

Travaux pratiques

Chimie organique - Première série

Fig. 1.

Inventor.
WILHELM JUFFA
By.
Richard & Lesier
Attorneys.

Objectifs

Les séances de travaux pratiques de la chimie organique de la première série ont pour objectif principal de **consolider des gestes expérimentaux** et ainsi que la **maîtrise des techniques de caractérisation**, que vous aurez à mettre en œuvre dans le cadre de l'épreuve de montage de chimie pour l'agrégation externe ou de l'épreuve de leçon de chimie pour l'agrégation externe spéciale. Le formalisme de l'épreuve de montage de l'agrégation externe – qu'il conviendra de reproduire dans un format analogue pour l'épreuve de leçon de chimie de l'agrégation externe spéciale – vous sera progressivement introduit à partir de mises en situation concrètes au cours des mini-montages.

Organisation des séances

Les travaux pratiques de chimie organique de la première séance sont organisés autour de trois séances distinctes, associées à des manipulations spécifiques dont la durée de mise en œuvre est adaptée à une préparation de montage en quatre heures. Les séances en question sont longues et intenses, puisqu'entrecoupées, en dehors des manipulations en tant que telles, par des mini-montages et des points de rappel réguliers sur les principes des différentes techniques de caractérisation et sur les aspects théoriques propres à chaque manipulation. Aussi, il vous est vivement conseillé de préparer en amont la séance à venir, conformément à la rotation des binômes détaillée ci-après.

		Séance 1	Séance 2	Séance 3
Mercredi 9 septembre	8 h à 18 h	Bin. 1 & 2	Bin. 3 & 4	Bin. 5 & 6
Mercredi 16 septembre	8 h à 17 h	Bin. 5 & 6	Bin. 1 & 2	Bin. 3 & 4
Mercredi 30 septembre	8 h à 17 h	Bin. 3 & 4	Bin. 5 & 6	Bin. 1 & 2

Aucun compte-rendu ne vous sera demandé à l'issue des séances. Cependant, il vous est fortement recommandé de prendre des notes et d'en rédiger un en intégrant notamment les réponses aux questions posées dans l'énoncé.

Recommandations générales

Sécurité. La sécurité au laboratoire est un point central lors de toute manipulation, qui plus est lorsqu'on aspire à devenir enseignant, c'est pourquoi il vous est demandé de porter une attention particulière aux points suivants :

- Toute personne pénétrant dans le laboratoire doit porter **une blouse et des lunettes de sécurité**. Le port des lentilles de contact est interdit.
- Les **chaussures** doivent être **fermées** et les **jambes couvertes**. Le port de shorts ou de jupes courtes, qui exposent les jambes aux projections éventuelles, n'est pas admis.
- Pour chaque composé chimique, les mentions de danger (H) et les conseils de prudence (P) ont été spécifiés. Il est vivement conseillé de relever leur signification pour adapter les conditions de manipulation.
- Les produits et les solvants nocifs doivent être manipulés **avec des gants** au sein d'une **sorbonne ventilée**.
- En cas de brûlure par un acide ou une base ou de contact avec un composé nocif, il convient de se rendre immédiatement sous le robinet ou la douche afin de **laver à grandes eaux** et de **prévenir l'enseignant** en même temps.

Protocoles expérimentaux. Les protocoles expérimentaux détaillés correspondent aux modes opératoires de la littérature, qui ne sont pas toujours adaptés : quantités de matière introduites, verreries utilisées, etc. Il est donc nécessaire de les adapter en fonction des méthodes de purification et d'analyses choisies. À titre illustratif, il convient de prévoir environ 10 g de liquide pour une distillation, 5 g de solide pour une recristallisation et moins d'un gramme de produit pour une méthode analytique (chromatographie sur couche mince, chromatographie en phase gazeuse, spectre ^1H en résonance magnétique nucléaire, spectre infrarouge, ...)

Risque chimique

Afin d'harmoniser la classification, l'étiquetage et l'emballage des produits chimiques, une nouvelle réglementation européenne a été mise en place entre le 1^{er} décembre 2010 et le 1^{er} juin 2015. Elle comprend, entre autres, le nom du produit, des pictogrammes de danger, des mentions de dangers (phrases H pour *Hazard statements*) et des conseils de prudence (phrases P pour *Precautionary statements*).

Pictogrammes de danger



SGH01 Substance ou mélange susceptible d'exploser.

SGH02 Substance ou mélange susceptible de s'enflammer.

SGH03 Substance ou mélange sous forme de gaz, liquide ou solide capable de provoquer ou favoriser un incendie.

SGH04 Gaz sous pression.

SGH05 Substance ou mélange corrosif susceptible d'attaquer ou de détruire les tissus ou organes vivants tels que la peau ou les yeux, et les métaux lors d'un contact.

SGH06 Substance ou mélange responsable d'effets de toxicité aiguë après administration par voie orale, cutanée ou par inhalation.

SGH07 Substance ou mélange qui par voie orale, cutanée ou par inhalation peut provoquer des effets nocifs, une irritation pour la peau, les yeux ou les voies respiratoires, une sensibilisation cutanée. Substance ou mélange qui après une exposition unique peut entraîner des effets altérant le fonctionnement de certains organes

cibles. Substance ou mélange pouvant présenter des effets narcotiques.

SGH08 Substance qui entraîne une hypersensibilité respiratoire par inhalation. Substance capable d'induire dans les cellules germinales chez l'homme des mutations (mutagène). Substance ou mélange qui induit des cancers (cancérogène). Substance ou mélange susceptible de présenter des effets néfastes pour la reproduction chez l'homme (toxique pour la reproduction). Substance ou mélange qui après une exposition unique ou répétée peut entraîner des effets altérant le fonctionnement de certains organes cibles, ces effets étant réversibles ou non, immédiats ou retardés. Substance ou mélange pouvant entraîner des graves effets aigus suite à l'entrée dans la trachée ou les voies respiratoires inférieures.

SGH09 Substance ou mélange présentant une toxicité aiguë ou chronique pour les organismes aquatiques.

Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)

Liste de mentions de danger

Mentions de danger relatives aux dangers physiques

H200 Explosif instable.

H201 Explosif; danger d'explosion en masse.

H202 Explosif; danger sérieux de projection.

H203 Explosif; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection.

H204 Danger d'incendie ou de projection.

H205 Danger d'explosion en masse en cas d'incendie.

H220 Gaz extrêmement inflammable.

H221 Gaz inflammable.

H222 Aérosol extrêmement inflammable.

H223 Aérosol inflammable.

H224 Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.

H225 Liquide et vapeurs très inflammables.

H226 Liquide et vapeurs inflammables.

H228 Matière solide inflammable.

H240 Peut exploser sous l'effet de la chaleur.

H241 Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur.

H242 Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur.

H250 S'enflamme spontanément au contact de l'air.

H251 Matière auto-échauffante; peut s'enflammer.

H252 Matière auto-échauffante en grandes quantités; peut s'enflammer.

H260 Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables

qui peuvent s'enflammer spontanément.

- H261** Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables.
- H270** Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant.
- H271** Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant.
- H272** Peut aggraver un incendie ; comburant.
- H280** Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l'effet de la chaleur.
- H281** Contient un gaz réfrigéré ; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.
- H290** Peut être corrosif pour les métaux.

Mentions de danger relatives aux dangers pour la santé

- H300** Mortel en cas d'ingestion.
- H301** Toxique en cas d'ingestion.
- H302** Nocif en cas d'ingestion.
- H304** Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
- H310** Mortel par contact cutané.
- H311** Toxique par contact cutané.
- H312** Nocif par contact cutané.
- H314** Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.
- H315** Provoque une irritation cutanée.
- H317** Peut provoquer une allergie cutanée.
- H318** Provoque des lésions oculaires graves.
- H319** Provoque une sévère irritation des yeux.
- H330** Mortel par inhalation.
- H331** Toxique par inhalation.
- H332** Nocif par inhalation.
- H334** Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
- H335** Peut irriter les voies respiratoires.
- H336** Peut provoquer somnolence ou vertiges.
- H340** Peut induire des anomalies génétiques <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.
- H341** Susceptible d'induire des anomalies génétiques <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.
- H350** Peut provoquer le cancer <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

Informations additionnelles

Propriétés physiques

- EUH 001** Explosif à l'état sec.
- EUH 006** Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.
- EUH 014** Réagit violemment au contact de l'eau.
- EUH 018** Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.
- EUH 019** Peut former des peroxydes explosifs.
- EUH 044** Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.

