium dans une solution contenant les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ fait apparaître un précipité noir de sulfure de fer FeS .

■ 85.4 Action des ions hexacyanoferrate(II) et (III) : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

• **Réactions** : $2 \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: précipité blanc bleuissant rapidement à l'air.
 $3 \text{Fe}^{2+} + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: précipité bleu.

• Remarque

Le test le plus sensible et le plus rapide est le test à l'orthophénanthroline avec la formation d'orthophénanthroline "ferreuse" ; il est valable même en présence d'ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$, ce qui n'est pas le cas pour le test avec les ions hydroxyde.

Manipulation n°86

▣ Dosage des ions fer(II) en solution aqueuse

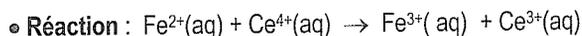
• Objectifs

- Réaliser par potentiométrie et colorimétrie un dosage des ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ à l'aide des ions $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$.
- Utiliser une méthode colorimétrique et potentiométrique pour doser les ions fer(II) par le permanganate de potassium.
- Dosage par étalonnage externe à l'aide du complexe $[\text{Fe}(\text{o-phén})_3]^{2+}$.

▣ 86.1. Dosage des ions fer(II) par les ions cérium(IV)

• Matériel et réactifs

- Solution de sel de Mohr environ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acidifié par de l'acide sulfurique ($[\text{H}^+] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$)
- Solution de sulfate de cérium $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ d'orthophénanthroline.
- Millivoltmètre, électrode de référence, électrode de platine.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté, becher, burette graduée, pipette jaugée.



• Mode opératoire et résultats

Pipeter 10,0 mL de la solution de sel de Mohr et diluer à environ 100 mL par ajout d'eau. Rajouter 5 gouttes d'une solution à $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ d'orthophénanthroline. La solution prend une couleur rose profond.

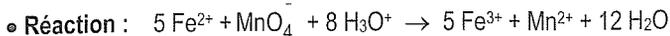
Doser par la solution de sulfate de cérium en relevant la valeur du potentiel de l'électrode de platine en fonction du volume de solution de sulfate de cérium(IV) versé. A partir du volume équivalent, on calcule la concentration en fer(II) dans la solution par la relation : $0,05 \cdot V_{\text{Ce}} = 10,0 \cdot C_{\text{Fe}}$.

L'équivalence est obtenue de manière colorimétrique par le passage de la solution du rouge profond au jaune.

▣ 86.2. Dosage des ions fer(II) par les ions permanganate

• Matériel et réactifs

- Solution de sel de Mohr environ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de permanganate de potassium $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$
- Solution d'acide sulfurique 2 mol L^{-1}
- Millivoltmètre, électrode de référence, électrode de platine.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté, becher, burette graduée, pipette jaugée.



● **Mode opératoire et résultats**

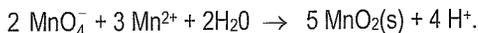
Doser 20 mL de la solution de sel de Mohr (acidifiée par 10 mL d'acide sulfurique 2 mol L^{-1} , et diluer à environ 100 mL par ajout d'eau) par la solution de permanganate de potassium. On relève la valeur du potentiel de l'électrode de platine en fonction du volume de solution de permanganate de potassium versé si l'on souhaite déterminer le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Le point équivalent peut être obtenu par plusieurs méthodes : la méthode de la dérivée, la méthode des tangentes (rapport 1/5) ou l'apparition de la coloration rose des ions permanganate en excès (persistance 10 secondes). Le volume équivalent est obtenu aux alentours de 20 mL. On en déduit la concentration en fer(II) dans la solution : $5 \cdot V_{\text{éq.MnO}_4^-} \cdot C_{\text{MnO}_4^-} = V_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{Fe}^{2+}}$.

A la demi équivalence, la solution contient un mélange équimolaire de fer(II) et de fer(III). Le potentiel de l'électrode de platine est différent de la valeur du potentiel standard reportée dans les tables pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (0,77 V/ENH) à cause des équilibres avec les ions sulfate.

● **Remarque**

- L'ajout d'un excès de la solution de permanganate après l'équivalence provoque l'apparition d'une couleur brune par suite de la réaction de médiamutation entre les ions permanganate et les ions manganèse(II) résultant du titrage avec les ions Fe(II) :



Cette réaction lente se produisant dès que les ions permanganate et manganèse(II) sont simultanément présents dans un mélange, il est absolument nécessaires de mettre les ions permanganate dans la burette sous peine d'observer la réaction de médiamutation pendant le titrage ce qui provoquerait une sous-estimation du volume équivalent.

- Il est absolument nécessaire d'acidifier la solution avec de l'acide sulfurique et non avec de l'acide chlorhydrique car les ions chlorure sont oxydés par les ions permanganate, ce qui fausse le dosage.

■ **86.3. Dosage des ions fer(II) par spectrophotométrie**

● **Matériel et réactifs**

- Solutions de sel de Mohr à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, d'orthophénanthroline à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
 - Spectrophotomètre visible ; verrerie pour faire des dilutions : pipettes jaugées de 5,00 ; 10,00 et 20,00 mL ; fioles jaugées de 100,0 et 250,0 mL.

● **Mode opératoire et résultats**

Les ions fer(II) forment avec l'orthophénanthroline un complexe de stœchiométrie 1:3. Préparer plusieurs solutions de concentrations connues en complexe et mesurer leur absorbance à 510 nm. La formation du complexe n'étant pas instantanée avec les concentrations utilisées, il est nécessaire d'attendre une quinzaine de minutes avant de faire les mesures.

Fe ²⁺ : V pipette / mL	0	5	10	5	20	10
o-phen : V éprouvette / mL	50	50	50	50	100	50
H ₂ O qsp V fiole / mL	100	250	250	100	250	100
[Fe(o-phen) ₃] ²⁺ / mol L ⁻¹	0	0,2.10 ⁻⁴	0,4.10 ⁻⁴	0,5.10 ⁻⁴	0,8.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴
Absorbance	0	0,258	0,468	0,582	0,937	1,202

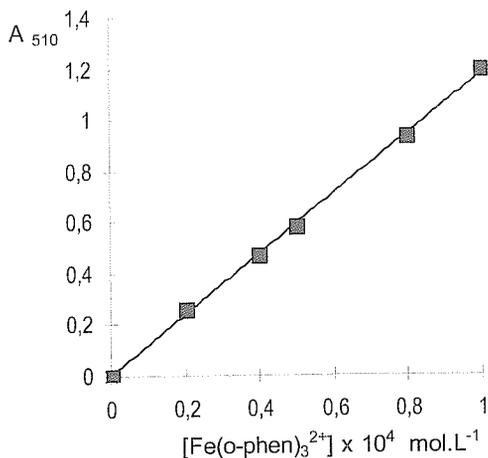
Ajouter de l'orthophénanthroline solide (environ 0,1g) dans la solution à titrer (environ 20 mL).

Mesurer l'absorbance à 510 nm, après avoir réglé le zéro d'absorbance avec la solution de fer(II).

En déduire la concentration en ions Fe²⁺ dans la solution par interpolation linéaire

• Remarque

Cette méthode convient pour des solutions contenant de faibles quantités d'ions Fe²⁺.



Manipulation n° 87

▣ Réduction du fer(III) en fer(II)

• Objectifs

- Utiliser des réducteurs doux pour permettre le passage du fer(III) au fer(II).
- Utiliser cette transformation pour stabiliser les solutions de fer(II).

■ 87.1. La transformation $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$: utilisation de SO_2

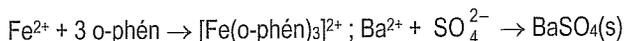
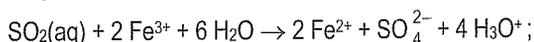
Un réducteur doux est le dioxyde de soufre en solution. Pour le préparer en petite quantité *in situ*, il suffit d'acidifier une solution de sulfite de sodium avec de l'acide chlorhydrique.

Dans un becher verser 5 mL d'une solution décimolaire de sulfite de sodium Na_2SO_3 . Rajouter 1 mL d'acide chlorhydrique molaire. On dispose ainsi d'une solution de dioxyde de soufre. Rajouter cette solution à 2 mL d'une solution de chlorure de fer(III), observer le changement de la couleur de la solution.

Prendre une partie de la solution et faire le test à l'orthophénanthroline pour mettre en évidence la présence des ions fer(II).

Prendre une autre partie de la solution et ajouter quelques gouttes d'une solution décimolaire de chlorure de baryum, observer la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum.

• **Réactions** : $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$;



■ 87.2. Stabilisation des solutions de fer(II)

Même en milieu acide sulfurique, les solutions de sel de Mohr ou de sulfate de fer(II) sont très sensibles à l'oxydation par le dioxygène dissous. Pour éviter ce phénomène désagréable, on peut utiliser comme réducteur des ions fer(III) qui se forment, du fer métallique.

Dans 5 mL d'une solution de chlorure ferrique décimolaire, ajouter une spatule de fer métal, agiter et observer le changement de couleur de la solution.

• **Réaction** : $\text{Fe}(\text{s}) + 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$.

• Remarque

Après avoir préparé la solution du sel de Mohr, on ajoute dans cette dernière une spatule de fer métallique. On augmente ainsi la stabilité de la solution d'ions fer(II). Il est naturellement nécessaire d'étalonner cette solution avant tout nouveau dosage par suite de la lente dissolution du fer dans la solution.

Manipulation n° 88

☐ Caractères analytiques des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

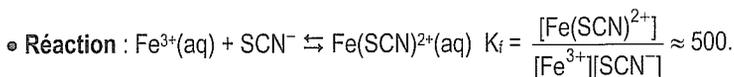
◦ Objectif

- Caractériser la présence de l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ dans une solution.

■ 88.1. Formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Dans une solution de chlorure de fer(III), ajouter quelques gouttes d'une solution décimolaire de thiocyanate de potassium.

L'ion thiocyanate SCN^- forme avec l'ion fer(III) un complexe fortement coloré en rouge. Cette réaction est caractéristique de la présence de l'ion $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.

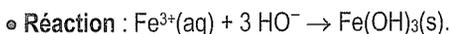


◦ Remarque

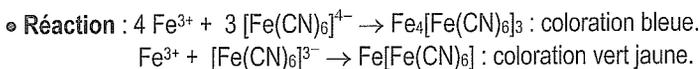
Il s'agit d'un complexe peu stable dont la couleur disparaît lors de l'addition d'ions fluorure dans la solution.

■ 88.2. Action des ions hydroxyde

L'addition d'une solution de soude molaire ou décimolaire dans une solution d'ions fer(III) fait apparaître un précipité brun-rouge d'hydroxyde de fer(III).



■ 88.3 Action des ions hexacyanoferrate(II) et (III) : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



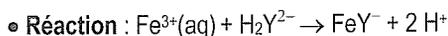
Manipulation n° 89

■ Dosage des ions fer(III) en solution aqueuse

• Objectifs

- Réaliser par complexométrie à l'EDTA un dosage colorimétrique des ions $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$.
- Utiliser une méthode spectrophotométrique pour doser les ions fer(III) par formation du complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

■ 89.1. Dosage des ions fer(III) par complexométrie



• Matériel et réactifs

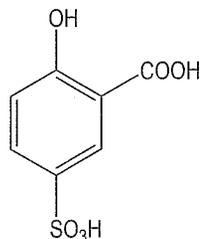
- Verrerie jaugée et graduée pour les dosages ; agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'EDTA à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$; solution d'acide chlorhydrique molaire ; solution de sulfate de fer(III) environ décimolaire ; solution à 5% dans l'eau d'acide sulfosalicylique.

• Mode opératoire

Prélever 10,0 mL de la solution de sulfate de fer(III), ajouter 10 mL d'eau et 5 mL d'acide chlorhydrique molaire. Ajouter ensuite 1 mL de la solution d'acide sulfosalicylique, la solution prend alors une couleur rouge due à la formation d'un complexe de sulfosalicylate de fer(III). Doser ensuite par l'EDTA jusqu'à l'apparition de la couleur jaune paille du complexe Fe(III)-EDTA. En déduire le titre exact de la solution en ions

• Remarque

L'acide sulfosalicylique donne des complexes colorés avec de nombreux cations métalliques.



■ 89.2. Dosage des ions fer(III) par spectrophotométrie

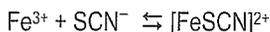
• Matériel et réactifs

- Solution de chlorure de fer(III) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de thiocyanate de potassium $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'acide perchlorique 1 mol L^{-1} .
- Spectrophotomètre visible.

• Mode opératoire et résultats

Les ions fer(III) forment avec les ions thiocyanate un complexe de stœchiométrie 1:1.

Le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ayant une constante de formation faible ($\log K_f = 2,8$), il est nécessaire de travailler en excès d'ions fer III pour déplacer totalement l'équilibre vers la forme complexée.



Préparer plusieurs solutions de concentrations connues en complexe et mesurer leur absorbance à 460 nm après avoir réglé le 0 d'absorbance avec la première solution.

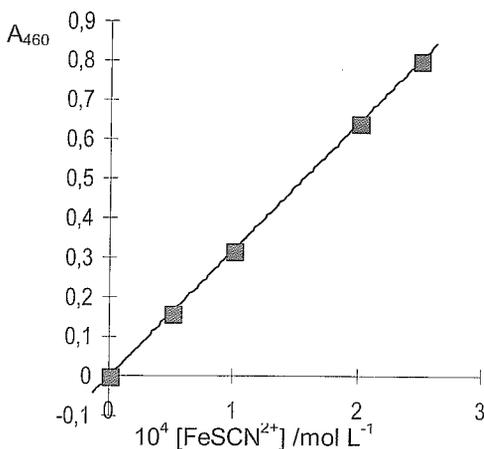
Fe^{3+} : V pipette / mL	10	10	10	10	10
SCN^- : V pipette / mL	0	5	10	20	25
HClO_4 : V éprouvette / mL	10	10	10	10	10
H_2O qsp V fiole / mL	100	100	100	100	100
[complexe] / mol L^{-1}	0	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Absorbance	0	0,158	0,320	0,641	0,799

On obtient $\epsilon_{460} = 3200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ajouter du thiocyanate de potassium solide (environ 0,5g) dans la solution de sulfate de fer(III) (environ 20 mL).

Mesurer l'absorbance à 460 nm après avoir réglé le zéro d'absorbance avec la solution de sulfate de fer(III).

En déduire la concentration en ions Fe^{3+} par interpolation linéaire.



Manipulation n°90

☐ Diagramme potentiel-pH du fer ; son utilisation

• Objectifs

- Tracer le diagramme potentiel-pH du fer.
- Utiliser le diagramme obtenu pour réaliser un certain nombre de manipulations d'oxydoréduction.

■ 90.1. Tracé du diagramme

• Matériel et réactifs

- Solution de chlorure de fer(III) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Solution de sel de Mohr $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'acide sulfurique 1 mol L^{-1} .
- Solution d'hydroxyde de sodium 1 mol L^{-1} et $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Millivoltmètre, électrode de référence, électrode de platine.
- pH-mètre, électrode de verre

• Mode opératoire et résultats

Dans un becher de 100 mL, verser 20 mL de la solution de chlorure fer(III), 20 mL de la solution de sel de Mohr et 5 mL de la solution d'acide sulfurique. Positionner les électrodes de façon à pouvoir simultanément mesurer le pH de la solution et la différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'électrode de référence.

Ajouter progressivement, à l'aide d'une burette, la solution d'hydroxyde de sodium de façon à faire varier le pH de la solution jusqu'à pH 3-3,5.

Le potentiel de l'électrode de platine à pH = 1 est voisin de $0,64 \text{ V/ENH}$ à cause de la complexation des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} par les ions sulfate.

La solution, initialement jaune clair $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ devient orange par formation de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ puis un précipité rouille d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ apparaît.

Ajouter ensuite la solution de soude décimolaire pour faire varier plus lentement le pH.

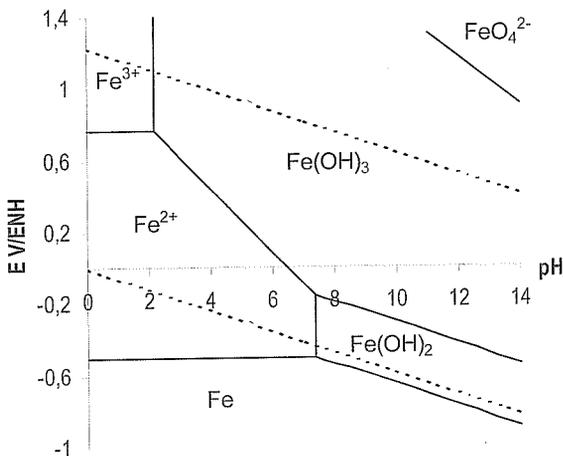


Diagramme potentiel-pH théorique

Lors de l'addition des ions hydroxyde dans la solution, on peut espérer mettre en évidence les frontières entre les couples suivants : $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, puis $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}^{2+}$ et enfin la frontière entre les deux hydroxydes. Les pentes ne sont qu'approximatives, mais mettent bien en évidence les changements d'espèces majoritaires.

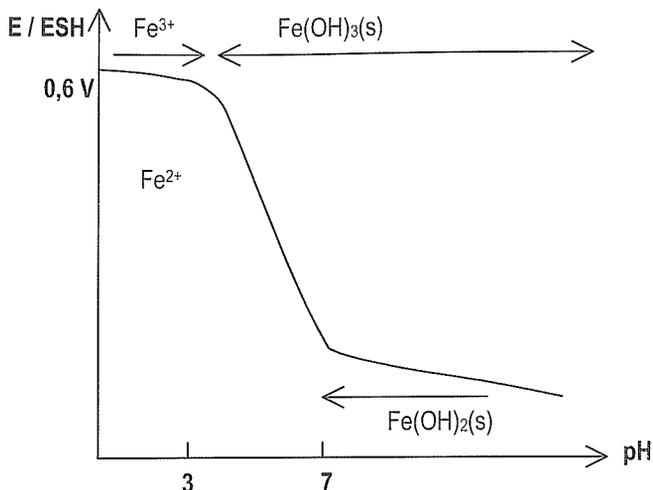


Diagramme potentiel-pH obtenu

90.2. Utilisation du diagramme : réactions entre les couples $\text{Fe}(\text{III}) / \text{Fe}(\text{II})$ et I_2 / I^-

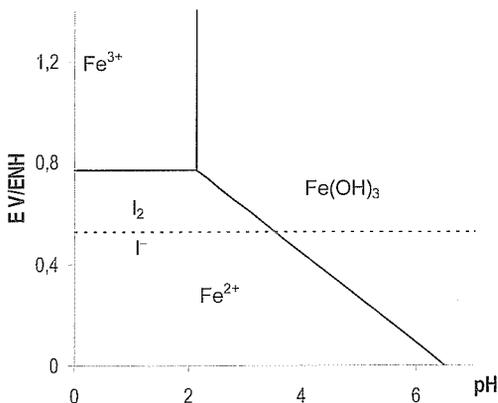
Matériel et réactifs

- Solution de chlorure de fer(III) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de sel de Mohr $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'iodure de potassium $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de diiode $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dans KI
- Solution tampon acide acétique molaire, acétate de sodium 1 mol L^{-1} .
- Orthophénanthroline solide.
- Thiocyanate de potassium solide.

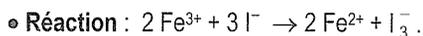
Mode opératoire et résultats

Les tables thermodynamiques donnent : $E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$.

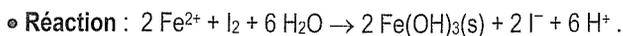
Dans les conditions correspondantes aux données thermodynamiques la réaction spontanée correspond à la réduction du fer(III) par les ions iodure. Toutefois, la réaction de réduction du diiode par le fer(II) est possible à $\text{pH} = 5$.



Dans un tube à essai, mélanger 2 mL de la solution de chlorure de fer(III) avec 2 mL de la solution d'iodure de potassium. Caractériser les ions fer(II) par l'orthophénanthroline et le diiode par sa couleur brune ; on peut extraire l'iode formé par une petite quantité de cyclohexane.



