

LES ETAPES D'UNE SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

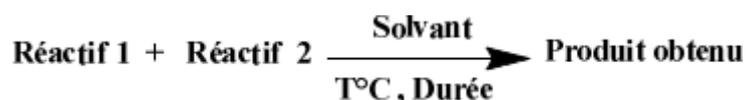
Une synthèse organique se déroule toujours en 3 étapes :

- **REACTION DE SYNTHÈSE**
- **SEPARATION & PURIFICATION DES PRODUITS**
- **ANALYSE & IDENTIFICATION DES PRODUITS**

I. REACTION DE SYNTHÈSE

Avant de réaliser une synthèse, il est nécessaire de :

- Connaître l'équation équilibrée de la réaction mise en jeu ;
- Avoir des informations sur le mécanisme réactionnel ;
- Calculer la quantité des réactifs à utiliser (en moles, en masse et en volume) ;
- Connaître les propriétés physiques des réactifs et des produits préparés (point de fusion ou d'ébullition, densité, indice de réfraction) ainsi qu'éventuellement leur toxicité.
- Choisir le montage et le matériel adéquat en sachant quand, comment et pourquoi on l'utilise.
- Prévoir un plan détaillé des opérations à effectuer.



Choix du montage.

Divers facteurs interviennent dans le choix du montage. Ces facteurs sont généralement les suivants:

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

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

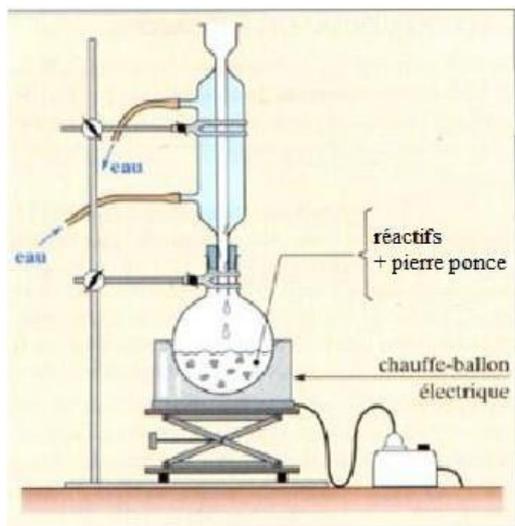
1) Chauffage :

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

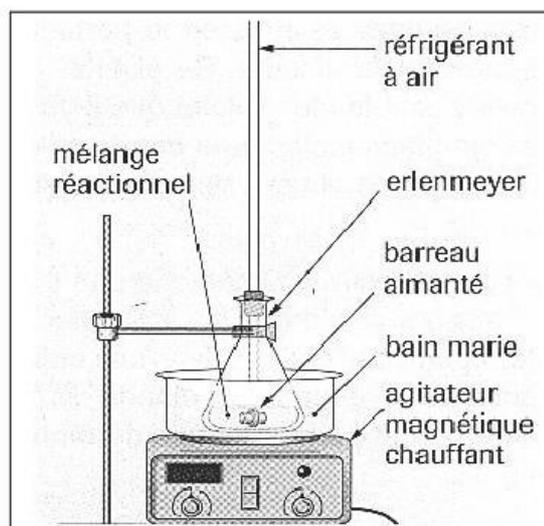
Le montage à reflux permet de chauffer un mélange réactionnel en évitant de perdre une partie des réactifs lorsqu'ils entrent en ébullition.

Pour réaliser un chauffage à reflux, on utilise

- Des grains de pierre ponce que l'on introduit au fond du ballon pour avoir une ébullition douce et régulière. La pierre ponce contient de l'air dans ces pores et par chauffage, cet air est chassé sous forme de bulles qui servent d'origine à une bulle de vapeur.
- Un réfrigérant à boules qui sert à recondenser les vapeurs qui se forment grâce à une circulation d'eau froide constante. Ainsi les réactifs qui s'évaporent sous l'action de la chaleur retournent dans le ballon.
- Un support élévateur (ou boy) placé sous le chauffe ballon permet de retirer rapidement ce dernier de manière à stopper instantanément le chauffage du ballon en cas de problème.
- Un chauffe ballon ou calotte chauffante est un appareil électrique à chauffage uniforme réglé par un thermostat. Le ballon doit être bien placé au fond de l'appareil afin que ses parois soient en contact avec les résistances. Ne pas chauffer les calottes à vides !