Propriétés sanitaires

H351 Susceptible de provoquer le cancer <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H360 Peut nuire à la fertilité ou au fœtus <indiquer l'effet spécifique s'il est connu> <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H361 Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus <indiquer l'effet s'il est connu> <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H362 Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.

H370 Risque avéré d'effets graves pour les organes <ou indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H371 Risque présumé d'effets graves pour les organes <ou indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H372 Risque avéré d'effets graves pour les organes <indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

H373 Risque présumé d'effets graves pour les organes <ou indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus> à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée <indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger>.

Mentions de danger relatives aux dangers pour l'environnement

H400 Très toxique pour les organismes aquatiques.

H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

H411 Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

H412 Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

H413 Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.

EUH 029 Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.

EUH 031 Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.

EUH 032 Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.

EUH 066 L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

EUH 070 Toxique par contact oculaire.

EUH 071 Corrosif pour les voies respiratoires.

Propriétés environnementales

EUH 059 Dangereux pour la couche d'ozone.

Éléments additionnels sur les étiquettes/informations sur certaines substances et préparations

EUH 201 Contient du plomb. Ne pas utiliser sur les objets susceptibles d'être mâchés ou sucés par des enfants.

EUH 201A Attention ! Contient du plomb.

EUH 202 Cyanoacrylate. Danger. Colle à la peau et aux yeux en quelques secondes. À conserver hors de portée des enfants.

EUH 203 Contient du chrome (VI). Peut produire une réaction allergique.

EUH 204 Contient des isocyanates. Peut produire une réaction allergique.

EUH 205 Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique.

EUH 206 Attention ! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits. Peut libérer des gaz dangereux (chlore).

EUH 207 Attention ! Contient du cadmium. Des fumées dangereuses se développent pendant l'utilisation. Voir les informations fournies par le fabricant. Respectez les consignes de sécurité.

EUH 208 Contient . Peut produire une réaction allergique.

EUH 209 Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation.

EUH 209A Peut devenir inflammable en cours d'utilisation.

EUH 210 Fiche de données de sécurité disponible sur demande.

EUH 401 Respectez les instructions d'utilisation pour éviter les risques pour la santé humaine et l'environnement

Listes des conseils de prudence

Conseils de prudence généraux

P101 En cas de consultation d'un médecin, garder à disposition le récipient ou l'étiquette.

P102 Tenir hors de portée des enfants.

P103 Lire l'étiquette avant utilisation.

Conseils de prudence - Prévention

P201 Se procurer les instructions avant utilisation.

P202 Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité.

P210 Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes. — Ne pas fumer.

P211 Ne pas vaporiser sur une flamme nue ou sur toute autre source d'ignition.

P220 Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

P221 Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles. . .

P222 Ne pas laisser au contact de l'air.

P223 Éviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée.

P230 Maintenir humidifié avec. . .

P231 Manipuler sous gaz inerte.

P232 Protéger de l'humidité.

P233 Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

P234 Conserver uniquement dans le récipient d'origine.

P235 Tenir au frais.

P240 Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

P241 Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../antidéflagrant.

P242 Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.

P243 Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.

P244 S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction.

P250 Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements.

P251 Récipient sous pression : ne pas perforer, ni brûler, même après usage.

P260 Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P261 Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P262 Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements.

P263 Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement.

P264 Se laver . . . soigneusement après manipulation.

P270 Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit.

P271 Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.

P272 Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail.

P273 Éviter le rejet dans l'environnement.

P280 Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

P281 Utiliser l'équipement de protection individuel requis.

P282 Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection du visage/des yeux.

P283 Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.

P284 Porter un équipement de protection respiratoire.

P285 Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.

P231 + P232 Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité.

P235 + P410 Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire.

Conseils de prudence - Intervention

P301 EN CAS D'INGESTION :

P302 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU :

P303 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) :

P304 EN CAS D'INHALATION :

P305 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX :

P306 EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS :

P307 EN CAS d'exposition :

P308 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée :

P309 EN CAS d'exposition ou d'un malaise :

P310 Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P311 Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P312 Appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise.

P313 Consulter un médecin.

P314 Consulter un médecin en cas de malaise.

P315 Consulter immédiatement un médecin.

P320 Un traitement spécifique est urgent (voir ... sur cette étiquette).

P321 Traitement spécifique (voir ... sur cette étiquette).

P322 Mesures spécifiques (voir ... sur cette étiquette).

P330 Rincer la bouche.

P331 NE PAS faire vomir.

P332 En cas d'irritation cutanée :

P333 En cas d'irritation ou d'éruption cutanée :

P334 Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.

P335 Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau.

P336 Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones touchées.

P337 Si l'irritation oculaire persiste :

P338 Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P340 Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

P341 S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

P342 En cas de symptômes respiratoires :

P350 Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon.

P351 Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.

P352 Laver abondamment à l'eau et au savon.

P353 Rincer la peau à l'eau/se doucher.

P360 Rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever.

P361 Enlever immédiatement les vêtements contaminés.

P362 Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation.

P363 Laver les vêtements contaminés avant réutilisation.

P370 En cas d'incendie :

P371 En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités : **P372** Risque d'explosion en cas d'incendie.

P373 NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs.

P374 Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales.

P375 Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P376 Obturer la fuite si cela peut se faire sans danger.

P377 Fuite de gaz enflammé :
Ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger.

P378 Utiliser ... pour l'extinction.

P380 Évacuer la zone.

P381 Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger.

P390 Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants.

P391 Recueillir le produit répandu.

P301 + P310 EN CAS D'INGESTION : appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P301 + P312 EN CAS D'INGESTION : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin en cas de malaise.

P301 + P330 + P331 EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir.

P302 + P334 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.

P302 + P350 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon.

P302 + P352 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : laver abondamment à l'eau et au savon.

P303 + P361 + P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se doucher.

P304 + P340 EN CAS D'INHALATION : transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

P304 + P341 EN CAS D'INHALATION : s'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

P305 + P351 + P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P306 + P360 EN CAS DE CONTACT AVEC LES VÊTEMENTS : rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau les vêtements contaminés et la peau avant de les enlever.

P307 + P311 EN CAS d'exposition : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P308 + P313 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin.

P309 + P311 EN CAS d'exposition ou de malaise : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P332 + P313 En cas d'irritation cutanée : consulter un médecin.

P333 + P313 En cas d'irritation ou d'éruption cutanée : consulter un médecin.

P335 + P334 Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau. Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide.

P337 + P313 Si l'irritation oculaire persiste : consulter un médecin.

P342 + P311 En cas de symptômes respiratoires : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P370 + P376 En cas d'incendie : obturer la fuite si cela peut se faire sans danger.

P370 + P378 En cas d'incendie : utiliser ... pour l'extinction.

P370 + P380 En cas d'incendie : évacuer la zone.

P370 + P380 + P375 En cas d'incendie : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

P371 + P380 + P375 En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités : évacuer la zone. Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion.

Conseils de prudence - Stockage

P401 Stocker ...

P402 Stocker dans un endroit sec.

P403 Stocker dans un endroit bien ventilé.

P404 Stocker dans un récipient fermé.

P405 Garder sous clef.

P406 Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en ... avec doublure intérieure résistant à la corrosion.

P407 Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes.

P410 Protéger du rayonnement solaire.

P411 Stocker à une température ne dépassant pas ... °C/... °F.

P412 Ne pas exposer à une température supérieure à 50 °C/122 °F.

P413 Stocker les quantités en vrac de plus de ... kg/... lb à une température ne dépassant pas ... °C/... °F.

P420 Stocker à l'écart des autres matières.

P422 Stocker le contenu sous ...

P402 + P404 Stocker dans un endroit sec. Stocker dans un récipient fermé.