Dans un autre tube à essai, mélanger 2 mL de la solution de Mohr, et 2 mL de solution tampon acétique (pH voisin de 4-5). Ajouter quelques gouttes de la solution de diiode, observer la formation d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer(III), selon l'équation bilan :



• **Remarque**

Ces expériences montrent bien l'influence du pH sur le potentiel rédox d'un couple. En milieu acide, l'ion Fe^{3+} est un oxydant, alors que vers pH = 4-5, le diiode est capable d'oxyder les ions fer(II).

Manipulation n°91

▣ Propriétés réductrices de l'ammoniac

• Objectifs

- Réaliser l'oxydation catalytique de l'ammoniac en phase gazeuse.
- Réduire les ions hypochlorite en solution aqueuse.

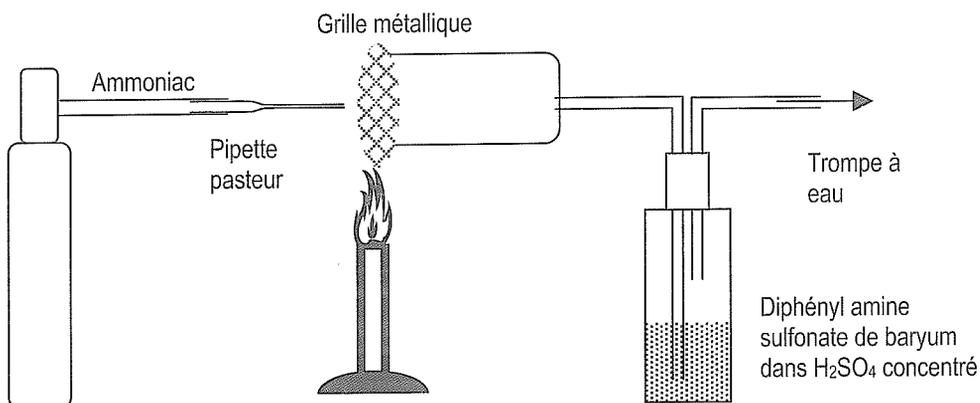
▣ 91.1. Oxydation catalytique de l'ammoniac en phase gazeuse

• Matériel et réactifs

- Bouteille d'ammoniac
- Acide sulfurique concentré
- Diphénylaminesulfonate de baryum solide
- Grilles de cuivre et de platine

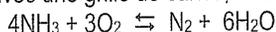
• Mode opératoire

Le mélange dioxygène-ammoniac étant potentiellement explosif, réaliser le montage ci-dessous sous la hotte :

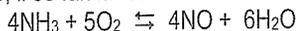


La trompe à eau permet de faire passer l'oxygène de l'air sur la grille de platine, la solution de diphénylamine sulfonate de baryum peut être oxydé par NO en formant un composé bleu.

• **Réactions** : En l'absence de grille ou avec une grille de cuivre, il se fait la réaction :



Avec une grille de platine, il se fait la réaction :

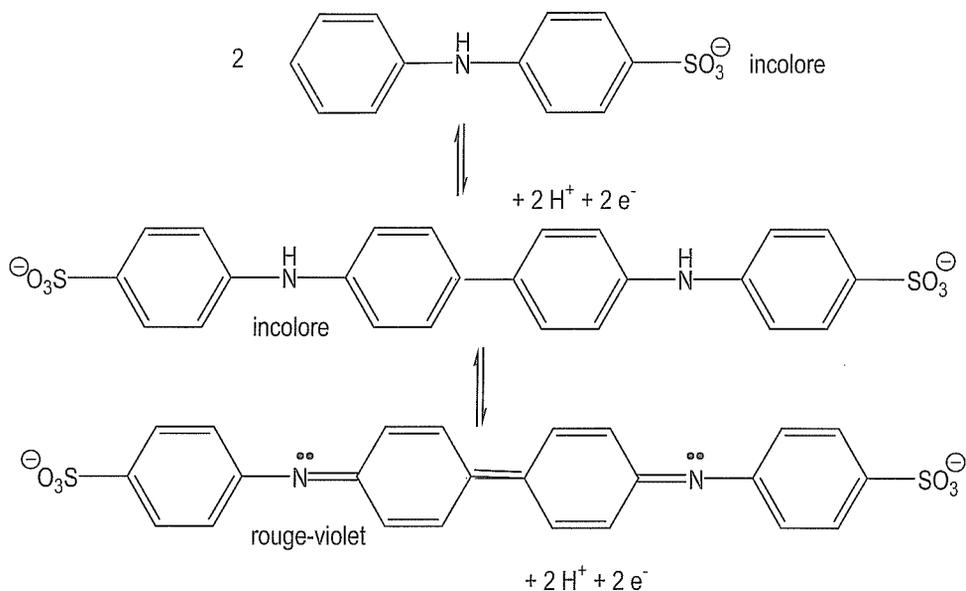


Après avoir chauffé la grille pour initier la transformation, la chaleur provoquée par la réaction permet à cette dernière d'être auto-entretenue.

• **Remarque**

Le sel de baryum de l'acide diphenylamine sulfonique est un indicateur coloré d'oxydoréduction ; en effet sa forme réduite est incolore, alors que sa forme oxydée est rouge-violet. Le potentiel rédox de la solution est alors voisin de + 0,85 V / ESH.

Equilibres d'oxydoréduction liés au changement de teinte de l'indicateur :

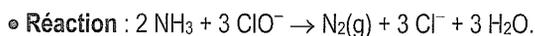


Noter la forte délocalisation électronique dans la forme oxydée de l'indicateur qui explique son absorption dans le vert.

■ **91.2. Oxydation de l'ammoniac en solution aqueuse**

Préparer une solution à 3 mol L⁻¹ en ammoniac par dilution d'une solution commerciale et une solution molaire d'hypochlorite de sodium (eau de Javel).

Remplir une longue éprouvette graduée au 9/10 d'eau de Javel, compléter avec la solution d'ammoniac. Retourner l'éprouvette sur une cuve à eau, saturée en NaCl. Constaté le dégagement gazeux ; pour le caractériser, montrer son action sur une allumette enflammée.



Manipulation n°92

▣ Propriétés complexantes de l'ammoniac

• Objectifs

- Montrer la complexation de cations métalliques.
- Caractériser l'ammoniac par utilisation du réactif de Nessler.

▣ 92.1. Complexation de cations métalliques

• Matériel et réactifs

- Verrerie courante : tube à essais, bechers, pipettes Pasteur.
- Solution d'ammoniac molaire ; solutions décimolaires en ions cuivre(II) et zinc(II).

• Mode opératoire et résultats

Verser dans un tube 2 mL de la solution de cuivre(II). Ajouter *goutte à goutte* la solution d'ammoniac. On observe d'abord la formation d'un précipité bleu, puis, à la goutte près la disparition du précipité alors que la solution prend une teinte bleue de plus en plus foncée.

Dans cette expérience, l'ammoniac joue d'abord le rôle de base faible en libérant des ions hydroxyde qui réagissent avec les ions Cu^{2+} , puis comme complexant (base de Lewis) vis à vis du cation métallique.

- **Réactions** : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$; $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$;
 $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$ ion tétraammine cuivre(II)

On peut réaliser la même réaction avec les ions $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$: lors de l'addition d'ammoniac, formation du précipité d'hydroxyde de zinc(II) qui se redissout ensuite en donnant une solution limpide incolore contenant l'ion tétraammine zinc(II) : $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$.

▣ 92.2. Le réactif de Nessler : caractérisation de l'ammoniac

Pour préparer le réactif, dissoudre dans 10 mL d'eau 3,5 g de KI, ajouter 5 mL d'une solution à 4% en HgCl_2 : il se forme une solution limpide contenant l'ion complexe $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Mise en évidence de la présence d'ammoniac : dans un tube à essai, verser 1 mL du réactif, deux pastilles de soude solide et 1 mL de la solution d'ammoniac : il y a formation autour des pastilles de soude d'un précipité orange-brun caractéristique.

- **Réactions** : $\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$; $2 [\text{HgI}_4]^{2-} + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3(\text{s}) + \text{NH}_4^+ + 5 \text{I}^-$.
solide orange-brun.

Manipulation n°93

■ Propriétés acido-basiques du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$

• Objectifs

- Présenter le dosage direct de l'ammoniac.
- Dosage de l'ion ammonium en présence de méthanal.
- Préparation du carbamate d'ammonium.

■ 93.1. Dosage de l'ammoniac

• **Réaction** : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$; $K_R = 10^{9,2}$.

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'ammoniac à titrer de concentration voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution d'acide chlorhydrique de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de vert de bromocrésol : zone de virage du bleu ($\text{pH} > 5,6$) au jaune ($\text{pH} < 4,0$).

• Mode opératoire et résultats

Introduire dans le becher 10 mL de la solution d'ammoniac, ($C_B \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée) et quelques gouttes de la solution de vert de bromocrésol.

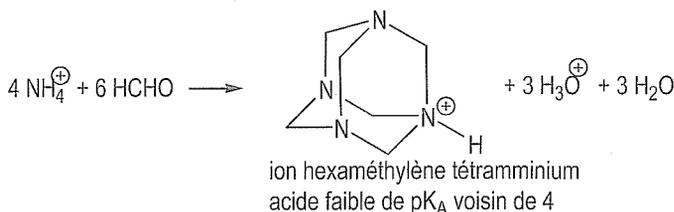
Ajouter la solution acide mL par mL dans un premier dosage en repérant l'équivalence par le virage de l'indicateur. Dans un second dosage, on fait des ajouts plus rapprochés en relevant les indications du pH-mètre pour chaque volume ; dépasser de quelques mL l'équivalence. Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$. Déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes.

En déduire la concentration molaire en ammoniac, puis le titre massique en g L^{-1} .

■ 93.2. Dosage de l'ion ammonium

Le dosage direct de l'ion ammonium par une solution de soude donne naissance à une courbe de dosage $\text{pH} = f(V)$ ne permettant pas de déterminer facilement le point équivalent.

Aussi pour doser une solution de chlorure d'ammonium par pH-métrie utilise-t-on la transformation suivante de l'ion ammonium en présence de méthanal en excès :



On remplace ainsi le dosage d'un acide très faible, l'ion ammonium de pK_A voisin de 9,2 par le dosage d'un acide fort et d'un acide de force voisine de celle de l'acide éthanóique.

- **Réactions successives du dosage** : $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O$; $K_R = 10^{14}$
 puis : $(CH_2)_6N_4H^+ + HO^- \rightarrow H_2O + (CH_2)_6N_4$; $K'_R \approx 10^{10}$.

- **Matériel et réactifs**

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution de chlorure d'ammonium de concentration voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de soude de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de méthanal à 37% en masse dans l'eau.
- Solution de phénolphtaléine : incolore à $pH < 8,0$, rouge à $pH > 10$.

- **Mode opératoire et résultats**

Introduire dans le becher 10 mL de la solution de chlorure d'ammonium ($C_A \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée), 5,00 mL de la solution aqueuse de méthanal et quelques gouttes de l'indicateur.

Ajouter la solution de soude mL par mL dans un premier dosage en repérant l'équivalence par le virage de l'indicateur. Dans un second dosage, on fait des ajouts plus rapprochés en relevant les indications du pH-mètre pour chaque volume ; dépasser de quelques mL l'équivalence. Tracer la courbe $pH = f(V)$. Déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes.

En déduire la concentration molaire en ion ammonium.

- **Remarques**

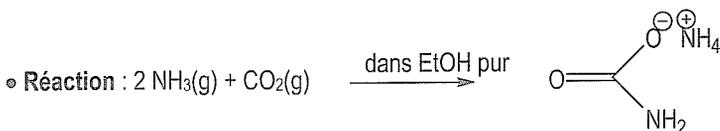
- Au virage de l'indicateur, la quantité initiale d'ion ammonium et la quantité de soude ajoutée sont égales :

$$V_A \cdot C_A = V_{\text{éq.}} \cdot C_B$$

- Il est nécessaire de doser la quantité d'acide méthanoïque contenu dans les 5,00 mL de méthanal : procéder comme pour un dosage d'un acide faible en présence de phénolphtaléine comme indicateur et retrancher ensuite le volume de soude ajouté lors de ce dosage au volume équivalent précédent avant de donner la concentration en ion ammonium dans la solution initiale.

■ 93.3. Préparation du carbamate d'ammonium

On fait arriver grâce à deux tubes effilés de l'ammoniac(g) et du dioxyde de carbone(g) dans de l'éthanol absolu contenu dans un becher placé dans un bain de glace. On constate la formation de cristaux blancs de carbamate d'ammonium. On peut filtrer ces cristaux, les sécher par aspiration, le carbamate d'ammonium se sublime à 60°C .



La déshydratation du carbamate d'ammonium fournit l'urée $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$.

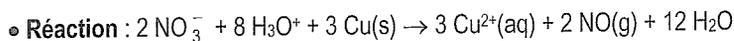
Manipulation n°94

▣ Propriétés de l'azote à l'état d'oxydation +II

• Objectifs

- Préparer du monoxyde d'azote NO(g).
- Montrer l'oxydation de NO en NO₂.
- Illustrer les propriétés complexantes de NO.

▣ 94.1. Préparation du monoxyde d'azote



• Matériel et réactifs

- Becher de forme longue ; entonnoir en verre avec une tige courte ; tube à gaz.
- Acide nitrique de densité 1,33 dilué deux fois ($\approx 5,5 \text{ mol L}^{-1}$) ; cuivre en tournure.

• Mode opératoire

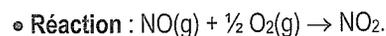
Sous la hotte, manipuler avec des gants. Placer la tournure de cuivre dans le becher sous l'entonnoir, mis à l'envers. Verser de l'eau jusqu'à ce que le niveau dépasse de 1 cm l'extrémité de la tige de l'entonnoir. Placer le tube à gaz rempli d'eau sur l'entonnoir. A l'aide d'une pipette introduire l'acide nitrique concentré sous l'entonnoir au contact du cuivre.

On observe la formation de bulles d'un gaz incolore, le monoxyde d'azote, la solution devient verte, présence des ions cuivre(II) en milieu nitrique concentré.

NO est un gaz incolore peu soluble dans l'eau. Dans cette réaction, contrairement au mode opératoire où NO est mis en contact avec une atmosphère partielle, il n'y a pas formation de NO₂. La réduction des ions nitrate en milieu acide par le cuivre fournit du monoxyde d'azote.

▣ 94.2. Oxydation du monoxyde d'azote

Lorsque le tube à gaz précédent est plein de monoxyde d'azote, retourner rapidement le tube, son extrémité supérieure vers le haut, on voit dans le tube la transformation progressive de NO incolore en NO₂, gaz roux.



▣ 94.3. Propriété complexante du monoxyde d'azote

Cette propriété est mise en évidence dans l'expérience de détection des nitrates avec la formation de l'anneau brun de Richmond.

• Matériel et réactifs

- Bain d'eau glacée ; tube à essais ; pipettes de 5 mL.
- Acide sulfurique concentré (densité = 1,84) ; solution molaire de nitrate de sodium ; solution décimolaire de sel de Mohr.

• Mode opératoire

Verser dans un tube à essais 2 mL de la solution de nitrate de sodium et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Homogénéiser la solution, placer le tube à essais dans le bain d'eau glacée.

Ajouter ensuite 2 mL de la solution de sel de Mohr, en faisant couler la solution le long du tube afin que les deux liquides se mélangent le moins possible.

A l'interface des deux liquides, on constate la formation d'un anneau brun dit anneau de Richmond.

• Réactions : réduction des ions nitrate en milieu acide

Formation du complexe brun : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} \rightarrow [\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

• Remarque

On utilise une solution d'ion nitrate et non d'acide nitrique, car on cherche à caractériser la réduction de l'ion nitrate. Il faut remarquer que cette réduction n'est cinétiquement rapide qu'en milieu acide, d'où l'utilisation d'acide sulfurique concentré pour acidifier le milieu.

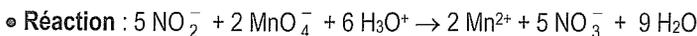
Manipulation n°95

■ Propriétés de l'azote à l'état d'oxydation +III

• Objectifs

- Montrer les propriétés réductrices de l'ion nitrite.
- Utiliser le réactif de Griess pour caractériser l'ion nitrite.
- Doser une solution d'ion nitrite par les ions permanganate.

■ 95.1. Propriétés réductrices de l'ion nitrite NO_2^-



• Mode opératoire

Dans un tube à essais, verser 2 mL d'une solution centimolaire de permanganate de potassium acidifié et quelques gouttes d'une solution décimolaire de nitrite de sodium.

On observe la décoloration de la solution de permanganate.

L'acide doit être dans la solution de permanganate et non dans la solution de nitrite, car en milieu acide, les ions nitrite se dismutent.

■ 95.2. Caractérisation de l'ion nitrite NO_2^- à l'aide du réactif de Griess

Dans cette méthode, on met en jeu une réaction de diazotation donnant un colorant diazoïque.

Le réactif de Griess : il comprend deux solutions,

Solution A : obtenue en dissolvant 0,8 g (4,6 mmol) d'acide sulfanilique dans 70 mL d'eau et 30 mL d'acide éthanoïque pur.

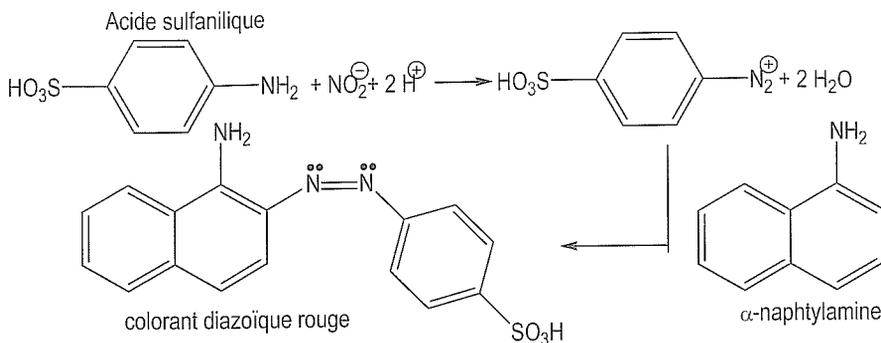
Solution B : obtenue en mélangeant 0,5 g (5,6 mmol) d' α -naphtylamine dans 70 mL d'eau et 30 mL d'acide éthanoïque pur.

• Mode opératoire

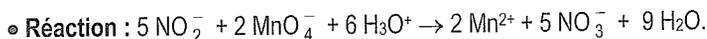
Au moment du test, on ajoute 1 mL de chaque solution A et B, puis 2 mL de la solution contenant les ions nitrite : une coloration rouge se développe dans la solution.

Ce test est très sensible : il permet un dosage colorimétrique des ions nitrite.

• Réactions :



■ 95.3. Dosage des ions nitrite NO_2^-



• Matériel et réactifs

- Verrerie pour un dosage volumétrique ; bain-marie à 40°C ; agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution acide à 0,0200 mol L⁻¹ de permanganate de potassium ; solution environ 0,05 mol L⁻¹ en nitrite de potassium.

• Mode opératoire et résultats

Placer la solution de nitrite dans la burette, ajouter doucement, sous agitation constante, dans la solution de permanganate (10,0 mL) maintenue à 40°C, jusqu'à la décoloration exacte de la solution. Noter alors la valeur $V_{\text{éq}}$ du volume de solution de nitrite ajouté.

Pour déterminer la concentration de la solution, utiliser la relation : $10 \cdot 5 \cdot 0,0200 = V_{\text{éq}} \cdot 2 \cdot C_{\text{NO}_2^-}$.

Une meilleure précision est obtenue en réalisant un dosage en retour : à un volume connu de la solution d'ions nitrite, on ajoute une quantité connue et en excès d'ions permanganate acidifié, l'excès est ensuite dosé par une solution titrée d'ions Fe^{2+} (sel de Mohr).