Montage de chauffage à reflux avec refroidissement à eau



Montage de chauffage à reflux avec refroidissement à air

2) Réfrigération extérieure.

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

- a. L'eau froide
- b. La glace fondante (0°C)
- c. Glace + sel (-10°C)

3) Agitation.

On utilise une agitation magnétique assurée par un barreau aimanté introduit dans le récipient sous lequel tourne un aimant.

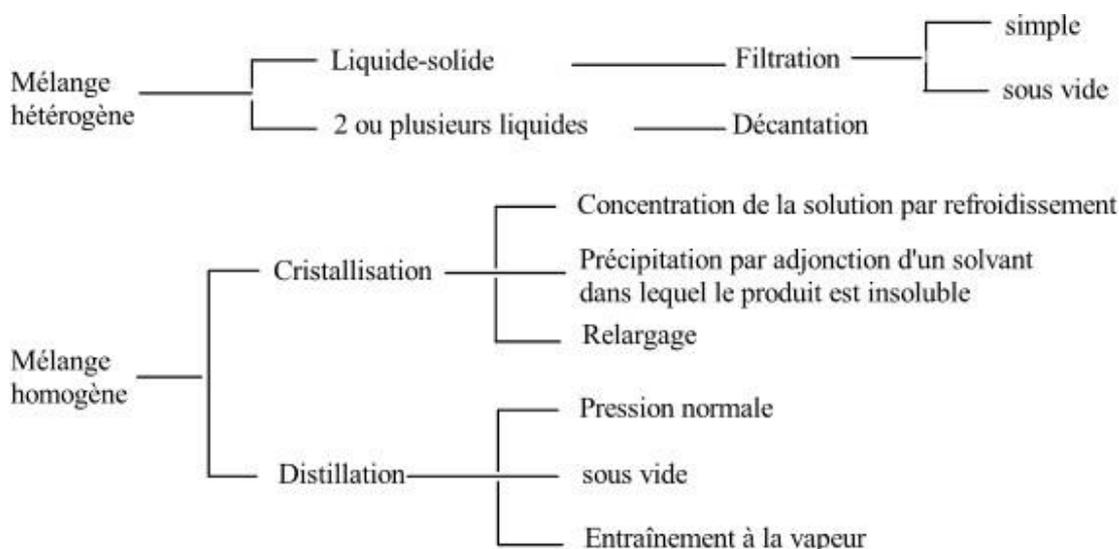
Il ne suffit pas de mélanger deux réactifs et de voir apparaître un précipité ou un changement de coloration pour affirmer que l'on a fabriqué un produit. Il faudrait l'isoler, le purifier et enfin l'identifier par les méthodes usuelles.

II. SEPARATION & PURIFICATION DES PRODUITS

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

1) Séparation des produits

En fin de réaction, **on sépare le produit formé** des réactifs 1 et 2 qui n'auraient pas réagi, des produits secondaires formés et du solvant de réaction.



L'EVAPORATEUR ROTATIF

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

Pour que la vaporisation du liquide ait lieu, il faut que les molécules possèdent suffisamment d'énergie pour pouvoir s'échapper de la surface du liquide. La pression exercée par la vapeur d'un liquide en vase clos est appelée tension de vapeur. L'énergie cinétique augmente avec la température, la pression de vapeur doit donc augmenter également avec la température du liquide. Lorsque la tension de vapeur est égale à la pression atmosphérique, l'ébullition a lieu et la température à cette pression détermine le point d'ébullition. Puisque le point d'ébullition dépend de la pression et diminue avec l'abaissement de celle-ci la température nécessaire à la distillation peut être réduite si on abaisse la pression à l'aide d'une trompe à vide.

La rotation du ballon au cours de l'évaporation a pour but d'homogénéiser la température de la solution, de régulariser l'ébullition et d'augmenter la surface d'évaporation (évaporation plus rapide). Le solvant vaporisé est condensé au contact de la spirale réfrigérante et recueilli dans le ballon récepteur (s'il est très volatile, il est entraîné dans la trompe à eau : cas de l'éther). Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- Vérifier que la trompe à eau est branchée (robinet d'arrivée d'eau ouvert au maximum). L'eau doit également circuler dans le réfrigérant.
- Graisser le rodage mâle.
- Fermer le robinet de l'évaporateur après avoir fixé le ballon que l'on continuera à maintenir jusqu'à ce que la pression réduite soit obtenue (aspiration du ballon).
- Mettre en route le moteur d'entraînement (vitesse moyenne)
- Chauffer le ballon avec le bain d'eau
- Lorsque l'évaporation est terminée : arrêter le moteur d'entraînement
- Abaisser le bain d'eau
- Maintenir le ballon
- Ouvrir doucement le robinet de l'évaporateur pour rétablir la pression atmosphérique.
- Enlever le ballon
- Fermer les robinets d'arrivées d'eau de la trompe à eau et du réfrigérant.