P403 + P233 Stocker dans un endroit bien ventilé. Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

P403 + P235 Stocker dans un endroit bien ventilé. Tenir au frais.

P410 + P403 Protéger du rayonnement solaire. Stocker dans un endroit bien ventilé.

P410 + P412 Protéger du rayonnement solaire. Ne pas exposer à une température supérieure à 50 °C/ 122 °F.

P411 + P235 Stocker à une température ne dépassant pas ... °C/... °F. Tenir au frais.

Conseils de prudence - Élimination

P501 Éliminer le contenu/récipient dans ...

Conseils bibliographiques

Certains ouvrages deviendront des références pour la préparation de l'épreuve de montage (ou pour la partie expérimentale de la leçon de chimie de l'agrégation spéciale). Vous trouverez ci-après une liste non exhaustive, que vous pourrez compléter à l'issue de l'exploration de la bibliothèque des agrégatifs, d'ouvrages relatifs aux manipulations de chimie organique et aux techniques expérimentales qui leur sont associées.

Techniques expérimentales

- A.-S. Bernard, S. Clède, M. Emond, H. Monin-Soyer, J. Quérard, **Techniques expérimentales en chimie**, Dunod, 2018.

Techniques expérimentales en chimie propose une description rigoureuse des gestes expérimentaux à mettre en œuvre, en lien avec les principes théoriques, dans le cadre des principales techniques de chimie générale et organique. Une approche succincte et efficace du traitement des incertitudes y est proposée.

- J. Piard, **Chimie générale expérimentale**, De Boeck, 2018.

Chimie générale expérimentale décrit en profondeur les fondements théoriques des techniques expérimentales de chimie générale avec des rappels conceptuels. Un développement conséquent du traitement des incertitudes est intégré à l'ouvrage.

- E. Beauvineau, J.-L. Dormieux, C. Honnorat, E. Ramel, **Chimie - Techniques expérimentales**, Vuibert, 2019.

Chimie - Techniques expérimentales offre une description analogue à l'ouvrage **Techniques expérimentales en chimie** avec un retour aux principes fondamentaux moins récurrents.

- F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, A. Martel, **Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales**, Dunod, 2016.

Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales est l'ouvrage de référence quant aux principes fondamentaux et aux mises en œuvre expérimentales relatives aux techniques d'analyse (chromatographie en phase gaz, spectroscopies infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, ...).

Chimie organique expérimentale

- R. Grüber, E. Martinand-Lurin, **40 expériences illustrées de chimie générale et organique**, De Boeck, 2012.
- J. Drouin, C. Versaud, **Manipulations commentées de chimie organique**, Librairie du Cèdre, 1999.
- F. Porteu-de Buchère, **L'épreuve orale de chimie**, Dunod, 2017.
- M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, **Chimie organique expérimentale**, Hermann, 2002.
- A. Fuxa, T. Pelletier, C. Policar, **Synthèse organique - Une approche expérimentale**, Masson, 1996.
- F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard, **Florilège de chimie pratique**, Hermann, 1998.
- M. Terrien, J. Fournier, **Chimie du petit déjeuner**, IUFM des Pays de la Loire, 1998.

SÉANCE 1

Manipulation A - Autour des pigments d'épinard

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Chromatographie sur colonne de silice

Caractérisations. Chromatographie sur couche mince (CCM). Spectroscopie UV-visible.

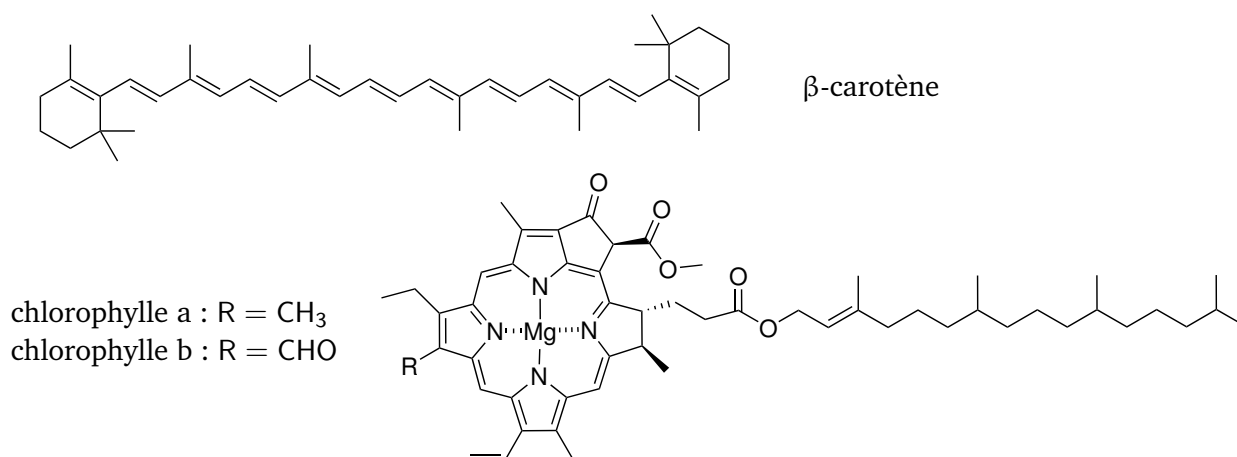
Durée. 2 heures

Références bibliographiques.

- M. Terrien, J.Fournier, **Chimie du petit déjeuner**, *IUFM des Pays de la Loire*, 1998, page 271.
- F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard, **Florilège de chimie pratique**, *Hermann*, 1998, page 159.

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- MC 3. Séparations (extraction, distillations, recristallisation, chromatographies, ...)
- MC 5. Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)



Données sur les composés chimiques.

Composés	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Phrases H
acétate d'éthyle	88,11	-83,5	77,1	H225, H319, H336, EUH066
éther de pétrole	—	-40	40 – 60	H225, H304, H315, H336, H411, EUH066

Mode opératoire.

À l'aide d'un mortier et d'un pilon, broyer environ 10 g d'épinards en branches auxquels ont été ajoutés 12 mL d'éthanol à 95 % jusqu'à ce que le mélange ne soit plus collant. Essorer la pâte au travers d'un entonnoir muni de laine de verre dans un bécher de 50 mL. Essorer la laine de verre et la conserver avec la pulpe. Jeter l'éthanol extrait. Ajouter 10 mL de dichlorométhane à la pulpe déshydratée et agiter pendant 2 minutes. Filtrer sur un entonnoir muni d'un morceau de laine de verre et recueillir le liquide dans un ballon rodé préalablement taré. Réaliser une chromatographie sur couche avec un mélange d'éluant éther de pétrole-acétate d'éthyle (70 – 30) et une autre chromatographie sur couche mince avec comme éluant uniquement de l'éther de pétrole. Évaporer le dichlorométhane à l'évaporateur rotatif **sans chauffer**. Noter la masse de brut obtenu pour la chromatographie.

Dresser une colonne de chromatographie : au fond de la colonne, placer un morceau de laine de verre puis environ 3 mm de sable de Fontainebleau, puis garnir la colonne avec 15 g d'alumine mélangée à 20 mL d'éther de pétrole. Une fois la colonne tassée, ajouter 3 mm de sable. *Additionner 20 gouttes d'éther de pétrole au brut évaporé et réaliser le dépôt sur l'alumine. Assécher la surface de la colonne. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter quelques millilitres d'éther de pétrole pour rincer les parois de la colonne, assécher la surface de la colonne. Éluer avec de l'éther de pétrole jusqu'à ce que l'anneau jaune ait été recueilli, par fractions de 5 mL, dans des piluliers. Réunir les fractions jaunes dans un ballon rodé préalablement taré et de taille adaptée au nombre de fractions d'élution à évaporer. Évaporer à l'évaporateur rotatif **sans chauffer**. Préparer 250 mL d'éluant de composition donnée : 70 % d'éther de pétrole - 30 % d'acétate d'éthyle. Éluer la colonne avec ce mélange pour récolter l'anneau d'élution vert, par fraction de 5 mL dans des piluliers marrons. Réunir les fractions vertes dans un ballon rodé préalablement taré et de taille adaptée au nombre de fractions d'élution à évaporer. Évaporer à l'évaporateur rotatif **sans chauffer**.*

Résultats.