Manipulation n°96

▣ Propriétés de l'azote à l'état d'oxydation +V

• Objectif

▮ - Montrer les propriétés oxydantes de l'ion nitrate.

▣ 96.1. Oxydation en solution aqueuse

• Transformation des ions fer(II)

L'addition d'une solution d'acide nitrique molaire dans une solution d'ions fer(II) provoque la formation d'ions fer(III). Caractériser par addition prudente de quelques gouttes de soude molaire jusqu'à l'apparition du précipité flocculant d'hydroxyde de fer(III).

• **Réaction** : $3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO} + 3 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}$.

• Transformation du dioxyde de soufre

Verser dans une solution de sulfite de sodium quelques gouttes d'acide nitrique concentré (6 mol L⁻¹). Ajouter ensuite quelques gouttes de chlorure de baryum, on constate la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum.

• **Réactions** : $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{NO}_3^- + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{SO}_4^{2-}$;
 $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$.

▣ 96.2. Oxydation des métaux

• Transformation de l'alliage Devarda

L'alliage Devarda (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) réduit les ions nitrate en ammoniac.

• **Réaction** : $3 \text{NO}_3^- + 8 \text{Al}(\text{s}) + 5 \text{HO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 8 \text{AlO}_2^- + 3 \text{NH}_3$.

• Mode opératoire

Verser dans un gros tube à essais 1 g de nitrate de potassium, 1 mL d'eau, 0,5 g d'alliage Devarda ou à défaut 0,3 g d'aluminium en poudre.

Ajouter ensuite 5 gouttes de soude molaire.

Chauffer doucement le tube à essais pour amorcer la réaction, puis enlever le tube de la flamme.

Placer à l'extrémité du tube un papier imprégné de réactif de Nessler, celui-ci prend une teinte

orangée. Pour confirmer le dégagement d'ammoniac, placer à l'extrémité du tube, en évitant le contact avec les parois un papier imbibé de phénolphtaléine, l'indicateur rosit.

• Remarque

Cette transformation est à la base d'un dosage quantitatif de l'azote contenu dans un engrais, sous forme de nitrate ou de nitrite. Ces deux ions par réduction avec l'alliage Devarda fournissent de l'ammoniac qui est entièrement piégé dans une quantité connue d'acide fort. La réaction une fois terminée, l'excès d'acide est titré par une solution connue de soude.

• Transformation du fer en ion ferrate

Il s'agit d'une réaction violente donnant des projections. Pour la réaliser, il faut placer le dispositif de chauffage sous la hotte, et fermer la vitre coulissante.

Placer dans un creuset en terre 1,1 g de fer(s) (11 mmol), 2,2 g (22 mmol) de nitrate de potassium et quatre pastilles de soude.

Chauffer au bec Mecker, le mélange est porté à l'incandescence, puis on arrête le chauffage et la réaction se poursuit elle-même : elle est violente avec risque de projections.

Une fois que le mélange est revenu à température ambiante, reprendre le contenu du creuset avec de l'eau : il y a apparition de la couleur rose des ions ferrate.

• **Réaction** : à chaud, $2 \text{NO}_3^- + \text{Fe(s)} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 2 \text{NO}$.

Manipulation n°97

☐ Dosage des ions nitrate et de l'acide nitrique

• Objectifs

- Réaliser un dosage acido-basique d'une solution d'acide nitrique.
- Doser les ions nitrate par une réaction d'oxydoréduction.

■ 97.1. Dosage de l'acide nitrique

- **Réaction** : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; $K_R = 10^{14}$.

Il s'agit du dosage classique d'un acide fort par une base forte.

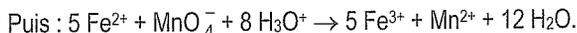
L'évolution de la transformation peut être suivie :

- en mesurant le pH de la solution en fonction du volume de soude versé,
- en mesurant l'évolution de la conductance de la solution en fonction du volume de soude versé,
- en utilisant un indicateur coloré pour mettre en évidence l'équivalence.

■ 97.2. Dosage des ions nitrate

L'ion nitrate est réduit, à l'ébullition, par une solution d'ions fer(II) en excès en milieu sulfurique. L'excès d'ions fer(II) est ensuite dosé par une solution titrée de permanganate de potassium.

- **Réactions** : $3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NO} + 3 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}$.



• Mode opératoire

Préparer au moment du dosage une solution titrée en ion fer(II) par dissolution d'une quantité connue de sel de Mohr dans une fiole jaugée, on évite ainsi leur oxydation lente par le dioxygène dissous.

Dans un erlen placé sur un agitateur magnétique chauffant, verser un volume connu V_1 de la solution d'ion fer(II) de concentration C_1 , un volume connu V_2 de la solution d'ion nitrate de concentration inconnue C_2 et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Porter à l'ébullition douce pendant cinq minutes.

Laisser refroidir le mélange, puis doser l'excès d'ion fer(II) par la solution titrée de permanganate de potassium de concentration C_3 , le volume nécessaire pour obtenir la couleur rose persistante de la solution est égal à V_3 .

La concentration de la solution d'ion nitrate est égale à : $C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1 - 5 \cdot C_3 \cdot V_3}{3 \cdot V_2}$ en mol L⁻¹.

Manipulation n°98

■ Préparation du zinc métallique

• Objectifs

- Préparer au laboratoire une faible quantité de zinc par électrolyse.
- Présenter à échelle réduite le grillage de la blende puis la réduction de l'oxyde de zinc par le carbone.

■ 98.1. Electrolyse d'une solution acide de sulfate de zinc

- **Réactions** : réduction cathodique $\text{Zn}^{2+} + 2 e^{-} \rightarrow \text{Zn(s)}$
oxydation anodique $6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}_3\text{O}^{+} + 4 e^{-}$.

• Matériel et réactifs

- Cuve à électrolyse en U ; électrodes en graphite ; générateur de courant.
- Solution molaire de sulfate de zinc dans de l'acide sulfurique molaire.

• Mode opératoire

Brancher les électrodes à la source de courant par l'intermédiaire d'un interrupteur. Appliquer une tension au moins égale à 6V et réaliser l'électrolyse.

La cathode se recouvre d'un dépôt métallique.

Arrêter l'électrolyse, sortir la cathode du bain. Rincer à l'eau permutée. Sécher le solide.

En récupérer une pointe de spatule que l'on verse dans un tube à essais. Ajouter 2 mL d'acide chlorhydrique molaire. Constaté un dégagement gazeux. Lorsque le solide a disparu, ajouter, *goutte à goutte*, une solution molaire de soude. Un précipité blanc gélatineux commence par se former, il s'agit d'un précipité d'hydroxyde de zinc, $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$, puis se dissout dans un excès de soude, il y a alors formation de l'ion $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$.

Le métal obtenu à la cathode de l'électrolyseur est bien du zinc.

■ 98.2. Préparation du zinc par voie sèche

• 98.2.1. Grillage de la blende ZnS

La première étape industrielle de préparation du zinc à partir de ses minerais et en particulier à partir de la blende consiste à transformer le sulfure de zinc en oxyde de zinc puis à réduire l'oxyde de zinc par le carbone à chaud.

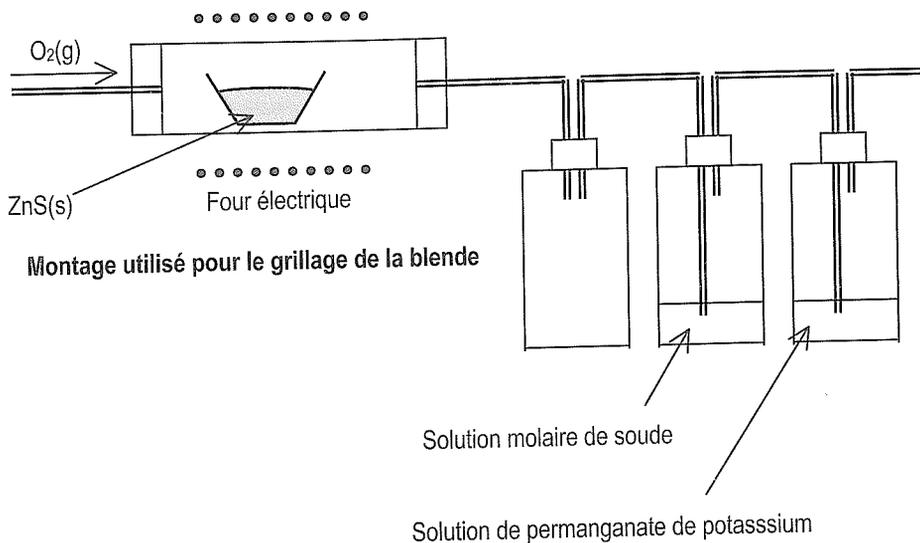
Si vous disposez d'oxyde de zinc au laboratoire, vous passez à la manipulation 100.2.2..

- **Réaction** : $2 \text{ZnS(s)} + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ZnO(s)} + 2 \text{SO}_2(\text{g})$

• Mode opératoire

Placer dans un tube de quartz, une coupelle contenant du sulfure de zinc. Le tube est relié à une bouteille de dioxygène, à la sortie du tube on dispose un flacon vide, un flacon contenant de la soude molaire (pour absorber le dioxyde de soufre formé) et un flacon contenant une solution de permanganate de potassium.

On chauffe le tube de quartz au niveau de la coupelle à l'aide d'un four électrique. La réaction une fois démarrée est auto entretenue et se poursuit d'elle même jusqu'à disparition de ZnS.



• 98.2.2. Réduction de ZnO par le carbone

• **Réaction** : à 900°C $\text{ZnO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{Zn(g)} + \text{CO(g)}$.

• Mode opératoire

La coupelle précédente est rempli d'un mélange intime de ZnO(s) et de carbone solide. Puis elle est placée dans un tube de quartz muni d'une seule sortie qui est reliée à un flacon vide lui-même relié à un bec de gaz à deux entrées pour faire brûler le monoxyde de carbone qui se dégage lors de la transformation.

Chauffer le four aux environs de 1000°C, à cette température, le zinc est obtenu à l'état gazeux, il se condense à l'état solide sur les parois du premier flacon.

Manipulation n°99

▣ Propriétés réductrices du zinc par voie sèche

• Objectif

— Montrer l'action du zinc sur le soufre, l'oxyde de cuivre(II), le dioxygène et le dichlore.

▣ 99.1. Action du zinc sur le soufre

Réaliser un mélange stœchiométrique de 3,2 g de soufre et de 6,5 g de zinc en poudre. Étaler ce mélange sur une brique réfractaire. A l'aide de la partie chauffante (pointe bleue) de la flamme du Bunsen, enflammer l'extrémité du mélange. La réaction se développe seule, il y a formation d'un gaz suffocant, le dioxyde de soufre, d'où la nécessité de travailler sous la hotte (réaction parasite).

Un front rouge se propage indiquant l'avancement de la transformation.

Une fois la transformation terminée, prélever un peu du solide jaune pâle formé, le verser dans un tube à essais contenant 2 mL d'acide chlorhydrique molaire. A l'extrémité du tube, on place un morceau de papier filtre imbibé d'une solution de nitrate de plomb, on constate que ce papier filtre noircit par suite de la formation de sulfure de plomb noir.

• **Réactions** : $\text{Zn(s)} + \text{S(s)} \rightarrow \text{ZnS(s)}$; $\text{ZnS(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}^{2+}$;
Puis : $\text{H}_2\text{S(g)} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS(s)} + 2 \text{H}^+$.

▣ 99.2. Action du zinc sur l'oxyde de cuivre(II)

Réaliser la même opération que dans la manipulation précédente en utilisant 3,3 g de zinc en poudre et 4 g de CuO en poudre.

Mettre en évidence la formation de cuivre rouge solide.

Prélever une pointe de spatule du solide rouge, le dissoudre dans l'acide nitrique molaire (sous la hotte). Une fois la dissolution réalisée, ajouter *goutte à goutte* de l'ammoniac concentré : constater la coloration bleu profond de la solution obtenue après dissolution du solide bleu.

▣ 99.3. Action du zinc sur le dioxygène et le dichlore

Un têt à combustion contenant du zinc est chauffé à la flamme chauffante d'un bec Mecker, puis placé dans un flacon de dioxygène : la combustion provoque la formation d'un solide blanc, l'oxyde de zinc ZnO(s).

La même expérience réalisée avec du dichlore met en évidence la formation d'un solide blanc, le chlorure de zinc ZnCl₂.

• **Réactions** : $2 \text{Zn(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ZnO(s)}$; $\text{Zn(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{s})$.

Manipulation n°100

■ Propriétés réductrices du zinc sur des espèces en solution

• Objectif

- Montrer l'action du zinc sur l'ion oxonium, les ions métalliques, les ions nitrate, le dioxyde de soufre.

Avec un potentiel rédox standard de $-0,76 \text{ V / ESH}$, le zinc est un métal réducteur qui peut réagir sur les oxydants de tous les couples dont le potentiel rédox standard est supérieur à $-0,76 \text{ V}$.

■ 100.1. Action du zinc sur l'ion oxonium et quelques ions métalliques

• Action sur les acides à anion non oxydant

Sur de la poudre de zinc placée dans un tube à essais, on verse 2 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol L^{-1} . Constaté le dégagement d'un gaz. Caractériser le dihydrogène formé.

Une fois la transformation terminée, ajouter *goutte à goutte* une solution concentrée d'ammoniac dans le tube à essais. Constaté la formation d'un précipité blanc qui se redissout dans un excès d'ammoniac.

On peut opérer les mêmes opérations en utilisant à la place de l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique molaire.

• Action sur les ions Ag^+ et Cu^{2+}

• **Réactions** : $2 \text{Ag}^+ + \text{Zn(s)} \rightarrow 2 \text{Ag(s)} + \text{Zn}^{2+}$; $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}$

Pour réaliser ces transformations, on peut opérer soit dans un becher, soit fabriquer une pile en associant les deux couples ion métallique/ métal considéré.

• Pile Daniell : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, 0,1 \text{ mol L}^{-1} \parallel \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, 0,1 \text{ mol L}^{-1} \mid \text{Cu}^{\oplus}$.

La force électromotrice de cette pile est voisine de $1,1 \text{ V}$. Pour la fabriquer, utiliser des lames de zinc et de cuivre découpées au préalable, le pont salin peut être obtenu en utilisant une bande de papier filtre imprégné d'une solution molaire de nitrate de potassium.

• Pile zinc-argent : $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, 0,1 \text{ mol L}^{-1} \parallel \text{Ag}^+, \text{NO}_3^-, 0,1 \text{ mol L}^{-1} \mid \text{Ag}^{\oplus}$.

La force électromotrice de cette pile est voisine de $1,5 \text{ V}$.

• Dans un becher, verser 5 mL d'une solution d'ions Cu(II) et une spatule de poudre de zinc, agiter, laisser reposer. La solution est incolore. Prélever 1 mL de liquide surnageant et tester la présence de l'ion $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$.

• Verser dans un becher 10 mL de nitrate d'argent, introduire une fine lame de zinc. On observe la formation de cristaux d'argent à la surface du zinc : il s'agit de "l'arbre de Diane".

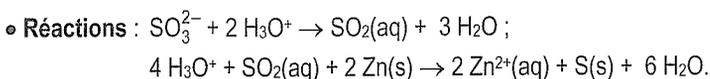
■ 100.2. Action du zinc sur le dioxyde de soufre et l'ion nitrate

● 100.2.1. Action sur le dioxyde de soufre en solution

Un moyen commode d'obtenir une solution de dioxyde de soufre est d'acidifier une solution de sulfite de sodium.

Dans un becher, verser 2,6 g (20,6 mmol) de sulfite de sodium et ajouter 45 mL d'acide chlorhydrique molaire (45 mmol).

Verser dans cette solution de la poudre de zinc en excès. Agiter puis laisser reposer : on observe la formation d'un précipité blanc colloïdal de soufre.



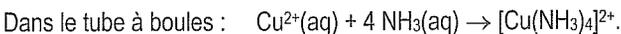
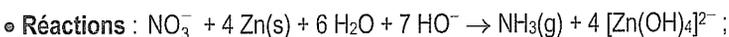
● 100.2.2. Action sur les ions nitrate

▪ La réaction entre le zinc et l'acide nitrique a été proposée dans la manipulation n°98.

▪ La réaction entre le zinc et les ions nitrate se produit aussi en milieu basique. Elle est semblable à celle de l'alliage Devarda.

Placer dans un tube à essais 1 g de poudre de zinc, 1 g de nitrate de potassium et 3 mL de soude à 5 mol L⁻¹. Placer à l'extrémité du tube à essais un tube à boules contenant 1 mL d'une solution de sulfate de cuivre décimolaire.

Chauffer doucement le mélange réactionnel, éviter d'emballer la réaction qui peut devenir vive. Le contenu du tube à boule prend une couleur bleu profond, signe de la formation du complexe [Cu(NH₃)₄]²⁺.



Manipulation n° 101

■ Caractères analytiques de l'ion $Zn^{2+}(aq)$

• Objectif

- Caractériser la présence de l'ion Zn^{2+} dans une solution aqueuse.

■ 101.1. Caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc(II)

Verser dans un tube à essais 4 mL d'une solution décimolaire de sulfate de zinc. Rajouter *goutte à goutte* une solution molaire de soude.

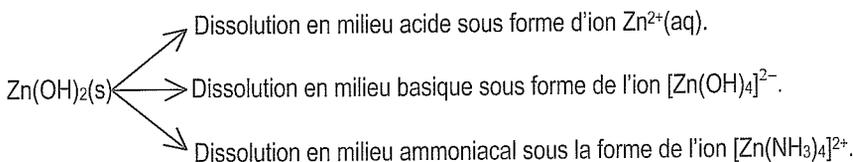
Observer la formation d'un précipité blanc d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$.

Faire trois échantillons de cette suspension.

- Dans le premier, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique molaire, la suspension devient limpide, l'hydroxyde de zinc se dissout avec formation de l'ion $Zn^{2+}(aq)$.

- Dans le deuxième, ajouter un excès de soude molaire, le précipité se dissout par formation de l'ion complexe tétrahydroxozincate(II).

- Dans le troisième, verser *goutte à goutte*, une solution concentrée d'ammoniac, le précipité se dissout par formation de l'ion tétraammine zinc(II).



• Remarque

La dissolution de l'hydroxyde en milieu basique est commun au zinc et à l'aluminium, mais seul l'hydroxyde de zinc(II) se dissout dans une solution concentrée d'ammoniac.

■ 101.2. Précipitation sélective du sulfure de zinc

Une solution aqueuse contient les deux ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Pour séparer efficacement ces deux ions, on peut passer par l'intermédiaire de leur sulfure respectif.

Sous la hotte. Prendre 5 mL de la solution, ajouter 5 mL d'acide chlorhydrique à 2 mol L^{-1} . Verser *goutte à goutte* une solution de sulfure de sodium, tout en agitant la solution. Un précipité noir de sulfure de cuivre se forme.

Filtrer la solution encore très acide, recueillir le filtrat et ajouter la solution de sulfure de sodium, il y a alors apparition, à un pH que l'on peut mesurer au papier pH, d'un précipité blanc de sulfure de zinc.

• Réactions : à $pH \approx 0$, $Cu^{2+}(aq) + S^{2-} \rightarrow CuS(s)$ noir ;
à $pH \approx 5$, $Zn^{2+}(aq) + S^{2-} \rightarrow ZnS(s)$ blanc.

Manipulation n°102

■ Dosage d'une solution de l'ion $Zn^{2+}(aq)$

• Objectifs

- Réaliser un dosage de l'ion Zn^{2+} dans une solution aqueuse par pH-métrie.
- Doser par complexométrie une solution d'ions zinc(II).

■ 102.1. Dosage potentiométrique des ions $Zn^{2+}(aq)$

- **Réaction** : $Zn^{2+}(aq) + 2 HO^{-} \rightarrow Zn(OH)_2(s)$; $K_R = 10^{16,3}$.