DÉCANTATION

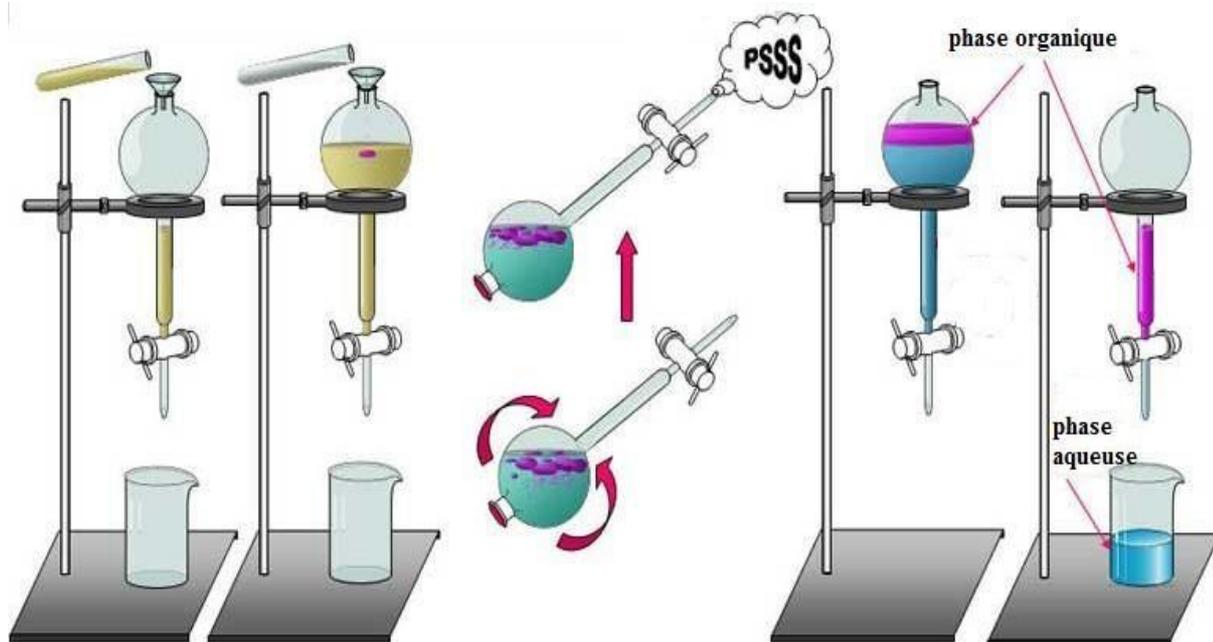
La décantation est un procédé permettant la séparation de deux phases liquides non miscibles de densités différentes ; en vue de procéder à une extraction liquide-liquide. Dans la majorité des cas, l'une des phases est aqueuse, l'autre organique.

La phase organique étant souvent moins dense que la phase aqueuse, excepté pour le cas des solvants halogénés. Pour séparer les deux phases, on utilise l'ampoule à décanter :

- Fixer un anneau à l'aide d'une noix sur un support et placer l'ampoule à décanter.
- Verser la solution à extraire dans l'ampoule puis ajouter le solvant d'extraction.
- Fermer avec un bouchon rodé pour éviter l'évaporation du composé volatil.
- Prendre l'ampoule à deux mains. Tenir le bouchon d'une main en le maintenant bien appuyé pour éviter toute fuite. Tenir le robinet de l'autre main.
- Renverser l'ampoule, l'orienter vers une paroi et ouvrir doucement le robinet afin d'éviter les

surpressions. Agiter vigoureusement en laissant "dégazer" de temps en temps. Dans tous les cas, bien maintenir le bouchon avec le pouce.