- Masse de produit brut, m_{brut} ;
- Masse obtenue du premier pigment, $m_{\text{pigment},1}$;
- Masse obtenue du second pigment, $m_{\text{pigment},2}$.

Caractérisations.

- Acquérir le spectre UV-visible entre 350 et 700 nm du produit brut ;
- Acquérir les spectres UV-visible des deux pigments obtenus entre 350 nm et 700 nm ;
- Réaliser une chromatographie sur couche mince des pigments dans différentes conditions d'élution.

Questions.

Extraction des pigments.

1. Quel est l'utilité de la première extraction à l'éthanol ?
2. Pourquoi utilise-t-on le dichlorométhane comme solvant d'extraction des deux pigments ?
3. Pourquoi ne faut-il pas chauffer lors de l'évaporation du solvant ?

Chromatographies sur couche mince et sur colonne.

4. Rappeler le principe de la chromatographie d'adsorption.
5. Quelles sont les deux principaux types de phases stationnaires utilisées en chromatographie d'adsorption ?
6. Quelles différences existe-t-il entre ces deux phases stationnaires ?
7. Déterminer les rapports frontaux R_f pour chaque éluant et chaque produit.
8. Quel lien existe-t-il entre chromatographie sur couche mince et chromatographie sur colonne ?
9. Quel pigment est obtenu en premier ? Justifier.

Spectroscopie UV-visible.

10. D'après la couleur des deux pigments, prévoir en justifiant à quelle longueur d'onde se situera leur maximum d'absorption. Comparer avec les spectres UV-visible obtenus.
11. Quel(s) type(s) de transitions est (sont) mis en jeu dans le cas de ces pigments ?

SÉANCE 1

Manipulation B - Réaction de HORNER-WADSWORTH-EMMONS

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Filtration sur BÜCHNER

Caractérisations. Chromatographie sur couche mince (CCM). Spectroscopie infrarouge. Point de fusion.

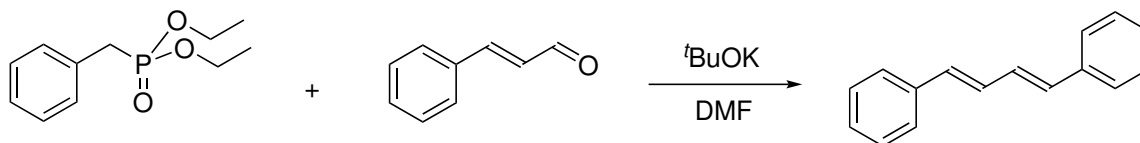
Durée. 1 heure 30

Références bibliographiques.

- M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, **Chimie organique expérimentale**, Hermann, 2002, page 375.

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- MC 1. Synthèses en chimie moléculaire (incluant les manipulations sous vide et gaz inerte, aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénocarbonés, ...)
- MC 2. Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)
- MC 3. Séparations (extraction, distillations, recristallisation, chromatographies, ...)
- MC 5. Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)



Données sur les composés chimiques.

Composés	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	d	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Phrases H & P
benzylphosphonate de diéthyle	228,23	1,095	–	106 – 108	P262
cinnamaldéhyde	132,16	1,05	–7,5	250	H315, H317 H319, H335
<i>tert</i> -butanoate de potassium	112,21	–	240		H251, H314, H335, EUH014, P280, P301/330/331, P305/351/338, P308/310
DMF	73,09	0,945	–61	153	H226/312, H332/319/360D, P201/210/261/280/308, P313/370, P378

Mode opératoire.

Dans un erlenmeyer de 50 mL contenant 1,8 g de *tert*-butanoate de potassium dans 15 mL de DMF, ajouter 3 mL de benzylphosphonate de diéthyle. Refroidir l'erlenmeyer dans un bain de glace et ajouter sous agitation 1,8 mL de cinnamaldéhyde. Après 10 minutes environ, le mélange n'évolue plus. Laisser alors le milieu revenir à température ambiante (10 minutes) puis ajouter 10 mL d'eau distillée et 10 mL de méthanol. Récupérer le solide insoluble par filtration sur fritté. Le laver tout d'abord avec de l'eau et ensuite avec un peu de méthanol froid. Peser le produit obtenu.

Résultats.

- Masse de produit brut de réaction, m_{brut} (environ 3 g) ;
- Rendement, η (supérieur à 90 %) ;
- Température de fusion, T_{fus} ($T_{\text{fus,tab}} = 153 \text{ }^\circ\text{C}$).

Purification. Le produit peut être recristallisé dans le méthylcyclohexane (10 mL/g) ou dans un mélange toluène-méthanol (30/70).

Caractérisations.

- Réaliser une chromatographie sur couche mince en choisissant un éluant adapté ;
- Acquérir le spectre infrarouge des réactifs et du produit et conclure ;
- Acquérir le spectre UV-visible du produit final ;
- Mesurer le point de fusion du produit final.

Questions.

Réaction de Hörner-Wadsworth-Emmons.

1. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction de Hörner-Wadsworth-Emmons.
2. Expliquer l'origine de la stéréosélectivité.
3. Quel produit aurait-on obtenu lors d'une réaction de Wittig classique ?

Mode opératoire.

4. Interpréter les changements de couleur observés au cours de la transformation.
5. Pourquoi choisir le DMF en tant que solvant ?
6. Pourquoi effectuer un lavage à l'eau ?
7. Pourquoi effectuer un lavage avec du méthanol froid ?
8. Interpréter les changements de couleur observés au cours des lavages.

Chromatographie sur couche mince.

9. Principes. Définir les phases stationnaire et mobile. Citer trois exemples de phases stationnaires couramment utilisées. Sur quels phénomènes repose la séparation ? À quelles fins l'utilise-t-on ?
10. Préciser et justifier le (ou les) éluant(s) exploités.
11. Déterminer les rapports frontaux R_f et conclure.

Identification et rendement.

12. Quelles méthodes spectroscopiques peut-on utiliser pour identifier le produit de la réaction ?
13. Déterminer le rendement η de la réaction.

SÉANCE 2

Manipulation A - Réaction de FRIEDEL-CRAFTS

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Extraction liquide-liquide

Caractérisations. Chromatographie sur couche mince (CCM). Spectroscopie infrarouge. Indice de réfraction.

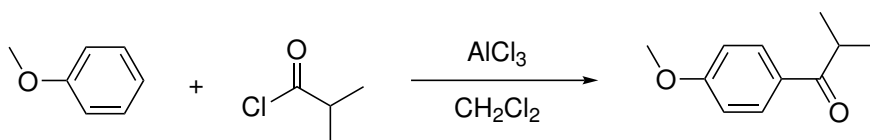
Durée. 1 heure 30

Références bibliographiques.

- J. Drouin, C. Versaud, **Manipulations commentées de chimie organique**, *Librairie du Cèdre*, 1999, manipulations 55 & 92
- F. Laibe, A. Martinez, **Acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et le chlorure d'isobutanoyl**, *Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 104, 2010, pages 671-682.

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- **MC 1.** Synthèses en chimie moléculaire (incluant les manipulations sous vide et gaz inerte, aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogencarbonés, ...)
- **MC 2.** Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)
- **MC 3.** Séparations (extraction, distillations, recristallisation, chromatographies, ...)
- **MC 5.** Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)



Données sur les composés chimiques.

Composés	M (g · mol ⁻¹)	d	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	Phrases H & P
anisole	108,14	0,995	-37	154	H226, P210, P262
trichlorure d'aluminium anhydre	133,34	2,440	194	-	H314, H372, H373, P280, P305/351/338, P310
chlorure d'isobutyryle	106,55	1,017	-90	91 – 93	H225, H314 P210, P280/305, P351, P338/310
dichlorométhane	84,93	1,325	-97	39 – 40	H315/319/335/336/351, H371, P260/280/305, P351, P338

Mode opératoire.