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solutions d'ion Zn^{2+} de concentration voisine de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de soude de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution de phénolphtaléine : zone de virage de 8 (incolore) à 10 (rouge).

• Mode opératoire et résultats

Introduire dans le becher 10 mL de la solution d'ions zinc(II) ($C \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée) et quelques gouttes de la solution de phénolphthaléine.

Ajouter la solution basique mL par mL dans un premier dosage en repérant l'équivalence par le virage de l'indicateur. Dans un second dosage, on fait des ajouts plus rapprochés en relevant les indications du pH-mètre pour chaque volume ; dépasser de quelques mL l'équivalence. Tracer la courbe $pH = f(V)$. Déterminer le volume équivalent V_{eq} par la méthode des tangentes.

La concentration molaire en ion zinc(II) est donnée par la relation : $C = 0,100 \frac{V_{eq}}{2 \cdot 10}$.

■ 102.2. Dosage complexométrique des ions $Zn^{2+}(aq)$

Il s'agit d'un dosage classique utilisant comme agent complexant l'EDTA sous forme de son tétraanion, en milieu tamponné ammoniacal ($pH \approx 10$).

- **Réaction** : $Zn^{2+}(aq) + HY^{3-} \rightarrow H^{+} + ZnY^{2-}$.

Les ions H^{+} sont ensuite consommés par le tampon ammoniacal, ce qui rend la transformation précédente totale.

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'ion Zn^{2+} de concentration voisine de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution du sel disodique de l'EDTA $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de titre connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Solution tampon de pH voisin de 10.
- Indicateur noir ériochrome T (NET) solide mélangé avec du chlorure de sodium.

• Mode opératoire et résultats

Introduire dans le becher 10,0 mL de la solution d'ions zinc(II) ($C \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), rajouter 40 mL d'eau permutée (ou distillée), 50 mL de tampon ammoniacal et une spatule de NET dans NaCl. La solution prend une couleur rouge caractéristique de la couleur du complexe entre le NET et les ions Zn^{2+} .

Ajouter la solution d'EDTA mL par mL dans un premier dosage en repérant l'équivalence par le virage de l'indicateur au bleu, couleur du NET libre au pH de la solution. Dans un second dosage, on fait des ajouts plus rapprochés, ce qui permet d'obtenir le volume équivalent V_{eq} avec une plus grande précision.

La concentration molaire en ion zinc(II) est donnée par la relation : $C = 0,100 \frac{V_{\text{eq}}}{10}$.

Manipulation n°103

▣ Préparation du dichlore

◦ Objectif

- Préparer le dichlore par oxydation des ions chlorure en utilisant diverses techniques.

Le dichlore est un gaz toxique et suffoquant, les manipulations le mettant en jeu, seront effectuées sous une hotte ventilée.

■ 103.1. Oxydation des ions chlorure par le permanganate de potassium

◦ Réaction : $2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{Cl}^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{MnO}_2(\text{s}) + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) + 12 \text{H}_2\text{O}$.

◦ Mode opératoire

Il dépend de la quantité de dichlore à préparer.

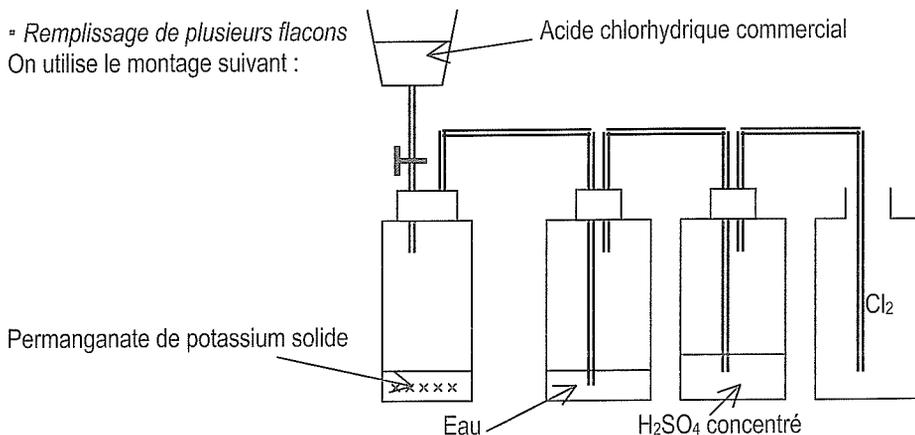
▫ Préparation d'un flacon de dichlore

Verser dans un tube à essais 5 g de permanganate de potassium solide. Placer ce tube à essais dans le flacon dans lequel on veut recueillir le dichlore.

Ajouter dans le tube à essais, à l'aide d'une pipette 6 mL d'acide chlorhydrique concentré commercial (à 12 mol L^{-1}). On assiste à un dégagement de dichlore, ce gaz vert, plus dense que l'air reste au fond du flacon en chassant l'air. Récupérer le tube à essais, une fois le dégagement terminé. Boucher le flacon de dichlore en vue de son utilisation ultérieure.

▫ Remplissage de plusieurs flacons

On utilise le montage suivant :



Le lavage du gaz à l'eau permet d'éliminer les vapeurs de chlorure d'hydrogène, le lavage à H_2SO_4 élimine la vapeur d'eau ; on obtient du dichlore sec.

■ 103.2. Oxydation des ions chlorure par les ions hypochlorite en milieu acide



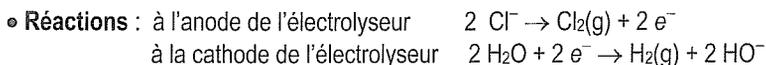
• **Mode opératoire**

Cette transformation est rapide pour remplir un flacon de dichlore. Il faut utiliser l'eau de Javel fourni dans un récipient du commerce et de l'acide chlorhydrique commercial.

Pour remplir un flacon de 1 litre, utiliser 30 mL d'eau de Javel à 36° chlorométrique et 10 mL d'acide chlorhydrique concentré. Dégagement de dichlore garanti !

■ 103.3. Electrolyse d'une saumure

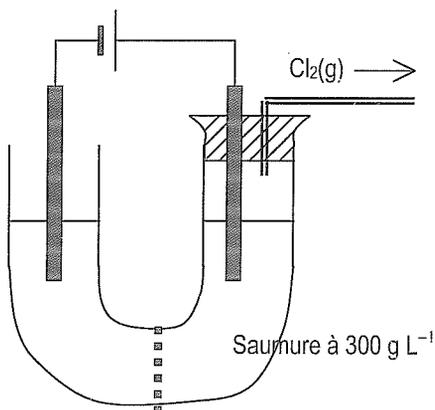
Réaliser une solution à 300 g de NaCl dans 1 litre d'eau. Electrolyser cette solution entre deux électrodes de graphite.



• **Mode opératoire**

Utiliser un gros tube en U, dans lequel plongent les deux électrodes, le compartiment anodique permet la récupération éventuelle du dichlore produit. On branche le générateur de courant par l'intermédiaire d'un interrupteur, ce qui permet d'avoir une fourniture de dichlore à volonté. Alimenter sous au moins 6 V pour avoir un dégagement satisfaisant.

Il est nécessaire que les deux compartiments soient séparés par un diaphragme pour éviter la diffusion des deux solutions anodique et cathodique l'une dans l'autre.



■ 103.4. Obtention du dichlore par le procédé de Deacon

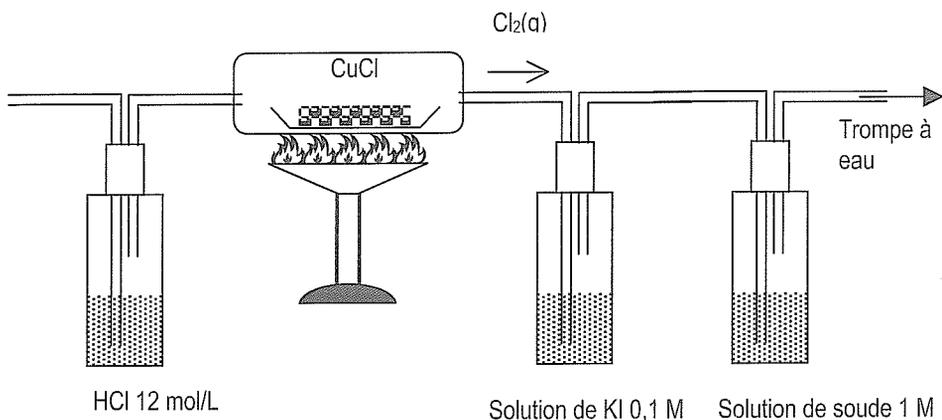
Il s'agit d'un procédé industriel, son utilisation au laboratoire permet de préparer de petites quantités de dichlore, mais le mode d'emploi est peu aisé par rapport aux autres procédés déjà présentés.

• **Matériel et réactifs**

- Chlorure de cuivre(I) solide
- Solution d'acide chlorhydrique concentrée 12 mol L⁻¹.
- Solution d'iodure de potassium 0,1 mol L⁻¹.
- Solution de soude 1 mol L⁻¹.

• Mode opératoire

Réaliser le montage ci-dessous :



• **Réaction** : à 450°C, $4 \text{HCl(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}_2\text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$

• Remarques

- La solution d'iode de potassium se colore progressivement en jaune par suite de l'oxydation des ions iodure en ions triiodure : $\text{Cl}_2 + 3 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{I}_3^-$.

- La solution de soude permet d'éviter la libération du dichlore par dismutation de celui-ci :



Manipulation n° 104

■ Propriétés oxydantes du dichlore gazeux

• Objectifs

- Oxyder par le dichlore gazeux le sodium métallique, le fer.
- Montrer l'action du dichlore sur le sulfure d'hydrogène.

Rappel : Le dichlore est un gaz toxique et suffocant, les manipulations le mettant en jeu, seront effectuées sous une hotte ventilée.

■ 104.1. Oxydation du sodium et du fer

- Réactions : $2 \text{Na(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NaCl(s)}$; $2 \text{Fe(s)} + 3 \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{FeCl}_3(\text{s})$.

• Mode opératoire

• Préparation du chlorure de sodium

Dans un têt à combustion, placer un morceau de sodium de la taille d'un petit cube de 3 mm de côté. Chauffer fortement la base du têt, mais pas le sodium. Puis plonger l'ensemble dans un flacon rempli de dichlore. Observer la formation de fumées blanches : il s'agit de chlorure de sodium. Récupérer quelques cristaux, les dissoudre dans 2 mL d'eau et ajouter deux gouttes de nitrate d'argent, constater la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent.

• Préparation du chlorure de fer(III)

Chauffer au rouge une paille de fer dans l'air de la salle, puis plonger la dans un flacon de dichlore. La combustion se poursuit avec production d'abondantes fumées rousses de chlorure de fer(III).

■ 104.2. Oxydation du sulfure d'hydrogène

- Réaction : $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{HCl} + \text{S(s)}$

• Mode opératoire

Il faut disposer de deux flacons identiques, respectivement remplis de dichlore et de sulfure d'hydrogène.

Retourner le flacon de dichlore sur le flacon de sulfure d'hydrogène, constater la formation de soufre jaune solide au voisinage du contact des deux gaz.

Manipulation n°105

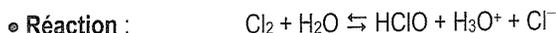
■ Préparation et dosage de l'eau de chlore

• Objectifs

- Préparer une solution de dichlore dans l'eau.
- Doser la solution ainsi obtenue.

Rappel : Le dichlore est un gaz toxique et suffocant, les manipulations le mettant en jeu, seront effectuées sous une hotte ventilée.

■ 105.1. Préparation d'une eau de chlore



• Mode opératoire et résultats

Faire dégager, bulle à bulle du dichlore gazeux dans de l'eau permutée ; montrer l'augmentation de la conductance de la solution obtenue. On peut sous la pression de 1 bar dissoudre 3 litres de dichlore par litre d'eau.

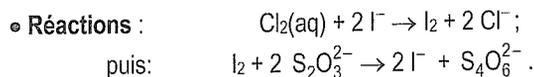
A la fin de la manipulation, mesurer le pH de la solution, montrer qu'il est compris entre 1 et 2.

• Remarque

Le diagramme potentiel-pH du chlore montre que le dichlore en solution, ainsi que l'acide hypochloreux oxydent l'eau en dioxygène ; mais ces réactions sont cinétiquement lentes.

■ 105.2. Dosage d'une eau de chlore par iodométrie

On peut considérer en première approximation l'eau de chlore comme du dichlore dissous dans l'eau, sans tenir compte de la présence dans le milieu de l'acide hypochloreux, le bilan en chlore est le même.



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'eau de chlore fraîchement préparée de concentration C.

- Solution d'iodure de potassium de titre C_2 voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Hydrogénocarbonate de sodium solide.
- Solution de thiosulfate de sodium de titre C_3 connu et voisin de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

• Mode opératoire et résultats

Introduire dans le becher 10,0 mL d'eau de chlore. Rajouter 50,0 mL de solution d'iodure de potassium. On constate la formation de diiode.

Rajouter dans cette solution 10 g d'hydrogénocarbonate de sodium, il se produit un dégagement gazeux de dioxyde de carbone. Cette opération a pour but d'augmenter le pH de la solution afin d'éviter la dismutation des ions thiosulfate.

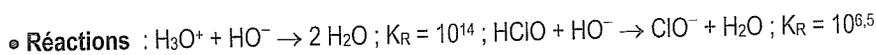
Doser par la solution titrée de thiosulfate de sodium.

Faire un premier dosage rapide pour situer l'équivalence : passage de la solution du brun au jaune paille.

Effectuer ensuite un second dosage en versant un peu d'empois d'amidon 2 mL avant l'équivalence. La solution passe alors au bleu foncé et se décolore à l'équivalence obtenue pour un volume $V_{\text{éq}}$ de la solution de thiosulfate.

$$\text{Détermination de la concentration de l'eau de chlore : } C_{\text{Cl}_2} = \frac{0,100 \cdot V_{\text{éq}}}{2 \cdot 10}$$

■ 105.3. Dosage acido-basique d'une eau de chlore



• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- pH-mètre et ses deux électrodes en verre et au calomel, agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'eau de chlore fraîchement préparée.
- Solution de soude à $0,500 \text{ mol L}^{-1}$.

• Mode opératoire et résultats

Introduire dans le becher 10 mL de la solution d'eau de chlore. Rajouter 90 mL d'eau permutée (ou distillée) pour que les électrodes trempent.

Ajouter la solution basique mL par mL dans un premier dosage.

Dans un second dosage, on fait des ajouts plus rapprochés en relevant les indications du pH-mètre pour chaque volume ; dépasser de quelques mL l'équivalence.

Tracer la courbe $\text{pH} = f(V)$. Elle présente deux points d'équivalence correspondant aux dosages successifs des ions oxonium et de l'acide hypochloreux.

On doit vérifier que $V_{\text{éq},2} = 2 \cdot V_{\text{éq},1}$.

$$\text{En déduire la concentration molaire en dichlore : } C_{\text{Cl}_2} = \frac{0,500 \cdot V_{\text{éq},1}}{10}$$

Manipulation n° 106

▣ Propriétés oxydantes de l'eau de chlore

• Objectif

- Montrer l'action d'une eau de chlore sur les ions iodure, sur les ions fer(II), sur le dioxyde de soufre aqueux, sur l'ammoniac aqueux.

Rappel : Le dichlore est un gaz toxique et suffocant, les manipulations le mettant en jeu, seront effectuées sous une hotte ventilée.

▣ **106.1. Action sur les ions iodure** : Voir la manipulation précédente n° 107.

▣ **106.2. Action sur les ions fer(II)**

Préparer une eau de chlore par barbotage de dichlore dans l'eau. Rajouter 2 mL de cette solution à 2 mL d'une solution fraîchement préparée de sel de Mohr. Faire deux échantillons.

Dans le premier, rajouter *goutte à goutte* de soude molaire, constater la formation d'un précipité rouille.

Dans le second, rajouter 2 gouttes d'une solution de thiocyanate de potassium, constater le développement d'une couleur rouge dans le tube à essais.

Ces deux expériences mettent en évidence la présence des ions fer(III)

• **Réactions** : $2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-$; $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ rouge ;
 $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{HO}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ rouille.

▣ **106.3. Action sur le dioxyde de soufre aqueux**

Un moyen commode d'obtenir une solution de dioxyde de soufre est d'acidifier une solution de sulfite de sodium. Dans un becher, verser 2,6 g (20,6 mmol) de sulfite de sodium et ajouter 45 mL d'acide chlorhydrique molaire (45 mmol).

Verser dans cette solution quelques millilitres de la solution d'eau de chlore.

Ajouter ensuite quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum : on constate la formation d'un précipité blanc de sulfate de baryum.

• **Réactions** : $\text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$;

$\text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{Cl}^-$; $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$ blanc.

▣ **106.4. Action sur l'ammoniac dissous** : voir la manipulation n° 91 en remplaçant l'eau de Javel par l'eau de chlore.

Manipulation n° 107

▣ Préparation de l'eau de Javel

• Objectifs

- Préparer l'eau de Javel par électrolyse.
- Réaliser la dissolution du dichlore dans une solution basique.

■ 107.1. Préparation de l'eau de Javel par électrolyse d'une saumure

Réaliser une solution à 300 g de NaCl dans 1 litre d'eau. Electrolyser cette solution entre deux électrodes de graphite.

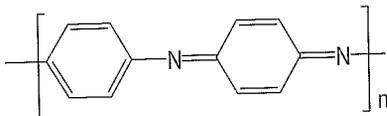
- **Réactions** : à l'anode de l'électrolyseur $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$
à la cathode de l'électrolyseur $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-$

Les deux compartiments n'étant pas séparés, les deux solutions se mélangent et donnent alors lieu à la transformation totale : $\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{HO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$. Le mélange équimolaire ion chlorure-ion hypochlorite correspond à l'eau de Javel.

• Mode opératoire

Réaliser une solution à 300 g de NaCl dans 1 litre d'eau. Electrolyser cette solution entre une anode en graphite et une cathode en fer. Ces deux électrodes sont placées dans un becher muni d'une agitation, afin que la solution soit constamment homogénéisée. Le becher étant lui-même placé dans un bain d'eau glacé, afin d'éviter la réaction de dismutation des ions hypochlorite en ions chlorure et chlorate : $3 \text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^-$, réaction diminuant le rendement de la préparation de l'eau de Javel. Alimenter la cellule sous 6 V pendant un quart d'heure.

• *Caractérisation des ions hypochlorite* : à 5 mL d'une solution aqueuse d'aniline, ajouter quelques gouttes de la solution après électrolyse, une coloration violette se développe peu à peu : il s'agit d'un produit d'oxydation de l'aniline en milieu basique du type :



■ 107.2. Préparation de l'eau de Javel par dissolution du dichlore en milieu basique

Il s'agit de la même transformation que dans l'expérience précédente, mais réalisée par dissolution du contenu d'un flacon de 1 litre de dichlore dans 10 mL d'une solution molaire de soude. Cette expérience, à réaliser sous la hotte, montre la grande solubilité du dichlore en milieu basique. La caractérisation des ions hypochlorite se fait de la même manière. On peut y ajouter une variante : la coloration violette étant obtenue, ajouter 2 mL supplémentaires d'eau de Javel et transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter un peu d'éther, agiter, puis laisser décanter. La phase aqueuse contient un colorant bleu, la phase étherée un colorant rouge.

Manipulation n°108

■ Propriétés oxydantes de l'eau de Javel

• Objectifs

- Montrer les propriétés oxydantes de l'eau de Javel.
- Réaliser le dosage d'une solution d'eau de Javel.

■ 108.1. Propriétés oxydantes de l'eau de Javel

Le degré chlorométrique d'une eau de Javel correspond au volume de dichlore gazeux que peut libérer 1 litre d'eau de Javel selon la réaction : $\text{Cl}^- + \text{ClO}^- + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$.