- Vérifier que le robinet est fermé puis replacer l'ampoule à décanter sur son support et ôter le bouchon.
- Laisser les liquides non miscibles se séparer : les deux liquides **non miscibles** se séparent progressivement, jusqu'à ce qu'on observe deux phases bien distinctes.
- Isoler la phase organique dans un bécher.
- Recommencer l'opération deux fois.
- Les phases organiques réunies sont ensuite séchées (élimination des dernières traces d'eau), sous agitation ; puis filtrées et récupérées dans un bécher.



SECHAGE DES PRODUITS ORGANIQUES

Le séchage d'un composé organique liquide sert à éliminer les traces d'eau que contient le produit après la synthèse. Les composés organiques liquides ou en solution dans un solvant sont généralement séchés par contact direct avec un agent desséchant inorganique. Le choix de l'agent doit se faire de la façon suivante :

- le desséchant ne doit pas réagir chimiquement avec le composé organique,
- le desséchant ne doit pas se dissoudre de façon appréciable dans le composé organique,
- le desséchant doit avoir une capacité d'absorption de l'eau rapide et effective,
- le desséchant doit être employé en quantité minimum.

A- MODE D'EMPLOI D'UN DESSECHANT.

Le liquide organique doit être agité avec de petites quantités d'agent desséchant.

La durée de contact doit être au minimum d'une heure. Après une heure de séchage, la majeure partie de l'eau a été éliminée. On sépare alors le composé organique du desséchant par filtration. Après cette opération, et si le temps le permet, le composé organique est mis en contact avec une nouvelle quantité de desséchant et ceci pendant 12 heures afin d'éliminer les dernières traces d'humidité.

B- DIFFERENTS AGENTS DESSECHANTS.

1/ Le chlorure de calcium anhydre CaCl_2 :

Le chlorure de calcium anhydre est très employé car il possède une grande capacité d'absorption de l'eau (formation de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 30°C). Cependant son action n'est pas très rapide. Le chlorure de calcium

utilisé contient généralement de l'hydroxyde de calcium en petite quantité, ce qui interdit son emploi pour le séchage d'acide organique. D'autre part, il ne peut être employé avec un certain nombre de composés avec lesquels il se combine tel que: les alcools, les phénols, les amines, les amino-acides, les cétones, certaines aldéhydes et esters.

2/ Le sulfate de magnésium anhydre MgSO₄:

C'est un très bon agent desséchant ; de plus, il est neutre; il peut servir à sécher des esters, des aldéhydes, des cétones, des nitriles et des amides.

Il se prépare par chauffage du sulfate de magnésium heptahydraté.

3/ Le sulfate de sodium anhydre Na₂SO₄:

C'est un agent neutre, ayant un grand pouvoir desséchant (formation de Na₂SO₄, 10H₂O). Il peut être employé avec un grand nombre de classes de composés, mais son action est lente et incomplète. Il est souvent utilisé pour éliminer de grosses quantités d'eau. Un autre desséchant étant utilisé pour parfaire le séchage. On ne peut l'employer au-dessus de 32,4°C qui est la température de décomposition du décahydrate.

4/ Le sulfate de calcium anhydre CaSO₄:

C'est un agent neutre. Son pouvoir desséchant est rapide et efficace. Cependant sa capacité d'absorption est limitée théoriquement à 6% en masse. Il se prépare à partir du dihydrate CaSO₄, 2H₂O ou de l'hémihydrate CaSO₄, 1/2H₂O par chauffage dans un four à 230-240°C pendant environ trois heures.

5/ Le carbonate de potassium anhydre K₂CO₃:

Ce desséchant possède une capacité de séchage et une efficacité modérées (formation de K₂CO₃, 2H₂O). Il est employé pour sécher les nitriles, cétones, esters et quelques alcools ; il est souvent remplacé par le sulfate de magnésium anhydre.

Il existe à côté de ces desséchants principaux d'autres composés qui servent à sécher les produits organiques: La soude et la potasse pour les amines, l'oxyde de calcium pour les alcools de masses molaires faibles, l'anhydride phosphorique, le sodium métallique.

COMPOSES ORGANIQUES	AGENTS DESSECHANTS UTILISABLES
ALCOOLS	Carbonate de potassium anhydre Sulfate de magnésium anhydre Sulfate de calcium anhydre
HALOGENURES	Chlorure de calcium anhydre Sulfate de magnésium anhydre Sulfate de calcium anhydre
HYDROCARBURES ET ETHERS	Chlorure de calcium anhydre Sulfate de calcium anhydre Sodium métallique
ALDEHYDES	Sulfate de calcium anhydre Sulfate de magnésium anhydre
CETONES	Sulfate de magnésium anhydre Sulfate de calcium anhydre Carbonate de potassium anhydre
AMINES	Potasse Soude

ACIDES ORGANIQUES	Sulfate de magnésium anhydre Sulfate de calcium anhydre
ESTERS	Sulfate de sodium anhydre Sulfate de magnésium anhydre

2) Purification des produits

Après séparation, on purifie le produit formé : si le produit formé est un liquide, on procède à une distillation ; si c'est un solide, à une recristallisation.