Sous une hotte bien ventilée, munir un ballon tricol de 100 mL d'un barreau aimanté, d'une ampoule de coulée à compensation latérale de pression et d'un réfrigérant relié à l'aide d'un tube en PVC à une fiole de garde, elle-même reliée à une deuxième fiole contenant 25 mL d'une solution de soude à 2 mol · L⁻¹. Bien veiller à l'orientation des fioles. Placer 5 mL de dichlorométhane sec (1) dans le tricol, puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, y introduire en une fois 2,20 g (16,5 mmol) de chlorure d'aluminium anhydre (2)

et fermer le troisième col avec un bouchon en verre. Placer dans l'ampoule à brome 1,90 mL (1,93 g; 18,1 mmol) de chlorure d'isobutyryle (3) prélevés rapidement à la pipette et les ajouter goutte-à-goutte dans le ballon, en 0,5 à 1 min, sous vive agitation (4). Peser rapidement 1,63 g (15,0 mmol) d'anisole dans un erlenmeyer de 25 mL, y ajouter 3 mL de dichlorométhane sec (1); homogénéiser et placer cette solution dans l'ampoule à brome, puis l'ajouter goutte à goutte dans le ballon, en 5 min. Rincer l'ampoule avec 1 mL de dichlorométhane sec (1), puis chauffer au reflux à l'aide d'un bain d'huile pendant 10 min (5). Ôter la pointe de la pipette de la solution de soude.

Couper le chauffage, descendre le bain d'huile et essuyer le fond du ballon à l'aide d'un papier essuie-tout. Refroidir le tricol à l'aide d'une capsule d'eau glacée. À ce stade, placer 1 mL d'une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium et 1 mL d'éther dans un pilulier de 5 mL. Prélever 0,1 mL du milieu réactionnel à l'aide d'une pipette graduée de 1 mL et les verser prudemment dans le pilulier. Refermer ce dernier et agiter vigoureusement pendant 5 s. Analyser par CCM la phase organique (éluant pentane/éther 90/10, révélation : UV, puis acide phosphomolybdique, $R_f(4\text{-méthoxyisobutyrophénone}) = 0,24$ (trace visible en UV, indétectable à l'acide phosphomolybdique), $R_f(\text{anisole}) = 0,59$ (absent)). Si la CCM révèle la présence d'anisole alors réchauffer 5 minutes à reflux. Sinon, placer 15 mL d'acide chlorhydrique concentré dans une éprouvette de 50 mL et compléter avec 30 mL de glace. Verser le tout dans un erlenmeyer de 100 mL et y ajouter progressivement, sous agitation, le contenu du ballon (attention : l'hydrolyse est très exothermique).

Verser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter de 100 mL. Agiter fortement, décanter et récupérer la phase organique dans un erlenmeyer de 50 mL. Rincer l'erlenmeyer avec 15 mL de dichlorométhane, et les verser dans l'ampoule à décanter pour extraire la phase aqueuse. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 10 mL d'eau (deux fois), de soude aqueuse 10 % (jusqu'à ce que la phase aqueuse reste alcaline), d'eau (10 mL) et avec une solution saturée de chlorure de sodium (15 mL). Sécher sur sulfate de sodium anhydre. Verser la phase organique dans un ballon de 50 mL préalablement pesé. Rincer deux fois le sulfate de sodium avec 3 mL de dichlorométhane et éliminer les solvants à l'évaporateur rotatif sous pression réduite.

(1) Dichlorométhane SDS à 0,03 % d'eau, stabilisé sur amyène. Si le dichlorométhane est stabilisé sur éthanol, il est préférable de le distiller sur anhydride phosphorique (environ 1 g/100 mL) avant emploi.

(2) Un bon chlorure d'aluminium doit fumer à l'air (brouillard d'acide chlorhydrique). Pour cette raison et pour éviter son hydrolyse, il doit être pesé très rapidement.

(3) Comme tous les chlorures d'acides, celui-ci est très agressif et sent mauvais, ainsi que l'acide correspondant. Pour ces raisons il doit être manipulé dans une hotte bien ventilée et la verrerie ayant été à son contact doit y être nettoyée à l'aide d'une solution de soude à 5 %.

(4) Le chlorure d'aluminium passe en solution.

(5) Le vigoureux dégagement de chlorure d'hydrogène cesse généralement au bout de 5 à 8 min.

Résultats.

- Masse de produit brut de réaction, $m_{\text{brut}} m_{\text{brut}} = 2,25$ g, soit 84 % de rendement (liquide incolore);
- Indice de réfraction du produit purifié, $n = 1,533$;
- Chromatographie sur couche mince : éluant pentane/éther 90/10, révélation : UV puis acide phosphomolybdique, $R_f(4\text{-méthoxyisobutyrophénone}) = 0,24$ (trace visible en UV, indétectable à l'acide phosphomolybdique), $R_f(\text{anisole}) = 0,59$ (absent);
- Chromatographie en phase gaz : colonne SE-30, $T_{\text{inj}} = 170$ °C, $T_{\text{dét}} = 170$ °C, $T_{\text{fl}} = 150$ °C, temps de rétention, $t_{\text{rét}} = 0,64$ min (anisole) et $t_{\text{rét}} = 5,7$ min (4-méthoxyisobutyrophénone).

Caractérisations.

- Acquérir le spectre infrarouge du produit : σ (cm^{-1}) 3100(ff), 3006 (F), 2968 (m), 2904 (f), 2871 (f), 1676 (F), 1602 (F), 1575 (m), 1509 (m);
- Acquérir le spectre de résonance magnétique nucléaire ^1H : δ (ppm) 1,18 (d, $J = 6,8$ Hz; 6 H); 3,49 (hept (!), $J = 6,8$ Hz; 1 H); 3,84 (s; 3 H); 6,91 (d, $J = 8,8$ Hz; 2 H); 7,93 (d, $J = 8,8$ Hz; 2 H);

Le spectre de RMN démontre clairement la très bonne régiosélectivité de la réaction. La présence uniquement de deux doublets à 6,91 ppm et à 7,93 ppm confirme l'orientation para de la substitution électrophile aromatique et exclu la présence de produit de polysubstitution.

Compléments. L'acylation est une réaction très largement applicable, caractérisée par une bonne régiosélectivité et une excellente chimiosélectivité : le produit acylé étant désactivé par rapport au substrat, seule la monoacylation est observée. Dans l'alkylation de Friedel et Crafts les halogénures primaires conduisent aux mêmes produits que les halogénures secondaires, par suite d'une isomérisation de l'espèce alkylante préalablement à l'alkylation ; de plus, le produit alkylé étant plus réactif que le substrat, la polyalkylation est la règle. Il n'est donc pas possible de préparer le 4-isobutylanisole de cette manière ; par contre, la séquence acylation de Friedel et Crafts plus dihydro-désoxo-bisubstitution est l'une des techniques les plus efficaces et probablement la moins coûteuse pour y parvenir. La dihydro-désoxo-bisubstitution peut être réalisée dans des conditions très variées ; les deux réactions les plus anciennes emploient des conditions extrêmes, acides pour Clemmensen et basiques pour Wolff-Kischner, tandis que les réactions plus récentes se caractérisent par des conditions opératoires moins brutales, en particulier sur le plan thermique. Celles qui sont employées lors de la dihydro-désoxo-bisubstitution mettent à profit le fait que le chlorure d'aluminium complexe fortement le carbonyle du produit acylé, ce qui accroît la sensibilité de la cétone aux additions nucléophiles. Dans ces conditions les silanes, qui sont des hydrures compatibles avec la présence d'acides de Lewis ou d'acides protiques, peuvent réduire le carbonyle, puis réaliser la substitution du groupement AlCl_3O^- , ce qui, globalement, conduit à la substitution de l'oxygène par deux hydrogènes. Le polyméthylhydrosiloxane offre deux avantages sur le triéthylsilane : moindre coût et facilité d'élimination du sous-produit, puisque celui-ci est de nature polymérique. Une particularité très remarquable de cette séquence acylation + dihydro-désoxo-bisubstitution est son exceptionnelle efficacité : son rendement global sur deux étapes peut atteindre 94 %.