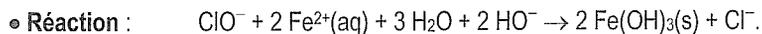
Une eau de Javel du commerce à 48 degrés chlorométrique peut libérer 48 litres de dichlore par litre d'eau de Javel, il s'agit donc d'une solution à environ 2 mol L^{-1} en ion hypochlorite.

Cette solution concentrée doit être manipulée avec des gants, ne pas oublier qu'il s'agit en plus d'une solution alcaline de pH voisin de 10-11.

• Action de l'eau de Javel sur des réducteurs doux

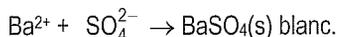
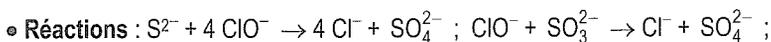
Utiliser une solution commerciale diluée quatre fois.

▪ *Action sur les ions fer(II)* : ajouter quelques gouttes de la solution d'eau de Javel dans 2 mL d'une solution décimolaire de sel de Mohr. Il y a formation d'un précipité rouille d'hydroxyde de fer(III).

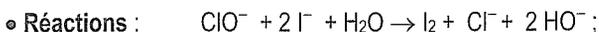


▪ *Action sur les ions sulfure et sulfite* : ajouter quelques gouttes de la solution d'eau de Javel dans 2 mL d'une solution de sulfure de sodium ou de sulfite de sodium.

Mettre en évidence la formation des ions sulfate par addition de quelques gouttes d'une solution de chlorure de baryum.



▪ *Action sur les ions iode* : ajouter quelques gouttes d'une solution d'eau de javel dans 2 mL d'une solution décimolaire d'iode de potassium, on obtient la couleur rouge caractéristique du diiode en solution ; ajouter, *goutte à goutte*, un excès de solution oxydante : la solution se décolore. Il y a formation de l'ion iodate.



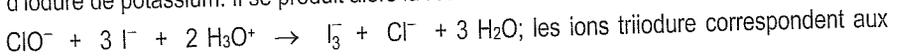
■ 108.2. Dosage d'une eau de Javel par oxydoréduction

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- Solution concentrée d'eau de Javel ; solution décimolaire d'iodure de potassium.
- Solution molaire d'acide sulfurique.
- Solution titrée de thiosulfate de potassium à $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.
- Hydrogénocarbonate de sodium solide NaHCO_3 .

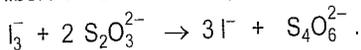
• Réactions

Pour effectuer le titrage indirect, l'échantillon d'eau de Javel est acidifié par de l'acide sulfurique en présence d'iodure de potassium. Il se produit alors la réaction :



molécules de diiode complexées par des ions iodure.

Le diiode libéré est ensuite dosé par la solution de titre connu en ion thiosulfate :



L'équivalence de cette réaction est mise en évidence par la disparition de la couleur jaune du complexe triiodure. On peut rendre encore plus évident l'équivalence en introduisant initialement dans la solution de l'empois d'amidon fraîchement préparé : ce dernier forme en effet un complexe bleu noir avec les ions triiodure qui disparaît à l'équivalence.

• Mode opératoire et résultats

Diluer 20 fois la solution commerciale d'eau de Javel. La solution ainsi obtenue est environ décimolaire (concentration C) en ions hypochlorite.

Prélever 10,0 mL de la solution diluée, ajouter 30 mL environ de solution d'iodure de potassium décimolaire puis 10 mL d'acide sulfurique molaire : la solution est jaune. Ajouter 5 g d'hydrogénocarbonate de sodium, pour tamponner la solution.

Ajouter 5 mL de la solution d'empois d'amidon et doser par la solution de thiosulfate jusqu'à décoloration obtenue pour le volume V_{eq} .

A l'équivalence, la quantité de thiosulfate versée est égale au double de la quantité de diiode à titrer :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 n(\text{I}_3^-) = 2 n(\text{ClO}^-) \text{ initial dans la prise d'essai.}$$

Concentration de la solution en ions hypochlorite puis celle de l'eau de Javel : $C = \frac{0,100 \cdot V_{\text{eq}}}{2 \cdot 10}$

• Remarques :

Lors du dosage du diiode par le thiosulfate, le pH ne doit pas être trop acide, sinon le thiosulfate se dismute en ions HSO_3^- et soufre colloïdal.

En milieu basique, le diiode se dismute en ion iodate IO_3^- et en ions iodure, d'où la nécessité de fixer le pH au moyen du pseudo-tampon HCO_3^- .

Manipulation n°109

Propriétés basiques de l'eau de Javel

Objectifs

- Montrer les propriétés basiques de l'eau de Javel.
- Réaliser le dosage d'une solution d'eau de Javel.

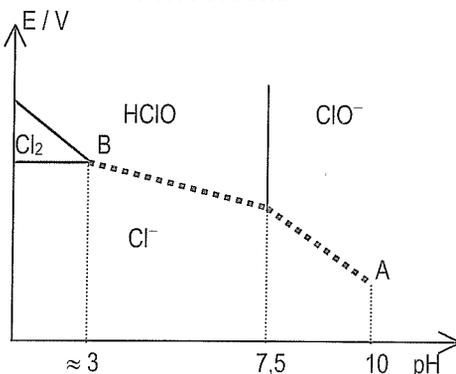
Action des ions oxonium : dosage acido-basique

L'addition rapide d'une solution d'acide sulfurique dans de l'eau de Javel provoque un dégagement de dichlore. On peut suivre l'évolution du pH de la solution lors de cette addition.

Une eau de Javel est une solution basique à pH voisin de 10, contenant un mélange équimolaire d'ions chlorure et hypochlorite, représenté sur le diagramme par le point A.

L'addition d'acide sulfurique permet de se déplacer dans le diagramme.

Les ions oxonium réagissent avec les ions hypochlorite, base faible, de pK_a voisin de 7,5. Il faut arrêter le dosage avant la formation au sein de la solution de dichlore aqueux donnant ensuite du dichlore gazeux, c'est à dire au niveau du point B.



• **Réaction :** $\text{ClO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}$; $K'_R = 10^{6,5}$.

Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette, agitateur magnétique et barreau aimanté ; pH-mètre préalablement étalonné et ses deux électrodes.
- Solution concentrée d'eau de Javel ; solution d'acide sulfurique de titre voisin de 0,0500 mol L⁻¹.

Mode opératoire et résultats

Diluer 20 fois la solution commerciale d'eau de Javel. La solution ainsi obtenue est environ décimolaire (concentration C) en ions hypochlorite.

Prélever 10,0 mL de la solution diluée, ajouter 50 mL d'eau permutée.

Additionner à l'aide de la burette l'acide sulfurique mL par mL.

Enregistrer les couples de valeurs $\text{pH} = f(V)$.

Arrêter l'addition d'acide sulfurique lorsque le pH atteint 3, c'est à dire après l'équivalence.

En déduire la concentration de la solution des ions hypochlorite dans l'échantillon et dans la solution commerciale.

Manipulation n° 110

■ Préparation du dioxygène

• Objectif

- Montrer différents modes de préparation du dioxygène au laboratoire.

La meilleure manière d'obtenir du dioxygène au laboratoire est de disposer d'une bouteille contenant du dioxygène gazeux comprimé. En l'absence de bouteille, on peut utiliser les dispositifs suivants pour préparer de petites quantités de dioxygène.

■ 110.1. Action de l'eau sur le peroxyde de sodium (oxylythe)

• **Réaction** : $(2\text{Na}^+, \text{O}_2^{2-})(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+ + 2\text{HO}^- + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$.

• Mode opératoire

Dans un flacon muni d'un tube d'arrivée d'eau (robinet) et d'un tube à dégagement, on place de l'oxylythe solide. Faire tomber l'eau goutte à goutte sur le solide, recueillir le gaz sur la cuve à eau. On peut caractériser le dioxygène par sa propriété d'aviver la combustion d'une bûchette ne présentant qu'un point rouge.

■ 110.2. Electrolyse de l'eau

• **Réactions** : à l'anode, $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$; à la cathode, $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-$.

• Mode opératoire

Réaliser l'électrolyse d'une solution molaire d'acide sulfurique ou de soude, l'anode étant munie d'un dispositif permettant de recueillir le dioxygène qui se dégage. Le dioxygène est peu soluble dans l'eau, on peut le recueillir sur la cuve à eau.

■ 110.3. Oxydation de l'eau oxygénée

• **Réaction** : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2(\text{g})$.

• Mode opératoire

Verser goutte à goutte dans un flacon contenant de l'eau de Javel commerciale une solution d'eau oxygénée à 20 volumes. Recueillir le dioxygène sur la cuve à eau.

Manipulation n°111

▣ Propriétés oxydantes du dioxygène gazeux

• Objectifs

- Action du dioxygène sur quelques corps purs simples.
- Montrer l'oxydation de quelques corps purs composés.

Pour présenter les manipulations montrant les propriétés oxydantes du dioxygène, on peut opérer de plusieurs méthodes :

1) Utiliser un flacon de dioxygène (environ 1 litre) et introduire le corps pur solide préalablement chauffé. Ce corps peut être disposé dans un têt à combustion, être accroché par un support métallique. Compte tenu de la faible quantité initiale de dioxygène (40 mmol), on utilise de faibles quantités de solide.

2) Utiliser la combustion dans la partie éclairante d'un bec Bunsen maintenu penché à 45°, en faisant tomber le corps en poudre dans cette flamme.

3) Souffler du dioxygène sur le corps préalablement chauffé.

▣ 111.1. Action du dioxygène sur le sodium, le fer

- **Réactions** : $2 \text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Na}_2\text{O(s)}$; $\text{Na}_2\text{O(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{HO}^-$.
 $3 \text{Fe(s)} + 2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$.

• Action du dioxygène sur le sodium

Dans un têt à combustion, placer un morceau de sodium de la taille d'un petit cube de 3 mm de côté. Chauffer fortement la base du têt, mais pas le sodium, ce dernier forme une petite bille brillante.

Puis plonger l'ensemble dans un flacon sec rempli de dioxygène. Observer la formation de fumées blanches : il s'agit d'oxyde de sodium.

Récupérer quelques cristaux, les dissoudre dans 2 mL d'eau additionnés de quelques gouttes de phénolphaléine, observer le rosissement de la solution.

• Préparation de l'oxyde magnétique

Chauffer au rouge une paille de fer (environ 2,5 g) dans l'air de la salle, puis plonger la dans un flacon de dioxygène dont le fond contient du sable. La combustion se poursuit avec production d'étincelles et la formation d'un globule noir.

Récupérer le globule noir à l'aide d'un aimant, il s'agit d'oxyde magnétique.

▣ 111.2. Action du dioxygène sur l'aluminium

Le comportement de l'aluminium, au laboratoire est toujours assez décevant. Bien qu'il s'agisse d'un métal très réducteur, ses propriétés sont souvent masquées par la présence à la surface du métal d'une fine couche isolante d'alumine. Pour réaliser son oxydation on peut opérer des deux manières suivantes :

1) Faire tomber de la poudre d'aluminium dans la flamme d'un bec Bunsen incliné : constater la combustion dans la flamme.

2) Plier en deux une feuille d'aluminium de 10cm×1cm. Préparer une solution aqueuse de chlorure de mercure(II). Plonger la partie pliée sur 3 cm dans la solution pendant 5 minutes : cette opération a pour but d'éliminer la couche d'alumine de la surface de l'aluminium et de réaliser un amalgame.

Enlever la feuille de la solution et introduire dans la pliure la sonde d'un thermomètre numérique.

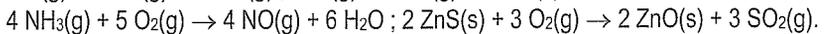
- On constate une forte élévation de température permettant à l'eau d'être portée à l'ébullition.

- La feuille d'aluminium se recouvre de longs cristaux d'alumine hydratée.

Cette expérience permet de mettre en évidence la forte exothermicité de la réaction de formation de l'alumine hydratée ou non.

■ 111.3. Action du dioxygène sur quelques corps purs composés

• **Réactions** : $\text{NO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NO}_2\text{(g)}$; $\text{SO}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{SO}_3\text{(s)}$;



▫ *Action du dioxygène sur le monoxyde d'azote* : voir la manipulation 94.

▫ *Action du dioxygène sur le dioxyde de soufre*

Enflammer dans un têt à combustion une spatule de soufre en fleur. Plonger le têt dans le flacon de dioxygène contenant initialement une solution rose de permanganate de potassium. La combustion devient plus vive et le flacon se remplit de fumées blanches.

Fermer le flacon, agiter : le permanganate est décoloré. En revanche les fumées persistent : il s'agit de trioxyde de soufre peu soluble dans l'eau.

▫ *Action du dioxygène sur l'ammoniac gazeux* : voir la manipulation 91.

▫ *Action du dioxygène sur le sulfure de zinc* : voir la manipulation 98.

Manipulation n°112

▣ Propriétés oxydantes du dioxygène dissous

• Objectifs

- Action du dioxygène sur quelques corps en solution.
- Doser le dioxygène dissous par la méthode de Winkler.

▣ 112.1. Action du dioxygène sur les ions iodure et les ions fer(II)

Le dioxygène dissous est responsable de l'instabilité thermodynamique d'un certain nombre d'espèces en solution aqueuse : il agit par l'intermédiaire du couple rédox O_2 / H_2O de potentiel standard $E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$. Le dioxygène dissous est d'autant plus oxydant que le pH est faible.

• **Réactions** : $O_2(aq) + 4 H_3O^+ + 4 I^- \rightarrow 2 I_2 + 6 H_2O$; $O_2(aq) + 4 H_3O^+ + 4 Fe^{2+} \rightarrow 4 Fe^{3+} + 6 H_2O$.

• Mode opératoire

▫ *Action sur les ions fer(II)*

Préparer une solution de sulfate de fer(II), constater la formation lente, dans le délai de 30 minutes d'un précipité d'hydroxyde de fer(III).

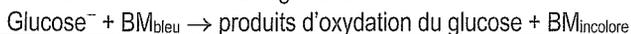
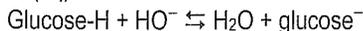
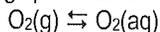
▫ *Action sur les ions iodure*

Préparer une solution d'ions iodure, la porter à l'ébullition, observer la formation d'une teinte jaune au bout de quelques minutes : présence des ions triiodure.

▣ 112.2. Expérience de la bouteille bleue

Il s'agit d'une transformation du glucose par l'oxygène dissous, cette réaction étant catalysée par les ions hydroxyde et par le colorant utilisé, ici le bleu de méthylène (BM), dont la forme oxydée est bleu, alors que la forme réduite est incolore.

• **Réactions** : il s'agit plutôt dans ce cas d'un mécanisme réactionnel.



Bilan : $O_2(g) + \text{Glucose-H} \rightarrow \text{produits d'oxydation du glucose}$.

• Réactifs et matériel

- Solution de potasse à 20 g L^{-1} ; glucose(s) ; solution de bleu de méthylène à $0,25 \text{ g L}^{-1}$;
- Erlen de 500 mL.

• Mode opératoire

Verser 250 mL de la solution de potasse dans l'erlen, ajouter 5 g de glucose, puis 2 mL de la solution de bleu de méthylène. Homogénéiser et boucher l'erlen. La solution initialement bleue se décolore rapidement.

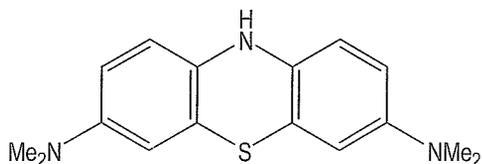
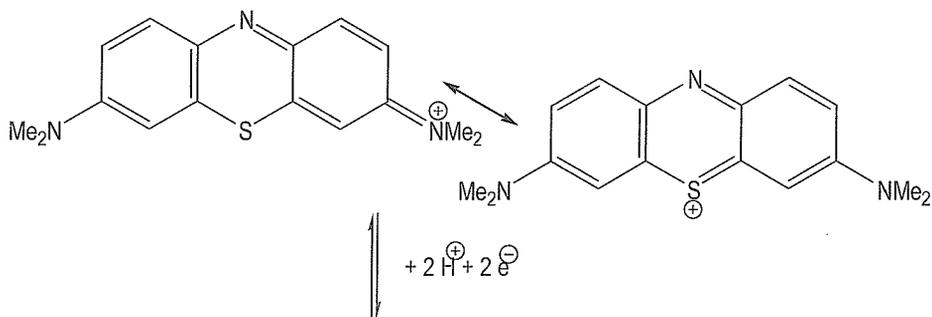
Agiter de nouveau l'erlen, la solution redevient bleue puis se redéclore un peu moins vite.

On peut répéter cette opération un grand nombre de fois : avec un erlen fermé, jusqu'à consommation du dioxygène gazeux contenu dans la phase gazeuse ; avec un erlen fermé, jusqu'à transformation totale du glucose en ses produits d'oxydation.

• Interprétation

Le bilan réactionnel montre que BM est à la fois un catalyseur et un indicateur coloré d'oxydoréduction. Le bleu de méthylène appartient à la famille des thiazines, de formule :

Formes mésomères du bleu de méthylène sous forme oxydée



Forme réduite du bleu de méthylène

Lors de l'agitation du flacon, le dioxygène dissous oxyde le BM, qui ensuite oxyde le glucose présent jusqu'à disparition de la forme oxydée bleue, la solution devient incolore.

■ 112.3. Dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler

• Matériel et réactifs

- Erlen de 250 mL. Bouchon. Balance. Cristallisoir. Agitateur magnétique et barreau aimanté. Becher de 400 mL.
- Pipettes jaugées de 50,0 mL et de 20,0 mL. Burette graduée de 25,0 mL.
- Eau du robinet.
- Chlorure de manganèse (II) solide.
- Pastilles de soude.
- Acide sulfurique à 6 mol L^{-1} .
- Iodure de potassium solide.
- Solution à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium.

• Principe du dosage

- ① : le dioxygène dissous dans l'eau oxyde en milieu basique l'hydroxyde de manganèse (II) en hydroxyde de manganèse (III).
- ② : par passage en milieu acide, il y a formation d'ions manganèse (III).
- ③ : ces derniers oxydent les ions iodure en diiode.
- ④ : le diiode est finalement dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

• Réactions :

- ① : $4 \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{dissous}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Mn}(\text{OH})_3$ (solide brun).
- ② : $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- ③ : $2 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2$.
- ④ : $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$.

• Mode opératoire

- Mettre dans l'erlenmeyer de 250 mL, le barreau aimanté, 5 pastilles de soude et 1 g environ de $\text{MnCl}_2(\text{s})$. Ajouter le bouchon en plastique et déterminer la masse m_1 de l'ensemble. Remplir d'eau l'erlenmeyer puis le boucher en évitant de maintenir de l'air à l'intérieur. La connaissance de la masse m_2 de l'erlenmeyer plein d'eau permet d'obtenir la masse m d'eau : $m = m_2 - m_1$. Placer l'erlenmeyer sur l'agitateur magnétique et agiter 30 minutes, observer la formation d'un précipité brun.
- Passage en milieu acide : déboucher l'erlenmeyer et transvaser intégralement son contenu dans le becher de 400 mL. Ajouter ensuite 10,0 mL d'acide sulfurique à 6 mol L^{-1} , agiter.
- Ajouter 3 g de KI et agiter jusqu'à persistance de la seule couleur jaune limpide : le précipité brun a totalement disparu.
- Prélever 50 mL de la solution et la doser avec la solution de thiosulfate à 0,020 mol L^{-1} .

• Exploitation des résultats expérimentaux

Nous proposons quelques valeurs expérimentales obtenues avec un échantillon d'eau.

Masse d'eau utilisée : 258 g, soit 258 mL. L'ajout de 10 mL d'acide sulfurique amène ce volume à 268 mL.

Les dosages de trois prises d'essai de 50 mL fournissent un volume moyen de thiosulfate égal à 11,2 mL. $n(\text{I}_2)$ dans 50 mL = $\frac{1}{2} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 1,12 \cdot 10^{-4}$ mol.