DISTILLATION

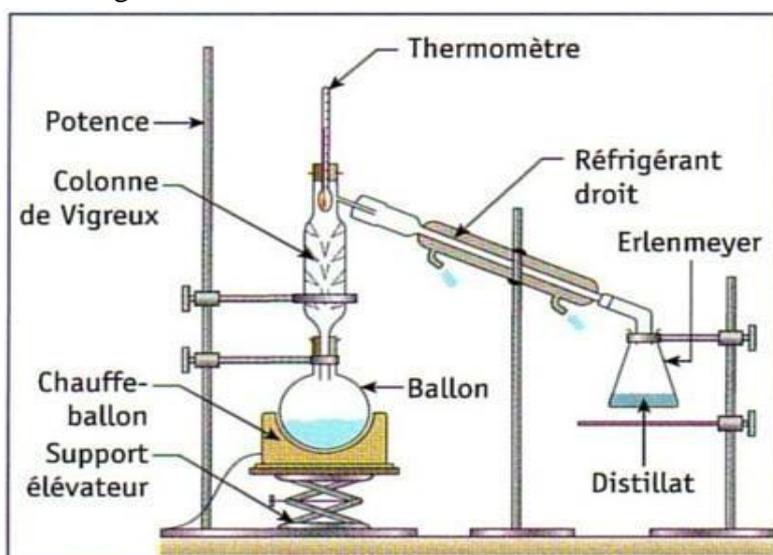
La distillation est une méthode de séparation basée sur la différence de température d'ébullition des différents liquides qui composent un mélange.

Si on chauffe un mélange de liquides, c'est le liquide le plus volatil : celui qui a la température d'ébullition (T_{eb}) la plus basse qui s'échappera le premier.

Dans ce cas, on utilise un montage de distillation simple alors que si les températures sont proches, on utilise un montage de distillation fractionnée.

Lors d'une distillation, comme pour tout chauffage d'un liquide, on ajoute au mélange quelques **grains de pierre ponce** afin d'assurer une agitation douce pendant l'ébullition.

Remarque : si la température d'ébullition du distillat est proche de la température ambiante, placer le flacon de récupération dans un bain de glace.



Rôle des grains de pierre ponce : Les grains de pierre ponce n'ont pas de rôle chimique. Ils jouent un rôle mécanique dont l'effet est de réguler l'ébullition du mélange

III. ANALYSE & IDENTIFICATION DES PRODUITS

L'analyse a pour but de s'assurer que le produit que l'on obtient est bien le produit attendu et qu'il est pur. Pour identifier un produit et vérifier sa pureté, on mesure : son **point de fusion** si c'est un **solide** ou son **point d'ébullition** si c'est un **liquide**. Puis on compare les résultats aux données de la littérature. Si les conditions du laboratoire le permettent on peut utiliser, l'analyse spectroscopique (UV, IR, RMN...),

RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE :

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

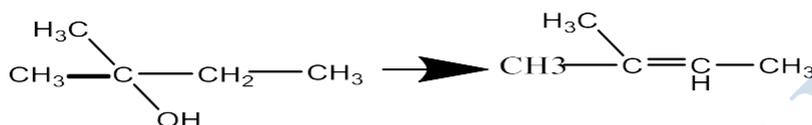
$$Rdt = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \times 100$$

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

TP 1 : Déshydratation du 2-méthylbutan-2-ol 3^{ème} Chimie fondamentale

1. PRINCIPE.

Le 2-méthylbut-2-ène est un alcène obtenu par déshydratation intramoléculaire du 2-méthylbutan-2-ol catalysée par l'acide phosphorique.