Questions.

Réaction de Friedel et Crafts.

1. Donner le mécanisme réactionnel de la réaction de Friedel et Crafts.
2. Expliquer l'origine de la régiosélectivité.
3. Définir ce qu'est un catalyseur et expliquer son rôle à l'aide d'un diagramme en énergie potentielle.
4. Peut-on considérer le trichlorure d'aluminium AlCl_3 comme un catalyseur ? Justifier la réponse.
5. Expliquer en quoi la séquence acylation de Friedel et Crafts suivie d'une dihydro-désoxo-bisubstitution présente un intérêt synthétique très supérieur à l'alkylation directe ?

Chromatographie sur couche mince.

6. Principes. Définir les phases stationnaire et mobile. Citer trois exemples de phases stationnaires couramment utilisées. Sur quels phénomènes repose la séparation ? À quelles fins l'utilise-t-on ?
7. Éluants. Classer les éluants par ordre de pouvoir éluotrope croissant. On utilise en général un mélange d'un solvant peu polaire et d'un solvant plus polaire : n-pentane/éther, hexane/acétone, dichlorométhane/acétate d'éthyle, etc. Comparer les résultats de la chromatographie obtenus avec les éluants suivants : n-pentane/éther 90/10, puis 75/25, puis 50/50.
8. Révélation. Quelles techniques peut-on utiliser ? Sur quel(s) principe(s) reposent-elles ?
9. Mode opératoire. Il n'est pas toujours possible ou souhaitable de déposer directement sur la plaque de chromatographie le mélange brut de réaction. Dans le cas présent, comment traiter le prélèvement avant le dépôt sur la plaque ?

Identification et rendement.

10. Quelles méthodes spectroscopiques peut-on utiliser pour identifier le produit de la réaction ?
11. Déterminer l'indice de réfraction n du produit. Commenter.
12. Déterminer le rendement η de la réaction par rapport à l'anisole.

SÉANCE 2

Manipulation B - Oxydation du menthol en menthone par l'eau de Javel

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Techniques mises en œuvre. Titration indirecte. Suivi par chromatographie sur couche mince. Extraction liquide-liquide.

Caractérisations. Chromatographie sur couche mince (CCM). Spectroscopie infrarouge. Point de fusion.

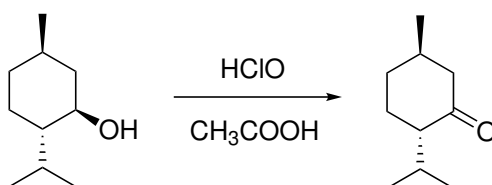
Durée. 30 min (titrage) & 1 heure 30 (réaction)

Références bibliographiques.

- F. Porteu-de Buchère, **L'épreuve orale de chimie**, Dunod, 2017, page 302.

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- MC 1.** Synthèses en chimie moléculaire (incluant les manipulations sous vide et gaz inerte, aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénéocarbonés, ...)
- MC 2.** Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)
- MC 3.** Séparations (extraction, distillations, recristallisation, chromatographies, ...)
- MC 4.** Analyses quantitatives (calibrations, dosages, titrages, spectres, potentiels d'oxydo-réduction,...)
- MC 5.** Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)



Données sur les composés chimiques.

Composés	M (g · mol ⁻¹)	d	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	Phrases H & P
hypochlorite de sodium	74,44	-	-24,5	111	H314, H400, EUH031
acide éthanoïque	60,05	1,05	16	118	H226, H314
thiosulfate de sodium	158,11	-	48	-	P262
(-)-menthol	156,27	-	41 – 43	212	H315, P264, P280, P302/352, P321, P332/313, P362/364
iodure de potassium	166,0	-	680	1330	P262
cyclohexane	84,16	0,77	6,5	81	H225, H304, H315, H336, H410

Titration indirecte de l'eau de Javel.

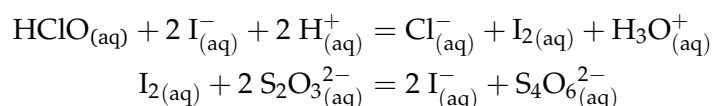
Longtemps, la concentration des eaux de Javel s'est exprimée, dans les pays francophones, en degré chlorométrique : c'est le nombre de litres de chlore susceptibles d'être dégagés par un litre de solution sous l'action d'un acide à la température de 0 °C et à pression atmosphérique. Il est égal au nombre de litres de chlore gazeux ayant servi à fabriquer un litre de solution. Dans les autres pays, on utilise la teneur en "chlore actif" (exprimée en g · L⁻¹ ou en pourcentage massique). Depuis 2001, la concentration des eaux

de Javel est également indiquée en France en pourcentage pondéral de "chlore actif". L'expression chlore actif désigne le chlore contenu dans l'hypochlorite mais aussi dans le dichlore et l'acide hypochloreux. Pour une solution suffisamment concentrée et basique, le chlore actif peut être assimilé à la quantité d'ions hypochlorite en solution. La solution que vous utilisez ici est une solution commerciale à 9,6 % de chlore actif, ce qui correspond à un titre de 36° chlorométrique. Si la solution d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) contient des impuretés oxydantes telles que les ions chromate, chlorite (ClO^-), chlorate (ClO_3^-), celles-ci sont dosées en même temps que l'hypochlorite par cette méthode.

Mode opératoire du titrage de l'eau de Javel.

À partir de la solution (commerciale) concentrée, préparer à l'aide d'une pipette jaugée et d'une fiole jaugée de 100 mL, une solution d'environ $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hypochlorite de sodium. À l'aide d'une pipette jaugée, prélever 10,0 mL de cette solution et les placer dans un erlenmeyer de 100 mL. Y ajouter environ 1 g (6 mmol) d'iodure de potassium et 5 mL d'une solution aqueuse à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique. À l'aide d'une burette, doser le diiode libéré avec une solution aqueuse standard $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de thiosulfate de sodium. Le point équivalent est obtenu lorsque le contenu de l'erlenmeyer passe du jaune paille à l'incolore.

Résultats. Les équations des réactions supports du titrage sont données ci-après :



Soient V_J et V_T les volumes respectifs des solutions d'hypochlorite et de thiosulfate de sodium utilisés et t_T , le titre en normalité de la solution de thiosulfate de sodium. Le titre normal, t_N , de la solution diluée d'hypochlorite est donné par

$$t_N(\text{NaClO}) = \frac{t_T V_T}{V_J}$$

Le titre molaire en hypochlorite est égal à la moitié du titre normal. La précision de cette méthode est de 0,5 %.

Questions.

1. Qu'est-ce que l'eau de Javel ? Comment est-elle préparée ?
2. Pourquoi doser l'eau de Javel ? Proposer une équation de réaction associée à la dégradation de l'eau de Javel au cours du temps.
3. Quel indicateur peut-on utiliser pour titrer l'eau de Javel ? Comment fonctionne-t-il ?

Oxydation du menthol.

Mode opératoire de l'oxydation du menthol.

Dans un ballon tricol de 100 mL muni d'une ampoule isobare de 50 mL, d'un thermomètre et d'un barreau aimanté, placer 3,9 g (25,0 mmol) de (-)-menthol, et 10 mL d'acide acétique glacial (1). Agiter vigoureusement le milieu réactionnel et refroidir par un bain eau/glace (2). Ajouter alors goutte-à-goutte (3) par l'ampoule de coulée, 32,0 mmol d'eau de Javel commerciale titrée (3, 4). Le milieu réactionnel se colore en jaune avant de donner un mélange blanchâtre. La présence d'eau de Javel en excès se manifeste par une coloration jaune (5, 6). Laisser alors le milieu réactionnel sous agitation à température ambiante pendant encore 5 minutes. *Ajouter alors du sulfite de sodium jusqu'à obtenir un milieu réactionnel blanc (6). Diluer par 20 mL d'eau et transvaser en ampoule à décanter. Extraire par deux fois avec 20 mL de cyclohexane et les phases organiques réunies sont lavées par deux fois avec 10 mL de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 mL d'eau et*

enfin 10 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre puis évaporer à l'évaporateur rotatif.