Quantité de diiode produite dans l'oxydation des ions iodure : $1,12 \cdot 10^{-4} \times \frac{268}{50} = 6 \cdot 10^{-4}$ mol.

Or, la formation de 1 mol de I_2 correspond à la réaction de 2 mol d'ions Mn^{3+} provenant de la réduction de 0,5 mol de O_2 (aqueux).

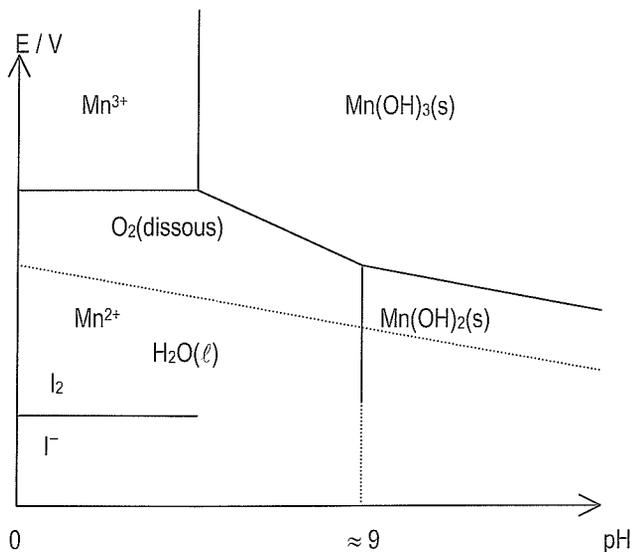
Donc $n(\text{O}_2) = \frac{1}{2} n(\text{I}_2)_{\text{total}}$, dans les 258 mL d'eau utilisée, il y avait donc $3 \cdot 10^{-4}$ mol de O_2 (aqueux).

Soit dans 1 litre d'eau : $n(\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-4} \times \frac{1000}{258} = 1,16 \cdot 10^{-3}$ mol.

Volume de dioxygène dissous par litre d'eau à 20 °C : $V = 1,16 \cdot 10^{-3} \times 24\,000 \approx 28$ mL.

• **Commentaires :** le résultat obtenu est un résultat par excès, car l'eau du réseau contient des substances oxydantes qui interfèrent dans le dosage.

Le principe de ce dosage est basé sur l'utilisation du diagramme potentiel-pH de l'eau et du manganèse.



Manipulation n° 113

■ Préparation de l'eau oxygénée

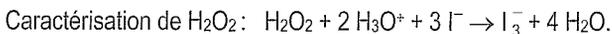
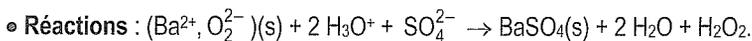
• Objectifs

- Préparer l'eau oxygénée à partir du peroxyde de baryum.
- Préparer H_2O_2 par électrolyse d'une solution d'acide sulfurique.

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène est un produit industriel. On en dispose au laboratoire sous différentes concentrations désignées par eau oxygénée à X volumes. Cette appellation est liée à la réaction de dismutation de H_2O_2 : $\text{H}_2\text{O}_2(\ell) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$. Un litre d'une eau oxygénée à X volumes peut ainsi libérer X litres de dioxygène, elle contient donc $\frac{X}{24} \cdot 2$ moles de H_2O_2 .

Par exemple, l'eau oxygénée à 110 volumes est environ à $9,2 \text{ mol L}^{-1}$.

■ 113.1. Le procédé historique de préparation de l'eau oxygénée



• Mode opératoire

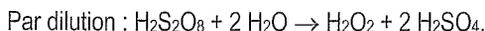
Dans un becher plongé dans l'eau glacée, verser 20 mL d'acide sulfurique à 3 mol L^{-1} , rajouter 8 g de peroxyde de baryum. Agiter le mélange obtenue à l'aide d'une baguette de verre.

Effectuer une filtration pour éliminer le sulfate de baryum, puis rajouter quelques gouttes du filtrat dans 2 mL d'iodure de potassium décimolaire : constater le jaunissement de la solution, signe de la formation des ions triiodure, par oxydation des ions iodure par l'eau oxygénée.

■ 113.2. Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique

• Mode opératoire

Electrolyser une solution d'acide sulfurique à 9 mol L^{-1} dans un tube en U, entre deux électrodes de platine, sous 6 V. Après 10 minutes d'électrolyse, prélever 10 mL du liquide du compartiment anodique, ajouter 10 mL d'eau. Tester la présence de l'eau oxygénée par le test au diiode.



Manipulation n°114

■ Propriétés oxydantes de l'eau oxygénée

• Objectifs

- Montrer les propriétés oxydantes de l'eau oxygénée.
- Doser H₂O₂ par iodométrie.

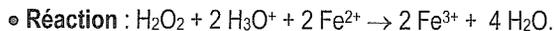
L'eau oxygénée appartient au couple rédox H₂O₂/ H₂O, de potentiel E = 1,77 – 0,06 pH. Il s'agit donc d'un oxydant fort.

■ 114.1. Quelques réactions d'oxydation par H₂O₂

• Action sur les ions fer(II)

Dans 2 tubes à essais, verser 2 mL d'une solution acidifiée de sel de Mohr. Dans l'un des tubes, verser quelques gouttes d'eau oxygénée à 20 volumes.

Ajouter ensuite, *goutte à goutte*, dans chaque tube une solution molaire de soude. Constaté la différence de couleur des deux précipités.

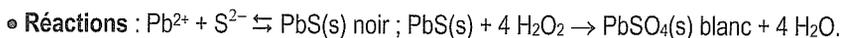


• *Action sur les ions iodure* : voir manipulation n° 115.1.

• Action sur les ions sulfure

Dans un tube à essais, verser 1 mL de sulfure d'ammonium décimolaire et 2 mL de nitrate de plomb décimolaire. Il se forme un précipité noir de sulfure de plomb.

Ajouter sur une partie de ce mélange 2 mL d'eau oxygénée à 20 volumes : le précipité devint blanc, il a été transformé en sulfate de plomb.



■ 114.2. Dosage de l'eau oxygénée

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'eau oxygénée à 1,2 volume (environ 0,1 mol L⁻¹).
- Iodure de potassium solide.
- Solution molaire d'acide sulfurique.
- Solution titrée de thiosulfate de potassium à 0,100 mol L⁻¹.

• **Réactions** : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^- + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{I}_3^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$.

• **Mode opératoire**

Prélever 10,0 mL de la solution d'eau oxygénée de concentration C, ajouter 1 g d'iodure de potassium solide et 20 mL d'acide sulfurique molaire. Laisser l'ensemble reposer 10 minutes. Ajouter ensuite par l'intermédiaire de la burette la solution de thiosulfate de potassium. Quand la couleur de la solution devient jaune vif, ajouter un peu d'empois d'amidon, terminer le dosage jusqu'au virage du bleu foncé à l'incolore.

La concentration en eau oxygénée dans la solution diluée est : $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,100 \frac{V_{\text{éq}}}{2 \cdot 10,0}$.

Manipulation n° 115

▣ Propriétés réductrices de l'eau oxygénée

• Objectifs

- Montrer les propriétés réductrices de l'eau oxygénée.
- Doser H_2O_2 par iodométrie.

L'eau oxygénée appartient au couple rédox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, de potentiel $E = 0,68 - 0,06 \text{ pH}$. Il s'agit donc d'un réducteur doux.

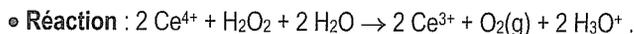
■ 115.1. Quelques réactions de réduction par H_2O_2

▫ Action sur les ions Ce(IV)

Dans 2 tubes à essais, verser 2 mL d'une solution acidifiée de sulfate de cérium(IV). Dans l'un des tubes, verser quelques gouttes d'eau oxygénée à 20 volumes.

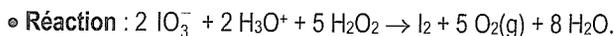
Ajouter ensuite dans chaque tube deux gouttes d'orthophénanthroline ferreuse (ferroïne), complexe $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$. Constater la différence de couleur dans les deux tubes.

Tube sans H_2O_2 , la ferroïne vire au bleu-vert. Dans le tube avec H_2O_2 , la ferroïne reste rouge.



▫ Action sur les ions iodate IO_3^-

Ajouter quelques gouttes d'eau oxygénée à 10 volumes à 2 mL d'une solution incolore d'ions iodate. On constate l'apparition d'une couleur jaune, caractéristique du diiode en solution.



■ 115.2. Dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium

• Matériel et réactifs

- Verrerie nécessaire pour les dosages : burette graduée, pipettes jaugées, éprouvette, propipette.
- Agitateur magnétique et barreau aimanté.
- Solution d'eau oxygénée pharmaceutique à 10 volumes.
- Solution de permanganate de potassium $0,02 \text{ mol L}^{-1}$
- Solution d'acide sulfurique 2 mol L^{-1}



• Mode opératoire et résultats

Diluer 20 fois la solution commerciale pour obtenir une solution possédant une concentration voisine de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Doser 20 mL de la solution diluée de peroxyde d'hydrogène (acidifiée par 10 mL d'acide sulfurique 2 mol L^{-1}) par la solution de permanganate de potassium jusqu'à l'apparition de la coloration rose des ions permanganate en excès.

Le volume équivalent est obtenu aux alentours de 18 mL. On en déduit la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution diluée : $0,045 \text{ mol L}^{-1}$. La solution commerciale est donc $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ ce qui correspond à 10 volumes.

Manipulation n°116

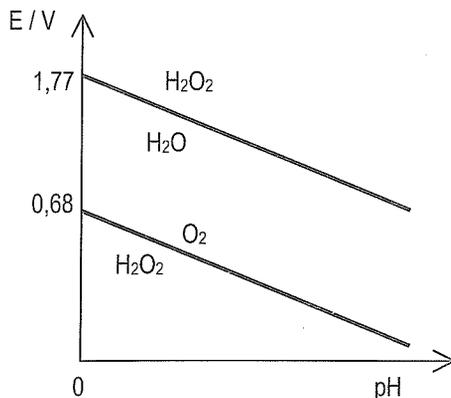
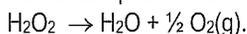
▣ La dismutation de l'eau oxygénée

• Objectif

- Montrer la réaction de dismutation de l'eau oxygénée sous l'action de différents catalyseurs.

L'eau oxygénée appartient au couple rédox O_2 / H_2O_2 , de potentiel $E = 0,68 - 0,06 \text{ pH}$ et au couple rédox H_2O_2 / H_2O de potentiel $E = 1,77 - 0,06 \text{ pH}$.

L'eau oxygénée est donc thermodynamiquement instable et doit se décomposer selon :



■ 116.1. Dismutation de l'eau oxygénée par catalyse homogène

• Catalyse par les ions $Cu^{2+}(aq)$

Verser 20 mL d'eau oxygénée à 20 volumes dans un erlen. Ajouter 5 mL d'une solution molaire de sulfate de cuivre(II). Observer la formation de bulles gazeuses capables de rallumer une bûchette ne présentant plus qu'un point rouge : il s'agit de dioxygène.

A la fin du dégagement, rajouter dans l'erlen 1 mL de soude molaire, il y a formation d'un précipité bleu d'hydroxyde de cuivre(II).

■ 116.2. Dismutation de l'eau oxygénée par catalyse hétérogène

• Catalyse par un fil de platine, un fil d'argent

Plonger un fil de platine ou d'argent dans une solution à 20 volumes d'eau oxygénée. Constaté la formation de bulles au contact du métal. Cette réaction cesse lorsque le fil est enlevé.

■ 116.3. Dismutation de l'eau oxygénée par catalyse enzymatique

• Catalyse par la peroxidismutase du navet

Verser 10 mL d'eau oxygénée à 20 volumes dans un becher. Ecraser la moitié d'un petit navet, ajouter la pulpe à l'eau oxygénée. Un dégagement de dioxygène se produit au contact de la pulpe du navet, mettant en jeu la réaction de dismutation de l'eau oxygénée.

Manipulation n°117

▣ Oxydation des ions cobalt(II) par l'eau oxygénée

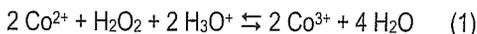
• Objectifs

- Montrer qu'une réaction non possible thermodynamiquement peut le devenir par couplage avec d'autres réactions.
- Montrer la transformation des ions cobalt(II) en ions cobalt(III) en passant par l'intermédiaire d'un carbonatocomplexe.

La réaction d'oxydation des ions cobalt(II) par l'eau oxygénée est une transformation qui conduit à un équilibre à cause des valeurs proches des potentiels standard des deux couples mis en jeu.

Pour le couple $\text{Co}^{3+}(\text{aq}) / \text{Co}^{2+}(\text{aq})$, $E_1^0 = 1,83 \text{ V}$; pour le couple $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, $E_2^0 = 1,77 \text{ V}$.

Donc si l'on envisage la réaction d'oxydation des ions cobalt(II) par l'eau oxygénée en milieu acide, cette transformation, d'équation :

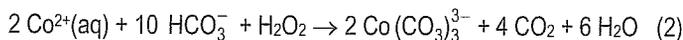


a comme constante K_R telle que $\log K_R = \frac{2}{0,06}(1,77 - 1,83) = -2$, soit $K_R = 10^{-2}$.

Pour rendre cette transformation totale, il est nécessaire d'abaisser par complexation le potentiel standard du couple $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$, nous utilisons pour cela les ions carbonate.

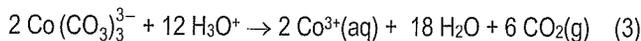
• Réactions

▪ *Première étape : action de l'eau oxygénée sur les ions cobalt(II) en milieu hydrogénocarbonate*



Le potentiel standard du couple $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ complexé par les ions carbonate est beaucoup plus faible que celui de l'eau oxygénée à pH = 8, ce qui rend cette première transformation totale.

▪ *Deuxième étape : passage en milieu acide pour déplacer l'ion métallique de son complexe*



• Réactifs et matériel

- Becher de 500 mL ; pipettes graduées ; petite verrerie.
- Nitrate de cobalt(II), 6 H₂O (2,9 g ; 10 mmol)
- Solution d'eau oxygénée à 20 volumes (3 mL ; 5 mmol)
- Hydrogénocarbonate de potassium (20 g ; 0,2 mol)
- Acide nitrique à 4 mol L⁻¹ (40 mL).

• Mode opératoire

▪ Première étape

Dans le becher placé sur un agitateur magnétique, dissoudre le nitrate de cobalt(II) dans 50 mL d'eau ; puis ajouter l'eau oxygénée. La solution rose obtenue est ensuite additionnée de 50 mL d'une solution contenant l'hydrogénocarbonate de potassium. Il y a alors formation d'une coloration vert foncée, mettant en évidence le complexe tricarbonatocobaltate(III).

Le mélange est agité pendant 2 minutes pendant le départ du dioxyde de carbone.

▪ Deuxième étape

Prélever 20 mL de la solution précédente et les ajouter sous agitation dans 40 mL d'acide nitrique, la solution prend alors une couleur bleue, caractéristique des ions cobalt(III) hydratés.

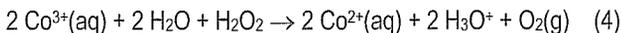
On a ainsi préparé une solution d'ions cobalt(III) grâce au couplage de deux réactions.

▪ Troisième étape

Prélever 10 mL de la solution d'ions cobalt(III) et ajouter 1 mL d'eau oxygénée à 20 volumes. On observe la formation d'un dégagement gazeux. Caractériser le gaz en présentant à l'extrémité du tube à essais une bûchette de bois présentant un point rouge. Il y a alors inflammation de la bûchette : le gaz dégagé est du dioxygène.

Dans cette réaction, l'eau oxygénée joue le rôle de réducteur, avec formation de dioxygène.

L'équation de la transformation s'écrit :



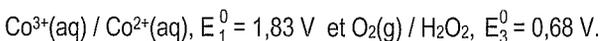
• Remarques

- Si l'on fait le bilan des différentes réactions écrites et effectuées, on arrive à l'équation de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée en eau et dioxygène.

- Parfois, le système contenant l'ion cobalt(III) aqueux apparaît bleu-vert plutôt que bleu.

Cela est dû à la formation d'hydroxocomplexes, mais rapidement ces complexes sont remplacés par le complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ qui est bleu. L'exothermicité de la réaction favorise sûrement la formation de ces hydroxocomplexes.

- Dans la troisième étape qui est un complément de la manipulation proposée, les deux couples rédox mis en jeu sont :



La constante de la réaction (4) a alors pour valeur : $\log K_4 = \frac{2}{0,06}(1,83 - 0,68) = 38,3$.

Cette transformation est totale.

ANNEXE 1 : TABLES INFRA-ROUGE

Alcanes

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
CH ₃	2975-2960 2885-2860 1470-1460 1385-1370	Forte Moy. Moy. Forte	ν_{as} CH ₃ ν_s CH ₃ δ_{as} CH ₃ δ_{as} CH ₃	Abaissée pour OCH ₃ ou NCH ₃ 1335-1440 pour COOCH ₃ 1360-1335 pour CH ₃ CO, forte ; doublet pour <i>gem</i> diméthyle ; très intense pour OCOCH ₃
CH ₂	2940-2915 2870-2845 1480-1470 725-720	Forte Forte Moy.	ν_{as} CH ₂ ν_s CH ₂ δ_{as} CH ₂ δ_{as} CH ₂	1400-1440 pour COCH ₂ , forte pour (CH ₂) _n (roulis)
CH	2890	Faible Faible	ν C-H δ C-H	Sans intérêt pratique
	3050*	Moy.	ν_{as} CH ₂	(X = CH ₂ , O, NH) * sauf ce cas, les C-H saturés sont < à 3000 cm ⁻¹ .