- (1) Sous hotte.
- (2) Le pH de la solution commerciale est supérieur à 12. L'addition sur une solution d'acide acétique doit être contrôlée.
- (3) L'addition se fait sur environ 10 minutes.
- (4) Le titre des solutions d'hypochlorite de sodium diminue avec le temps. Il est donc nécessaire de doser la solution avant emploi.
- (5) On peut également utiliser du papier iodo-amidoné.
- (6) On peut envisager un suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince. Il est d'ailleurs fortement recommandé car la conversion est souvent incomplète et les caractérisations montrent alors la présence de menthol résiduel. La persistance d'une franche coloration jaune avant le traitement est souhaitable.

Résultats.

- Rendement de la réaction, $\eta \approx 78\%$;
- Indice de réfraction du produit purifié, $n = 1,449 - 1,453$;
- Chromatographie sur couche mince : éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20, révélation au permanganate de potassium, $R_f(\text{menthol}) = 0,37$ et $R_f(\text{menthone}) = 0,67$.

Caractérisations.

- Acquérir le spectre infrarouge du produit : σ (cm^{-1}) 2954, 2927, 2870, 1718, 1456 ;
- Mesure l'indice de réfraction du produit purifié ;
- Réaliser une chromatographie sur couche mince avec un éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20.

Compléments.

Le menthol, en particulier le (-) menthol lorsqu'il s'agit de l'extrait naturel, est l'un des constituants de la menthe poivrée appartenant à la famille des terpènes. Son produit d'oxydation, la menthone est également contenu dans la menthe mais en plus faible proportions ou bien obtenu par synthèse par oxydation du menthol. Son odeur et sa saveur en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires.

Au laboratoire, les espèces à base de chrome (VI) ont longtemps été les réactifs de choix pour oxyder les alcools en aldéhydes et cétones. Une large palette est disponible : réactif de Jones ($\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+$ ou $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+/\text{acétone}$) simple et rapide d'emploi, réactif de Collins ($\text{CrO}_3 \cdot 2 \text{ pyr}$) adapté aux molécules acido-sensibles, mais nécessairement employé en très gros excès par rapport à la stœchiométrie, réactif de Corey (dichromate de pyridinium), le plus polyvalent, mais agissant très lentement. Tous ont en commun une grande inertie vis-à-vis des insaturations éthyléniques, acétyléniques et aromatiques, la forte toxicité du chrome (VI) et le fort pouvoir polluant des sels de chrome (III). Parmi les très nombreux autres réactifs, le dioxyde de manganèse fraîchement précipité se distingue par sa sélectivité vis-à-vis des alcools allyliques ; le réactif de Swern pour son efficacité et sa sélectivité exceptionnelles, mais son emploi est rendu délicat par suite de la formation de diméthylsulfure et de monoxyde de carbone ; le réactif de Dess-Martin pour son efficacité et sa sélectivité. Parmi les réactifs récents, simples d'emploi et peu polluants, l'hypochlorite paraît particulièrement intéressant, mais il est incompatible avec de très nombreuses fonctions.

Questions.

Réaction d'oxydation et traitements.

1. Quel est l'oxydant de la réaction ? Indiquer les degrés d'oxydation des différents composés mis en jeu.
2. Proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction d'oxydation.
3. Pourquoi n'est-il pas gênant de se placer en excès d'eau de Javel ?
4. Expliquer le fonctionnement du test au papier iodo-amidoné.

5. Écrire l'équation de la réaction des ions sulfite SO_3^{2-} sur l'acide hypochloreux. Quel est l'intérêt de cette étape ?
6. À quoi sert le lavage de la phase organique par la soude ?

Chromatographie sur couche mince.

7. Principes. Définir les phases stationnaire et mobile. Citer trois exemples de phases stationnaires couramment utilisées. Sur quels phénomènes repose la séparation ? À quelles fins l'utilise-t-on ?
8. Révélation. Pourquoi ne pas révéler sous UV ? Quels autres révélateurs pourraient être utilisés ici ? Expliquer pourquoi on peut aussi réaliser un dépôt d'une solution contenant le produit et une goutte de 2,4-DNPH ? Quelle technique de révélation est alors utilisée ? Peut-elle être appliquée au réactif de départ ? Déterminer les rapports frontaux R_f .

Identification et rendement.

9. Interpréter le spectre infrarouge du produit.
10. Expliquer le principe de la mesure de l'indice de réfraction. De quels paramètres dépend l'indice de réfraction ? Quelle est, en particulier, la dépendance en température ?
11. Déterminer l'indice de réfraction n du produit. Commenter.
12. Calculer le rendement η de la réaction

SÉANCE 3

Manipulation - Réduction du (+)-camphre

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Chromatographie en phase gaz.

Caractérisations. Chromatographie en phase gaz. Spectroscopie infrarouge. Pouvoir rotatoire.

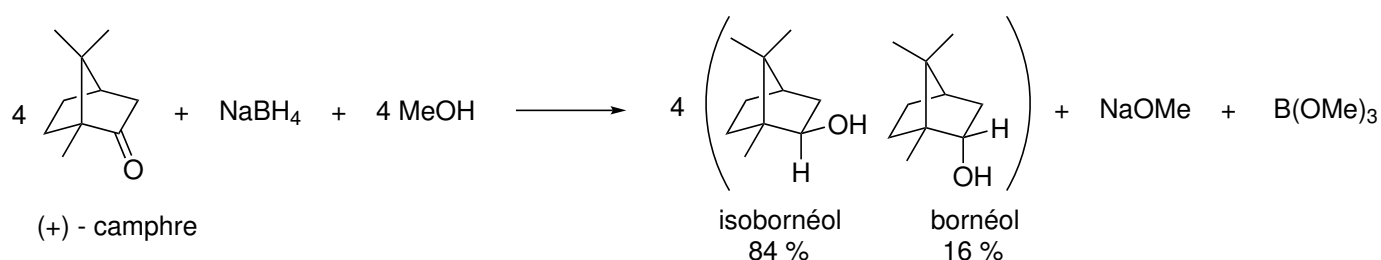
Durée. 2 heures

Références bibliographiques.

- J. Drouin, C. Versaud, **Manipulations commentées de chimie organique**, *Librairie du Cèdre*, 1999, manipulation 17

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- **MC 1.** Synthèses en chimie moléculaire (incluant les manipulations sous vide et gaz inerte, aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénocarbonés, ...)
- **MC 2.** Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)
- **MC 3.** Séparations (extraction, distillations, recristallisation, chromatographies, ...)
- **MC 5.** Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)



Données sur les composés chimiques.

Composés	M (g · mol ⁻¹)	d	T_{fus} (°C)	$T_{\text{éb}}$ (°C)	Phrases H & P
(+)-camphre	152,24	0,99	176	204	H228/302/315/319/335 P210/261/305, P351, P338
tétrahydruroborate de sodium	37,83	1,07	36	-	H260/301/314/360F, P201/231, P232/280/308, P313/370, P378/402, P404
méthanol	32,04	0,79-	-98	64,7	H225/301, H311, H331/370, P210/280/302, P352, P312/304, P340, P312/370, P 378/403, P 235

Mode opératoire.

Dans un erlenmeyer de 50 mL, peser 3,05 g (20,0 mmol) de (+)-camphre ; ajouter un barreau magnétique et 15 mL de méthanol. Agiter doucement jusqu'à dissolution du camphre, puis refroidir l'erlenmeyer à 0/+3 °C dans un bain d'eau glacée. Dans un pilulier de 5 mL peser rapidement 1,5 g (environ 35-40 mmol) de tétrahydruroborate de sodium (1) et l'ajouter à la solution de camphre par petites portions de façon à

maintenir la température du milieu réactionnel en dessous de 10 °C (2). A la fin de l'addition, agiter pendant 5 min à température ambiante, puis contrôler la disparition de la cétone par CPV (3). S'il reste du camphre, rajouter du tétrahydroborate de sodium (4) après estimation sur le chromatogramme de la quantité de cétone déjà réduite, puis au bout de 5 min procéder à une nouvelle analyse du milieu réactionnel en opérant comme ci-dessus (3).

Quand tout le camphre a disparu, ajouter 6 mL d'eau et chauffer à 65 °C l'erlenmeyer muni d'un réfrigérant à air (5). Un précipité blanc doit apparaître ; maintenir l'erlenmeyer à cette température pendant 5 min pour obtenir une hydrolyse complète, puis refroidir dans un bain glace-eau. *Transvaser le contenu de l'erlenmeyer dans une ampoule à décanter de 100 mL contenant 70 mL d'eau glacée ; rincer l'erlenmeyer avec 10 mL de dichlorométhane (6) et les ajouter dans l'ampoule. Extraire la phase aqueuse, décanter et collecter la phase organique (6). Renouveler l'extraction de la phase aqueuse avec deux autres portions de 10 mL de dichlorométhane. Laver les phases organiques réunies avec 5 mL d'une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Sécher sur sulfate de sodium anhydre (7). Eliminer le solvant à l'évaporateur rotatif, sous pression réduite, à l'aide d'un bain-marie à température ambiante.*

(1) Le tétrahydroborate de sodium étant un composé très hygroscopique, il est souhaitable de le peser rapidement et de bien reboucher le flacon après usage.

(2) A 0 °C, la cétone réagit rapidement et le méthanol lentement, ce qui n'est plus le cas à 20 °C.

(3) Pour cela, prélever environ 0,1 mL du mélange réactionnel et les placer dans un petit pilulier contenant 0,5 mL d'eau ; chauffer brièvement à 65 °C, puis refroidir et extraire avec 1 mL d'éther. Décanter dans une pipette Pasteur et sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre avant de l'injecter sur colonne Carbowax (conditions au paragraphe « résultats »). L'addition se fait sur environ 10 minutes.

(4) Si le titre en hydrure du tétrahydroborate de sodium est inférieur à 60 %, il est très difficile d'obtenir une réduction complète de la cétone. Pour le dosage du tétrahydroborate de sodium, voir le chapitre IV, manipulation n° 7.

(5) Température de reflux du méthanol. Cet alcool est un neurotoxique dont on ne doit pas inhaler les vapeurs.

(6) Densité du dichlorométhane : 1,32. Récemment classé cancérigène, peut être remplacé par le diéthyléther (d = 0,78).

(7) Soigner le séchage, la présence d'eau faussant la détermination du pouvoir rotatoire spécifique.

(8) Pouvoir rotatoire spécifique du camphre utilisé : +44,1 (c = 10 ; EtOH). Conformément à la tendance actuelle, l'unité du pouvoir rotatoire spécifique (degré.dag-1.cm²) n'est pas mentionnée.

(9) Mesure du pouvoir rotatoire spécifique du produit brut de réaction : dans un erlenmeyer de 25 mL, peser exactement (à la balance de précision) environ 1,000 g du produit brut de réduction du camphre et le dissoudre dans 2 mL d'alcool absolu ; à l'aide d'une pipette Pasteur, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 10 mL ; rincer l'erlenmeyer avec des portions successives de 2 mL d'éthanol absolu et compléter au trait de jauge. Si la solution n'est pas limpide (ce qui est généralement le cas), filtrer cette solution sur coton de verre (trouble léger) ou sur filtre plissé (turbidité importante). Remplir la cuve de polarimétrie (longueur = 1 dm) en prenant soin qu'il n'y reste pas de bulle d'air.

(10) Valeurs d'aires relatives, non corrigées des coefficients de réponse.

Compléments.

L'analyse par chromatographie en phase gaz du produit brut de réaction montre qu'il s'agit d'un mélange de deux constituants dans la proportion 86 :14, dont les temps de rétention sont respectivement identiques à ceux des isobornéol et bornéol commerciaux. En prenant -34,3 et +37,7 comme valeurs des pouvoirs rotatoires spécifiques de ces alcools ($[\alpha]_D^{20}$, c = 5, EtOH), la fraction molaire en isobornéol ressort à 0,84. La détermination de cette proportion peut aussi être réalisée à l'aide de la RMN, mais avec une précision moins grande, les protons géminés aux fonctions hydroxyle résonnant respectivement à 3,6 et 4,0 ppm.

Contrairement au tétrahydroaluminat de lithium, bien soluble dans l'éther et le THF et incompatible avec les alcools, le tétrahydroborate de sodium est très peu soluble dans ces éthers, mais soluble dans l'eau, le méthanol et l'éthanol. A température ambiante, il ne réagit que très lentement avec l'éthanol, qui est donc le solvant privilégié pour sa mise en œuvre lorsque l'on souhaite optimiser l'usage de l'hydrure ; lorsque l'on souhaite privilégier la vitesse de réduction, l'usage du méthanol est préférable. Les méthyles en 1 et 7 jouent un rôle considérable dans la réactivité du camphre, en la diminuant : la norbornanone (bicyclo[2.2.1]heptan-2-one) réagit 2000 fois plus vite. Alors que la face exo de la norbornanone est la plus accessible ($k_{\text{exo}}/k_{\text{endo}} = 86/14$), dans le camphre la situation est inversée ($k_{\text{endo}}/k_{\text{exo}} = 86/14$). La face

endo du camphre est 328 fois moins réactive que celle de la norbornanone et sa face exo 12 300 fois moins que celle de la norbornanone. L'encombrement stérique du méthyle en 7 joue donc un rôle déterminant sur la diastéréosélectivité de la réduction. En accroissant la taille du réducteur, il est possible de ralentir encore plus l'attaque sur la face exo, au point d'obtenir presque exclusivement l'attaque endo. La réactivité et la sélectivité de l'ion tétrahydroborate peuvent être modulées dans une large mesure ; la réactivité est accrue en remplaçant l'ion sodium par le lithium, un acide de Lewis plus puissant, qui active plus fortement le carbonyle à réduire et la sélectivité peut être modulée soit par un cation (Zn^{2+} , Ce^{3+}), soit par un anion (CN^-) qui remplace alors un des hydrures.

Questions.

Réduction par le tétrahydroborate de sodium.

1. Donner l'équation bilan et le mécanisme de la réaction.
2. Quels composés obtient-on à partir du camphre naturel optiquement pur ? Dessiner leur formule développée dans l'espace. Expliquer les proportions observées.
3. Donner la configuration absolue des centres stéréogènes. Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre eux ? Cette réaction est-elle diastéréosélective ? diastéréospécifique ? énantiométrique ? énantiométrique ?

Mode opératoire.

4. Pourquoi le solvant méthanol est-il utilisé lors de réductions par le tétrahydroborate de sodium. Est-ce que le cas pour tous les hydrures ?
5. Quelle est la nature du dégagement gazeux observé au cours de la réaction ? Quelle est son origine ?
6. Pourquoi chauffe-t-on une fois la réaction achevée ?
7. Pourquoi l'hydrolyse est menée avec l'eau glacée ?

Chromatographie en phase gaz.

8. Principes. Définir les phases stationnaire et mobile. Sur quels phénomènes repose la séparation ? Quelle est l'influence de ces différents facteurs : température, pression du gaz vecteur, longueur de la colonne ? Quels sont les autres paramètres qui influent sur l'analyse ?
9. Appareillage. Décrire les différents éléments de l'appareil (injecteur, colonne, détecteur).
10. Identification des produits. Préparer un ou plusieurs échantillons de composition connue pour mesurer les temps de rétention du camphre, du bornéol et de l'isobornéol. Faut-il utiliser des produits commerciaux optiquement purs ? Injecter les échantillons prélevés sur le mélange réactionnel, et déterminer approximativement leur composition. À quelle condition pourrait-on déterminer exactement la composition des échantillons ?

Pouvoir rotatoire.

11. Comment fonctionne un polarimètre ?
12. Quelle est la différence entre le pouvoir rotatoire spécifique et le pouvoir rotatoire ?
13. De quels paramètres expérimentaux dépend le pouvoir rotatoire spécifique ?
14. Pourquoi ne faut-il pas introduire de bulles d'air dans l'échantillon ?
15. Déterminer les proportions relatives en isobornéol et en bornéol.