Alcènes

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
=CH ₂	3080 2975 ~1420	Moy. Moy.	ν_{as} =CH ₂ ν_s =CH ₂ δ =C-H dans plan	Confondu avec saturés.
=CH-	3020 ~1420	Moy.	ν =CH δ =C-H dans plan	
R-CH=CH ₂	1645 990 et 910 ~1420		ν C=C δ =C-H hors plan	
R ₂ C=CH ₂	1655 890 ~1420		ν C=C δ =C-H hors plan δ =C-H dans plan	
R-CH=CHR' (<i>cis</i>)	1660 730-675 ~1420		ν C=C δ =C-H hors plan δ =C-H dans plan	<i>cis</i> substitué
R-CH=CHR' (<i>trans</i>)	1675 975 ~1420	Faible	ν C=C δ =C-H hors plan δ =C-H dans plan	<i>trans</i> substitué
RR'C=CHR''	1670 810 ~1420		ν C=C δ =C-H hors plan δ =C-H dans plan	
RR'C=CR''R'''	1670	Faible	ν C=C	Trisubstitué

Conjugaison : C=C-C=C ou C=C-C=O C=C-Ar	1650 et 1600 1625	Moyenne	ν C=C δ =C-H hors plan ν C=C	Positions peu caractéristiques Inchangé avec la conjugaison
--	----------------------	---------	---	--

Aromatiques

Liaisons	Raies (cm^{-1})	Intensité	Vibration, nature	Remarques
= C-H	3080-3030 (pls) 2000- 1660	Moy.	ν C-H	Harmoniques supérieures, 2 à 6 raies caractéristiques.
= C-H		Faibles	δ C-H	
noyau	1600, (1580) 1500, (1450)	Variables		2ou 3 raies : 1580 pour noyau conjugué avec électrons π ou n.
= C-H	680-900	Fortes	δ C-H, hors plan	Caractéristiques du noyau et de son mode de substitution : - Monosubstitué : 2 raies 770-730 et 710-690 - Orthodisubstitué : 1 raie Pour alkyl benzènes : 770-735 - Métadisubstitué : 3 raies 900-860 ; 810-750 et 725-680 - Paradisubstitué ou 1, 2, 3, 4 substitué : 1 raie 860-800 - 1, 2, 3 trisubstitué : 2 raies 800-700 et 720-685 1, 2, 4 trisubstitué : 2 raies 860-800 et 900-675 1, 3, 5 trisubstitué : 2 raies 865-810 et 730-675 1, 2, 3, 5 ou 1, 2, 4, 5 ou 1, 2, 3, 4, 5 substitués : 1 raie 900-860

Alcynes, nitriles

Liaisons	Raies (cm^{-1})	Intensité	Vibration, nature	Remarques
H-C \equiv	3310-3300	Forte	ν \equiv C-H	
R-C \equiv C-H	2140-2100	Moy.	ν C \equiv C	
R-C \equiv C-R	2260-2195	Faible	ν C \equiv C	Absente si la molécule est très symétrique
C \equiv N	2260-2210	Variable	ν C \equiv N	2210 : C \equiv N

Alcools et phénols

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
O-H libre	3640-3610 3640 3630 3620 3610	Très fine	v O-H	Visible en solution diluée dans un solvant apolaire Alcool I ^{aire} Alcool II ^{aire} Alcool III ^{aire} Phénol
O-H lié intermoléculaire	3550-3230	Large	v O-H...O	Disparaît avec la dilution : bande dimère moins large vers 3500
O-H lié intramoléculaire	3420-3590	Assez fine	v O-H	Existe même à grande dilution.
C-OH	1050 1100 1150 1200	Moy.	v C-O	Permet de déterminer la classe d'alcool Alcool I ^{aire} Alcool II ^{aire} Alcool III ^{aire} Phénol

Éthers et groupes voisins

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C-O-C	1150-1070	Forte	v _{as}	
=C-O-C	1275-1200 1075-1020	Forte Moy.	v _{as} v _s	
C-(O-C) ₂	1200-1040	Forte	acétal	4 ou 5 raies
C-H			v C-H	Cf. alcanes et alcènes

Amines, imine

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
RNH ₂ , ∇ R	3500-3300	Faible Moy.	v _{as} N-H v _s N-H	2 raies (abaissement à 3100 par liaisons hydrogène)
RNHR' ArNHR' Pyrrole, indole..	3500-3300	Faible Moy. Forte	v N-H v N-H v N-H	2 raies (abaissement à 3100 par liaisons hydrogène)
C=NH	3400-3300		v = N-H	1 raie
-NH ₂	1650-1580	Moy.	δ = N-H	
C=N	1690-1640		v C-N	
R-N	1230- 1030	Moy.	v C-N	
Ar-N	1360-1250 1280-1180	Forte Moy.	v C-N aromatique v C-N aliphatique	

Dérivés halogénés

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C-Cl	800-600			
C-Br	600-500			À la limite de détection de certains appareils
C-I	500			À la limite de détection de certains appareils

Cétones

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1715	Forte	v C=O	1715 : cyclohexanone 1735-1740 : cyclopentanone 1780 : cyclobutanone 1815 : cyclopropanone
=C-C=O	1675	Forte	v C=O	
Ar-COR	1690	Forte	v C=O	
CX- C=O	1740-1720	Forte	v C=O	X : halogène

Aldéhyde

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1725	Forte	v C=O	
C-H	2650-2880	Fine	v C-H	Souvent vers 2750
=C-C=O	1685	Forte	v C=O	
Ar-CHO	1700	Forte	v C=O	

Esters

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1735	Forte	v C=O	Esters cycliques 1735 : (C ₆) 1770 : (C ₅) 1840 : butyrolactone (C ₄)
C-O	1050-1300		v C-O	2 raies pour tous les esters ex : vers 1180 : méthanoate vers 1240 : éthanoate
Esters conjugués	1720	Forte	v C=O	
Ester aromatique	1720	Forte	v C=O	
Esters de vinyle	1760-1770	Forte	v C=O	
Esters d'aryle	1760-1770	Forte	v C=O	

Anhydrides

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1820 et 1760	Fortes	v C=O	Obligatoirement 2 raies
C-O	1300-1050	Forte	v C-O	
Anhydride conjugué	1785 et 1725	Fortes	v C=O	Obligatoirement 2 raies

Chlorures d'acides

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1800	Forte	v C=O	COBr et COI : plus bas
Chlorure d'acide conjugué	1780-1750	Forte		

Amide

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
Amide I ^{aire} C=O	1690 (libre) 1650 (assoc.)	Forte	v C=O	Sans liaisons hydrogène Avec liaisons hydrogène
N-H	3500 et 3400 2050-3200 1640, 600		v N-H (libre) v N-H (assoc.) δ N-H	2 raies Raies multiples
Amide II ^{aire} C=O	1680 (libre) 1650 (assoc.)	Forte	v C=O	Sans liaisons hydrogène Avec liaisons hydrogène
N-H	3500 3300 1530, 1550		v N-H (libre) v N-H (assoc.) δ N-H	1 raie
Amide III ^{aire} C=O	1650		v C=O	Lactame : 1640-1670 : (C ₅) ~1700 : (C ₄) ~1745 : (C ₃)
C-N	1260, 1300		v C-N	

Acides

Liaisons	Raies (cm ⁻¹)	Intensité	Vibration, nature	Remarques
C=O	1710 1760	Forte Forte	v C=O v C=O	Dimère Monomère (gaz)
O-H	3000-2500	Très large	v O-H	Caractéristique
Acides conjugués	1690 1720	Forte Forte	v C=O v C=O	Dimère Monomère (gaz)

ANNEXE 2 : Caractéristiques de quelques solvants

Acétone <chem>CH3COCH3</chem>	T_{fus} - 95°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 56°C	Propriétés : densité : 0,78 ; liquide très inflammable, miscible à l'eau en toutes proportions. Les bains réfrigérants carboglace-acétone permettent d'atteindre - 78°C.
Acétonitrile <chem>CH3C≡N</chem>	T_{fus} - 44°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 82°C	Propriétés : densité : 0,78 ; liquide inflammable, miscible à l'eau.
Benzène <chem>C6H6</chem>	T_{fus} 5,5°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 80°C	Propriétés : densité : 0,87 ; inflammable ; non miscible à l'eau ; solvant très toxique. L'hétéroazéotrope eau-benzène distille à 69°C et contient 9% d'eau.
Sulfure de carbone <chem>CS2</chem>	T_{fus} - 112°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 46°C	Propriétés : densité : 1,2 ; non miscible à l'eau ; très toxique ; solvant utilisé parfois en IR et dans les réactions de Friedel-Craft.
Tétrachlorure de carbone <chem>CCl4</chem>	T_{fus} - 23°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 77°C	Propriétés : densité : 1,58 ; non inflammable ; non miscible à l'eau ; toxique par inhalation, ingestion.
Chloroforme <chem>CHCl3</chem>	T_{fus} - 6,4°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 61°C	Propriétés : densité : 1,48 ; non inflammable ; non miscible à l'eau ; toxique ; excellent solvant de nombreux composés ; utilisé en IR.
Dichlorométhane <chem>CH2Cl2</chem>	T_{fus} - 95°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 40°C	Propriétés : densité : 1,42 ; non inflammable, non miscible à l'eau ; le moins toxique des chlorométhanés ; facilement éliminé à l'évaporateur rotatif.
Diéthyléther <chem>CH3CH2OCH2CH3</chem>	$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$ - 116°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 35°C	Propriétés : densité : 0,70 ; très inflammable, partiellement miscible à l'eau ; toxique par inhalation. Ne jamais distiller à sec à cause du risque de la présence de peroxydes : tester, en prenant 10 mL d'éther, y ajouter 1 mL de KI, quelques gouttes de <chem>H2SO4</chem> et un peu d'amidon. Une couleur bleue révèle la présence de peroxydes.
Diméthylformamide <chem>HCON(CH3)2</chem>	T_{fus} - 60°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 153°C	Propriétés : densité : 0,94 ; inflammable ; miscible à l'eau ; toxique par inhalation ; absorbé par la peau à l'état liquide et vapeur.
Diméthylsulfoxyde <chem>CH3SOCH3</chem>	T_{fus} 18,5°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 189°C	Propriétés : densité : 1,10 ; inflammable, miscible à l'eau ; excellent solvant pour les <chem>Sn2</chem> et pour les réactions de Wittig ; ne pas utiliser avec des oxydants et des réducteurs forts.

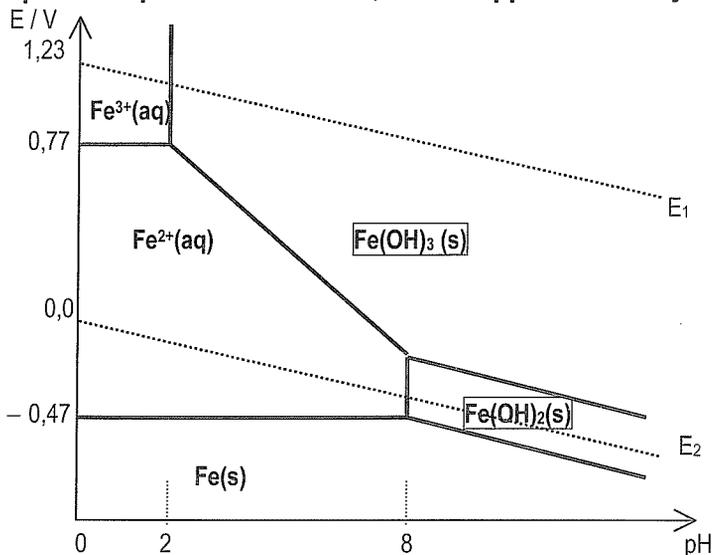
Ethanol absolu <chem>CH3CH2OH</chem>	T_{fus} - 114°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 78,5°C	Propriétés : densité : 0,78 ; inflammable ; miscible à l'eau ; l'azéotrope éthanol-eau à 95% en éthanol bout à 78,2°C.
Acétate d'éthyle <chem>CH3COOCH2CH3</chem>	T_{fus} - 98°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 77°C	Propriétés : densité : 0,92 ; inflammable ; faiblement miscible à l'eau ; utilisé comme éluant en CCM et dans les recristallisations.
Hexaméthylphosphorotriamide <chem>[(CH3)2N]3P=O</chem>	T_{fus} 7,2°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 233°C	Propriétés : densité : 1,0 ; inflammable ; miscible à l'eau ; toxique par inhalation ; modification des propriétés de certaines bases fortes et certains nucléophiles.
Heptane <chem>CH3(CH2)4CH3</chem>	$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$ - 90°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 98,4°C	Propriétés : densité : 0,684 ; inflammable ; non miscible à l'eau ; utilisé dans l'extraction, la recristallisation et la CCM, pour les composés organiques apolaires.
Méthanol <chem>CH3OH</chem>	T_{fus} - 98°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 65°C	Propriétés : densité : 0,79 ; inflammable ; miscible à l'eau ; son ingestion peut conduire à la cécité ; utilisé comme solvant de recristallisation.
Ether de pétrole Mélange d'alcane	T_{fus}	$T_{\text{éb}}^{760}$ 60-65°C	Propriétés : densité \approx 0,7 ; inflammable ; non miscible à l'eau ; utilisé dans les opérations de recristallisation et l'extraction des composés apolaires.
Tétrahydrofurane 	T_{fus} - 109°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 66°C	Propriétés : densité : 0,89 ; inflammable ; miscible à l'eau ; vérifier l'absence de peroxydes ; utilisé dans la synthèse des magnésiens vinyliques et aryliques.
Toluène <chem>C6H5CH3</chem>	T_{fus} - 95°C	$T_{\text{éb}}^{760}$ 110,6°C	Propriétés : densité : 0,867 ; inflammable ; non miscible à l'eau ; moins toxique que le benzène ; le toluène et l'eau forment un hétéroazéotrope qui bout à 85°C et qui contient 20% d'eau.

ANNEXE 3 : Diagrammes potentiel-pH

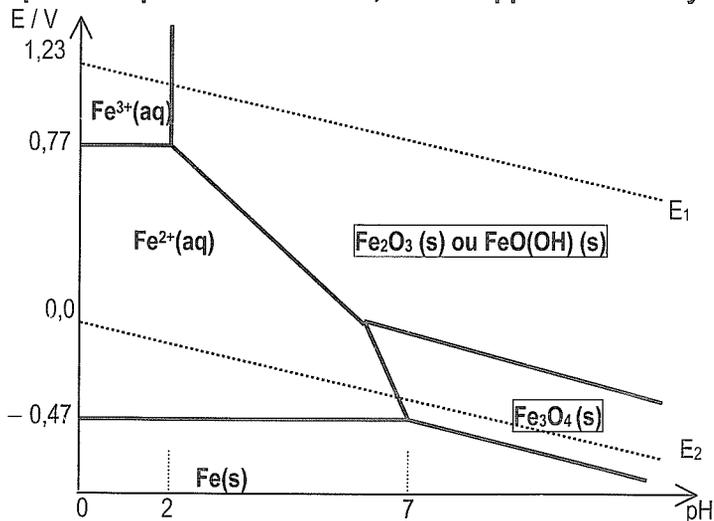
Nous présentons les diagrammes potentiel-pH des éléments rencontrés dans les manipulations ; il s'agit de diagrammes construits à l'aide de données thermodynamiques, cela signifie qu'ils permettent de prévoir les réactions d'oxydoréduction en l'absence de toutes considérations cinétiques. Les valeurs numériques approchées sont fournies pour une concentration en élément soluble égale à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Les droites relatives à l'oxydation de l'eau, couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, $E_1 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$, et à la réduction de l'eau, couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$, $E_2 = -0,06 \text{ pH}$, sont représentées en traits pointillés.

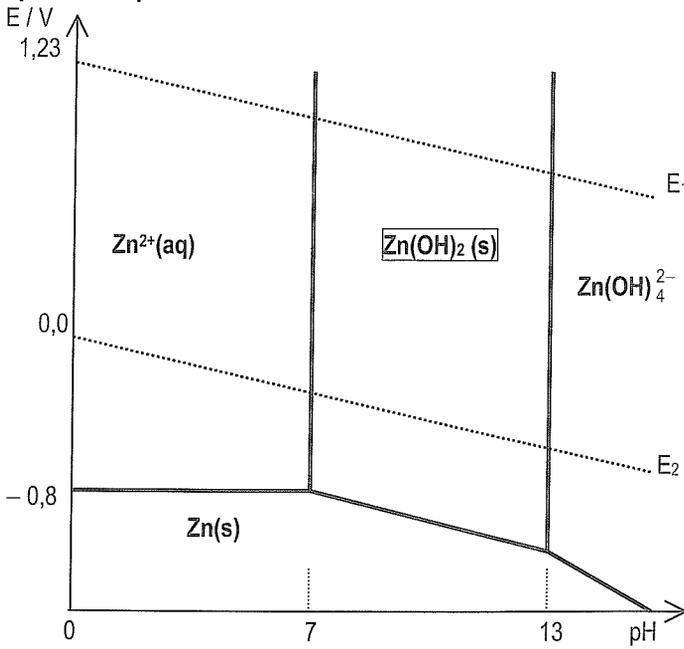
1) Diagramme potentiel-pH de l'élément fer, faisant apparaître les hydroxydes



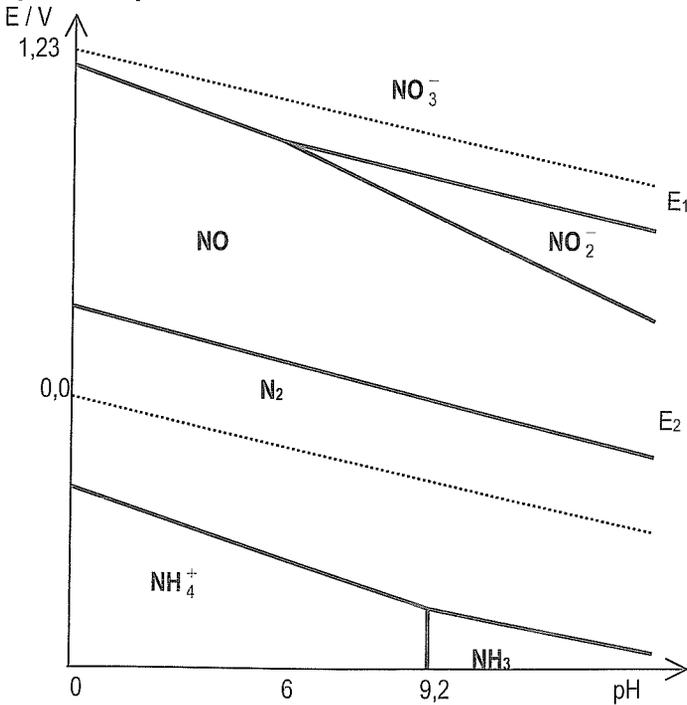
2) Diagramme potentiel-pH de l'élément fer, faisant apparaître les oxydes



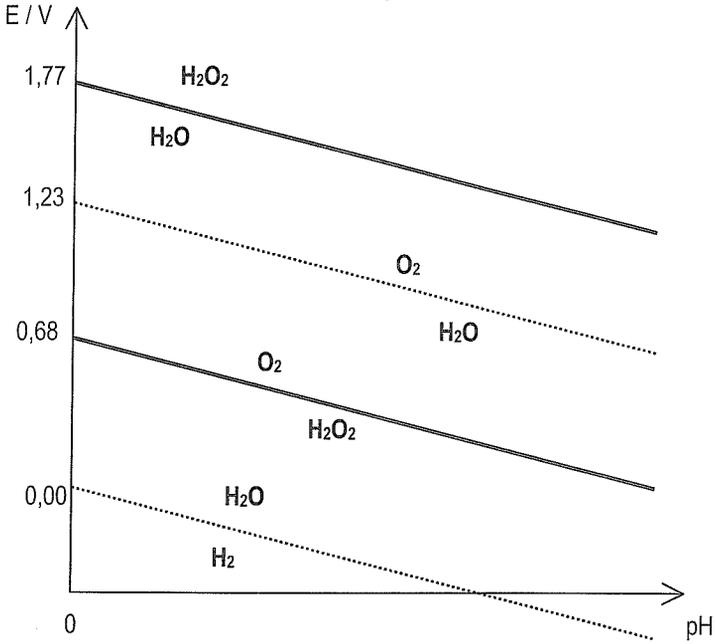
3) Diagramme potentiel-pH de l'élément zinc



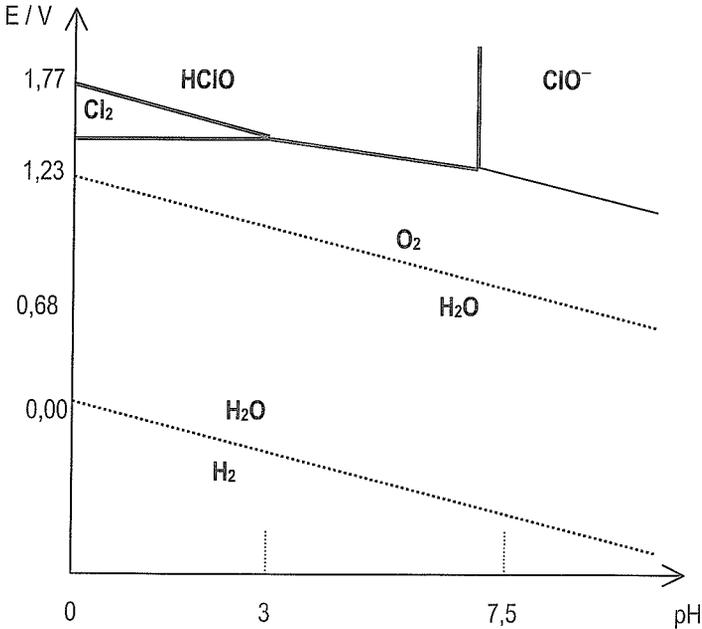
4) Diagramme potentiel-pH de l'élément azote



5) Diagramme potentiel-pH de l'élément oxygène



6) Diagramme potentiel-pH de l'élément chlore



ANNEXE 4 : Concentrations de quelques solutions commerciales

Nom	densité	Pureté Pourcentage en masse	Masse molaire g mol ⁻¹	Concentration mol L ⁻¹
Acide acétique	1,05	100	60,05	17,5
Acide chlorhydrique	1,15	30	36,46	9,5
	1,19	37	36,46	12
Acide nitrique	1,49	93	63,01	22
	1,42	69	63,01	15,5
	1,37	60	63,01	13
	1,33	52	63,01	11
Acide perchlorique	1,67	70	100,46	11,6
	1,53	60	100,46	9,1
Acide phosphorique	1,70	85	98	14,7
	1,58	75	98	12
Acide sulfurique	1,84	98	98,07	18,4
	1,83	95	98,07	17,7
Ammoniaque	0,895	28	17,03	14,7
	0,92	20	17,03	10,8
Soude	1,38	35	40	12
	1,33	30	40	10
Chlorure de fer(III)	1,45	41	126,75	5,1
	1,26	25	126,75	2,5
Peroxyde d'hydrogène	1,11	30	34,01	9,8
Formol (méthanal)	1,08	30	30,03	10,8

Exemple de calcul pour l'acide chlorhydrique à 37% :

$$C = \frac{\text{densité} \times 1000 \times \text{pureté}}{\text{Masse molaire}} = \frac{1,19 \times 1000 \times \frac{37}{100}}{36,46} = 12,07 \text{ mol L}^{-1}$$

ANNEXE 5 : Constantes d'acidité de quelques couples acide-base

La constante d'acidité est relative à l'équilibre en solution aqueuse : $A + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$.

$$K_A = \frac{[H_3O^+][B]}{[A]}, \text{ avec } pK_A = -\log K_A.$$

1) Constantes d'acidité de quelques acides en solution aqueuse à 25°C

Acide	pK _A	Acide	pK _A
<i>Acides aliphatiques</i>			
a. méthanoïque (formique)	3,75	a. adipique	pK ₁ = 1,27
a. éthanoïque (acétique)	4,76		pK ₂ = 5,28
a. propanoïque	4,88	a. fumarique	pK ₁ = 3,02
a. butanoïque	4,82		pK ₂ = 4,38
a. pentanoïque	4,84	a. maléique	pK ₁ = 1,92
a. fluoroéthanoïque	2,58		pK ₂ = 6,23
a. chloroéthanoïque	2,86	a. tartrique	pK ₁ = 3,03
a. bromoéthanoïque	2,90		pK ₂ = 4,37
a. iodoéthanoïque	3,17	a. citrique	pK ₁ = 3,13
a. lactique	3,86		pK ₂ = 4,76
a. pyruvique	2,49		pK ₃ = 6,40
a. oxalique	pK ₁ = 1,27 pK ₂ = 4,27		
a. malonique	pK ₁ = 2,85 pK ₂ = 5,70		
<i>Acides aromatiques</i>			
a. benzoïque	4,20	a. phtalique	pK ₁ = 2,95
a. phényléthanoïque	4,31		pK ₂ = 5,41
a. phénoxyéthanoïque	3,17	phénol	10,00
<i>Acides inorganiques</i>			
a. borique	9,24	a. hypochloreux	7,25
a. carbonique	pK ₁ = 6,37 pK ₂ = 10,33	a. nitreux	3,35
		a. sulfureux	pK ₁ = 1,92 pK ₂ = 7,20
a. sulfhydrique	pK ₁ = 7,00 pK ₂ = 14,00	a. phosphorique	pK ₁ = 2,2 pK ₂ = 7,2 pK ₃ = 12,3

2) Constantes d'acidité de quelques bases en solution aqueuse à 25°C

Base	pK _A	Base	pK _A
Ammoniac	9,24	Hydrazine	7,93
Méthylamine	10,64	Hydroxylamine	5,82
Ethylamine	10,63	Benzylamine	9,35
Propylamine	10,57	Aniline	4,58
Butylamine	10,62	o.Toluidine	4,39
Cyclohexylamine	10,64	m.Toluidine	4,68
Diméthylamine	10,77	p.Toluidine	5,09
Diéthylamine	10,93	2-Chloroaniline	2,62
Triméthylamine	9,80	3- Chloroaniline	3,32
Triéthylamine	10,72	4-Chloroaniline	3,81
Pipéridine	11,12	N-méthylaniline	4,85
1,2-diaminoéthane	pK ₁ = 7,50 pK ₂ = 10,09	N,N-diméthylaniline	5,15
1,10-Phénanthroline	4,86	Pyridine	5,17
1,3-diaminopropane	pK ₁ = 8,64 pK ₂ = 10,62	2-Méthylpyridine	5,97
		3-Méthylpyridine	5,68
		4-Méthylpyridine	6,02

Index

A		
Acide aminé : Dosage.....	60	- test de Fehling..... 42
Acide aminés:		Aldéhydes: test de Tollens..... 40
- séparation par chromatographie.....	181	Alliage Devarda..... 232
Acide malonique.....	111	Aluminohydru de lithium:
Acide propanedioïque:		- action sur les cétones..... 68
- décarboxylation.....	110	Amide: hydrolyse acide..... 185
Acide salicylique:		Amine:
- estérification.....	127	- alkylation..... 134
Acides aminés:		Amines aromatiques primaires:
- caractérisation.....	49	- caractérisation..... 47
- test à la inhydrine.....	49	Amines:
Acides carboxyliques:		- caractérisation..... 45
- dosage.....	51	- dosage..... 54
Alcènes:		- test de Hinsberg..... 45
- bromation.....	152	Ammoniac:
- caractérisation.....	43	- dosage acide-base..... 226
- dosage.....	63	- propriétés complexantes..... 225
- test au dibrome.....	43	- propriétés réductrices..... 223
- test de Baeyer.....	43	Anhydride éthanoïque:
Alcool allylique.....	36	- action sur un phénol..... 127
Alcool primaire ou secondaire:		- action sur une amine..... 125
- dosage.....	57	- estérification du linalol..... 72
Alcool primaire: réactivité.....	66	- synthèse du N-phényléthanamide..... 122
Alcool tertiaire: réactivité.....	64	- réaction de Diels-Alder..... 130
Alcool:		Aniline..... 108
- action de l'aluminohydru de lithium.....	68	Anneau brun de Richmond..... 228
- action du sodium métallique.....	68	Arbre de Diane..... 238
- oxydation catalytique.....	70	Azéotrope..... 23
- oxydation complète.....	70	
- réactivité du -H fonctionnel.....	68	B
- caractérisation.....	36	
- test de Lucas.....	36	37 Banc Kofler; büchi; tube de Thiele..... 28
- test de Ritter.....	36	Benzaldéhyde..... 111
Alcynes:		- dismutation..... 91
hydratation.....	178	Benzile:
Aldéhyde benzoïque: oxydation.....	81	- dismutation..... 94
Aldéhyde non énoisable:		Benzoate de méthyle: saponification..... 115
- Dismutation.....	91	Benzyle:
Aldéhydes et cétones:		- condensation..... 96
- caractérisation.....	38	- réduction..... 89
- formation d'un dérivé bisulfite.....	39	Borohydrure de sodium..... 86
- test à la 2,4-DNPH.....	38	Büchner- verre fritté..... 20
- test iodoforme.....	39	
- caractérisation.....	40	

C

Caractérisation du benzamide.....	188
cétone:	
- dismutation.....	94
- oxydation.....	83
- réduction.....	86
chlorure d'iode.....	63
chromatographie sur couche mince (CCM).....	32
cyanure de benzyle : hydrolyse.....	117
cyclohexanol : déshydratation.....	75
cyclohexanone : oxydation.....	83

- dosage d'oxydoréduction.....	247
- préparation.....	247
- propriétés oxydantes.....	249
Eau de Javel :	
- dosage.....	252
- préparation.....	250
- propriétés basiques.....	253
- propriétés oxydantes.....	251
Eau oxygénée :	
- dosage par iodométrie.....	262
- dosage par le permanganate.....	264
- dismutation.....	266
- oxydation des ions cobalt(II).....	267
- préparation.....	261
- propriétés oxydantes.....	262
Entraînement à la vapeur ;	
hydrodistillation.....	24
Ester : saponification.....	115
Estérification du linalol.....	72
Estérification du pentan-1-ol.....	69
Esters : synthèse et odeurs.....	103
Evaporateur rotatif.....	25
Expérience de la bouteille bleue.....	257
Expérience de la lampe sans flamme.....	70
Extraction de la caféine.....	192
Extraction de la pipérine.....	195
Extraction de l'anéthol.....	194
Extraction de l'éthanoate d'eugényle.....	170
Extraction de l'eugénol.....	170
Extraction du limonène.....	190
Extraction liquide-liquide.....	27

D

décarboxylation d'un diacide.....	110
déshydratation de l'acide phtalique.....	107
détermination dupoint de fusion.....	28
diacide :	
- acidité du proton en α	111
Diagramme E-pH du fer :	
- tracé.....	221
- utilisation.....	222
Dichlore :	
- préparation.....	243
- propriétés oxydantes.....	246
Dioxygène :	
- dosage par la méthode de Winkler.....	258
- préparation.....	254
- propriétés oxydantes à l'état dissous.....	257
- propriétés oxydantes à l'état gazeux.....	255
Distillation fractionnée.....	22
Distillation simple.....	22
Dosage de la glycine.....	60
Dosage de l'acide éthanoïque.....	51
Dosage de l'aspartame.....	61
Dosage de l'aspirine à froid.....	52
Dosage de l'eau dans un solvant.....	58
Dosage indirect de l'aspirine.....	53

F

E

Eau de chlore :	
- dosage acido-basique.....	248

Fer :	
- oxydation de l'état II à l'état III.....	210
- oxydation de l'état 0 à l'état II.....	206
- oxydation de l'état 0 à l'état III.....	207
- oxydation de l'état 0 à l'état VI.....	209
- oxydation en solution aqueuse.....	206
- passivation.....	208
- préparation ; transitions de phase.....	204
- réduction de l'état II à l'état 0.....	211
- réduction de l'état III à l'état II.....	216
Filtration par gravité à chaud.....	19
Filtration par gravité à froid.....	19
Filtration sous vide.....	20
Formation des ions ferrate.....	209

Formation du miroir d'argent.....	41	
Formation du miroir de cuivre.....	42	L
G		
Glycine :		
- acylation.....	183	
H		
Hydratation d'un alcyne.....	178	
Hydrodistillation du clou de girofle.....	170	
Hydrolyse acide de l'éthanamide.....	185	
Hydrolyse basique de l'éthanamide.....	186	
Hydrolyse de l'amidon.....	175	
Hydrolyse d'un ester.....	113	
Hydrolyse d'un nitrile.....	117	
Hydrolyse enzymatique de l'amidon.....	176	
I		
Ion ammonium : dosage acide-base.....	227	
Ion chlorure :		
- oxydation par les ions hypochlorite.....	244	
- oxydation par les ions permanganate.....	243	
Ion fer(II) :		
- caractères analytiques.....	212	
- dosage par les ions Ce(IV).....	213	
- dosage par les ions permanganate.....	213	
- dosage par spectrophotométrie.....	214	
- stabilisation des solutions.....	216	
Ion fer(III) :		
- caractères analytiques.....	217	
- dosage par complexométrie.....	218	
- dosage par spectrophotométrie.....	219	
Ion nitrate : dosage.....	234	
Ion nitrate : propriétés oxydantes.....	232	
Ion nitrite :		
- caractérisation.....	230	
- propriétés réductrices.....	230	
- dosage.....	231	
Ion zinc(II) :		
- caractères analytiques.....	240	
- dosage acido-basique.....	241	
- dosage complexométrique.....	241	
- électrolyse.....	235	
Loi de Beer-Lambert.....	34	
M		
Mécanisme réactionnel :		
- addition nucléophile d'un O.M.....	165	
- coupure oxydante d'une cétone.....	85	
- dismutation des aldéhydes non		
énolisables.....	93	
- polycondensation cationique.....	102	
- réaction de Diels-Alder.....	131	
- saponification d'un ester.....	116	
- synthèse des amides.....	124	
- aldolisation croisée.....	100	
- estérification.....	74	
- hydratation d'un alcyne.....	180	
- hydrolyse acide de l'éthanamide.....	185	
- hydrolyse basique de l'éthanamide.....	186	
- hydrolyse d'un ester.....	114	
- hydrolyse d'un nitrile.....	118	
- addition nucléophile.....	88	
- substitution électrophile.....	138	
- substitution SN1.....	65	
- substitution SN2.....	67	
- élimination E1.....	76	
- de la réaction de Knoevenagel.....	112	
Méthanal.....	42	
Méthode de Karl-Fischer.....	58	
Monoxyde d'azote : oxydation.....	228	
Monoxyde d'azote : préparation.....	228	
Monoxyde d'azote :		
- propriétés complexantes.....	228	
Montage à reflux.....	17	
Montage d'agitation mécanique.....	16	
Montage de distillation fractionnée.....	25	
Montage de l'évaporateur rotatif.....	26	
N		
Nitration des composés aromatiques.....	138	
Nucléophilie des ions phénate.....	119	

O

Odeurs de quelques esters.....	103
Organomagnésien : dosage.....	59
Orthophénanthroline :	
- dosage des organomagnésiens.....	59
- réaction avec les ions fer(II).....	212

P

Polypeptides : caractérisation.....	50
Polypeptides : test au biuret.....	50
Préparation du D-fructose et du D-glucose..	172
Préparation d'un organozincique.....	166
Principe de la réfractométrie.....	33
Procédé Deacon.....	244
Propanone : dosage.....	56

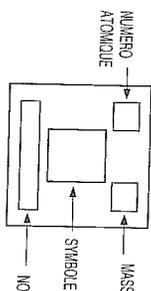
R

Réactif de Griess.....	230
Réactif de Nessler.....	225
Réactif de Wijs.....	63
Réaction :	
- d'acylation de Friedel et Craft.....	143
- d'acylation du cycle d'un phénol.....	140
- d'acylation d'un acide aminé.....	183
- d'aldolisation croisée.....	96
- de condensation aldolique.....	98
- de diazotation.....	47
- de Diels-Alder.....	129
- de Knoevenagel.....	111
- de polycondensation.....	121
- de polymérisation cationique.....	137
- de saponification.....	162
- de SN1.....	64
- de SN2.....	66
- d'Eschweiler-Clarke.....	134
- d'estérification.....	104
- d'estérification d'un aminoacide.....	158
- d'hydrolyse du saccharose.....	172
- d'un organomagnésien sur un ester.....	164
- de polymérisation par polyaddition.....	154
- haloforme.....	56
Recristallisation.....	17
Résine urée-formol.....	101

S

Séchage.....	20
Sels de Meisenheimer.....	149
Séparation d'acides aminés.....	181
Solubilité de l'eau.....	168
Spectroscopie dans l'UV.....	34
Spectroscopie IR :	
- appareillage ; échantillon.....	31
- principe.....	30
Sublimation.....	21
Substitution nucléophile :	
- sur un cycle aromatique.....	149
Suivi cinétique d'une réaction.....	173
Symboles de danger des produits.....	12
Synthèse de :	
- la 3-hydroxy-3-méthylbutan-2-one.....	178
- la 4-méthylacétophénone.....	143
- la phénacétine.....	136
- la tétraphénylcyclopentadiénone.....	96
- l'acétanilide.....	122
- l'acide adipique.....	83
- l'acide benzoïque.....	81
- l'acide benzoïque.....	113
- l'acide benzylique.....	95
- l'acide cinnamique.....	111
- l'acide éthanoïque.....	110
- l'acide hippurique.....	183
- l'acide phénoxyacétique.....	147
- l'acide phényléthanoïque.....	117
- l'alcool benzylique.....	91
- l'anhydride phtalique.....	107
- l'aspirine.....	127
- l'éthanoate de linalyle.....	72
- l'éthanoate de pentyle.....	69
- l'éthanoate d'isopentyle.....	104
- l'hélianthine.....	47
- l'hydrazone de la cyclohexanone.....	77
- l'iodure de butyle.....	146
- l'oléate de sodium.....	161
- l'oxime de la cyclohexanone.....	79
- sels d'ammonium.....	132
- du 1,2-dibromoéthylbenzène.....	152
- du 1,2-diphényléthane-1,2-diol.....	89
- du 1-bromobutane.....	66
- du 1-chloro-1-méthylcyclohexane.....	64
- du 1-phénylbut-3-èn-1-ol.....	167
- du 2,4 dinitrophénylphényléther.....	150

- la N,N-diméthylbenzylamine.....	135		
- la phénolphtaléine.....	140	T	
- du 2,6-dibenzylidèneglycylhexanone.....	99		
- du 2-naphtylbenzoate.....	119	Température de fusion :	
- du 3-nitrobenzoate de méthyle.....	138	- de sels d'ammonium.....	133
- du benzamide.....	187	- des N-phénylcarboxamides.....	109
- du bromure de phénylmagnésium.....	163	Transition de phases du fer.....	205
- du carbamate d'ammonium.....	227		
- du chlorhydrate de phénylalanate d'éthyle.....	158	U	
- du chlorure d'éthanyle.....	108	Utilisation d'agents desséchants.....	169
- du cyclohexanol.....	88	Utilisation du polarimètre.....	172
- du cyclohexène.....	75		
- du dibenzylidène acétone.....	99		
- du nylon 6,6.....	137	Z	
- du p.bromoacétanilide.....	141	Zinc hydroxyde : caractère amphotère.....	240
- du paracétamol.....	125	Zinc oxyde : réduction par le carbone.....	236
- du polystyrène.....	154	Zinc : action sur les espèces en solution.....	238
- d'un amide.....	108	Zinc : propriétés réductrices.....	237
- d'un éther aromatique.....	147	Zinc : préparation.....	235
- d'un quadricycle.....	129		
- d'un savon.....	161		



Groupe		PERIODE																		Groupe																												
1																				18																												
1.0																				4.0																												
1	H	2																	2	He																												
3	Hydrogène	4																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																		
6.9		9.0																	10.8	12.0	14.0	14.0	16.0	16.0	19.0	20.2																						
Li	Li	Be																	Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Neon																								
2	Li	Be																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																		
23.0		24.3																	27.0	28.1	31.0	32.1	35.5	40.0																								
Na	Na	Mg																	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore																									
Sodium	Sodium	Magnésium																	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome																									
3	Na	Mg																	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																		
39.1		40.1																	69.7	72.6	74.9	78.9	79.9	83.8																								
K	K	Ca																	Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc																		
4	K	Ca																	50.9	52.0	54.9	55.8	58.9	58.7	59.7	63.5	65.4																					
Potassium	Potassium	Calcium																	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc																				
37	Rb	Sr																	41	V	42	Cr	43	Mn	44	Fe	45	Co	46	Ni	47	Cu	48	Zn														
85.5		87.6																	92.9	95.9	98.9	101.1	102.9	106.4	107.9	107.9	112.4																					
Rb	Rb	Sr																	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon														
55	Cs	Ba																	88.9	91.2	92.9	95.9	98.9	101.1	102.9	106.4	107.9	112.4																				
Césium	Césium	Baryum																	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon													
132.9		137.3																	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
132.9		137.3																	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6																						
Cs	Cs	Ba																	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn														
87	Fr	Ra																	104	Unq	105	Ump	106	Uuh	107	Uus	108	Uno	109	Uue																		
(223)		226.0																	227.0	Unq	Uup	Uuh	Uus	Uno	Uue																							
Francium	Francium	Radium																	Actinium	Unq	Uup	Uuh	Uus	Uno	Uue																							

LANTHANIDES

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
140.1		140.9		144.2		(145)		150.3		151.9		157.2		168.9		167.2		168.9		167.2		168.9		170	175.0	174.9	
Cérium	Praséodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutétium														

ACTINIDES

90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
232.0		231.0		238.0		237.0		(244)		(243)		(247)		(247)		(251)		(252)		(257)		(258)		(259)		(260)	
Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Ameéricium	Curium	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lavencium														