2. DONNEES PHYSICOCHIMIQUES DES PRODUITS UTILISES.

Document n°1 : les espèces mises en jeu

En présence d'une solution aqueuse concentrée d'acide phosphorique, le chauffage du 2-méthylbutan-2-ol conduit majoritairement au 2-méthylbut-2-ène et à de l'eau. Quelques caractéristiques des espèces mise en jeu sont données dans le tableau ci-dessous :

	2-méthylbutan-2-ol	2-méthylbut-2-ène	Eau	Acide phosphorique
Densité	0,805	0,66	1,00	
T _{eb} (°C)	102,0	38,5	100,0	
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	88,1	70,1	18,0	
Pictogrammes	 H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H332 : Nocif par inhalation	 H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires H411 : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme		 H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires

3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL.

Mettre des lunettes ou des sur-lunettes de protection.

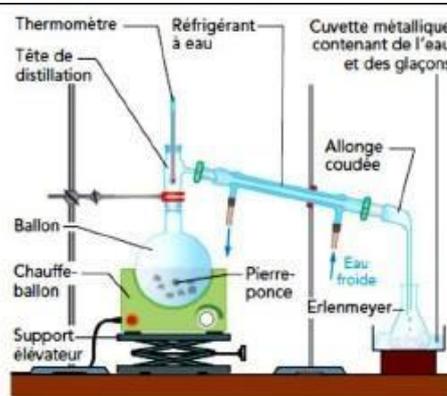
a°/ Réaction de déshydratation.

Document n°2 : le montage d'hydrodistillation

L'hydrodistillation est une technique d'extraction qui permet de séparer les constituants d'un mélange de liquides miscibles ayant des températures d'ébullition nettement différentes. Le chauffe-ballon porte le mélange réactionnel du ballon à ébullition. Les grains de pierre-ponce régulent l'ébullition et homogénéisent la température du mélange.

Les espèces chimiques volatiles sont vaporisées : elles sont entraînées vers la tête de colonne et le haut du réfrigérant par la vapeur d'eau. Un thermomètre permet de contrôler la température au sommet de la tête de distillation.

Les vapeurs sont liquéfiées dans le réfrigérant à eau et récupérées dans un erlenmeyer. Le liquide obtenu est appelé hydrodistillat.



Manipulations

- Observer les pictogrammes des espèces mises en jeu. Prendre les précautions nécessaires compte tenu des risques liés à leur utilisation.
- Dans un ballon contenant 3 grains de pierre-ponce, introduire 25,0 mL de 2-méthylbutan-2-ol (espèce chimique pure) à l'aide d'une éprouvette graduée.
- Ajouter progressivement 10,0 mL de la solution aqueuse **concentrée** d'acide phosphorique.
- Placer le ballon dans le chauffe-ballon posé sur un support élévateur.
- Relier le ballon au reste du montage d'hydrodistillation et faire circuler l'eau dans le réfrigérant.
- Porter le mélange à ébullition douce : la température en tête de colonne **ne doit pas dépasser 55 - 60°C**.

- (~ 30 minutes avec un débit de 1 goutte/s)
- Placer l'erenmeyer destiné à recevoir l'alcène dans un bain d'eau glacée, le fixer.

b°/ Isolement du produit brut.

- Transvaser l'hydrodistillat dans une ampoule à décanter.
- Le volume d'eau de l'hydrodistillat étant faible, ajouter un peu d'eau distillée pour distinguer nettement les deux phases. Identifier la phase aqueuse et l'évacuer.
- Ajouter à la phase organique restante, 20 mL d'une solution aqueuse concentrée d'hydrogénocarbonate de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$. Lorsque le dégagement de $\text{CO}_2(\text{g})$ cesse, boucher l'ampoule, la retourner en maintenant bien le bouchon et ouvrir rapidement le robinet pour dégazer. Agiter puis, à la fin du dégagement gazeux, refermer l'ampoule, la replacer sur son support, la déboucher et laisser décanter.
- Évacuer la phase aqueuse.
- Introduire la phase organique restante dans un erlenmeyer contenant deux spatules de sulfate de magnésium anhydre sec. Placer l'erenmeyer dans un bain d'eau glacée.
- Boucher et agiter délicatement. Vérifier la qualité du séchage (Des grains de sulfate de magnésium non agglomérés doivent être présents dans le milieu).
- Filtrer la phase organique et la recueillir dans un erlenmeyer préalablement pesé. En déduire la masse m_{exp} de la phase organique. On suppose que cette phase ne contient que d'alcène formé.

4. EXPLOITATION.

1. Écrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées des molécules. Identifier, par une couleur, les atomes de la molécule d'alcool perdus au cours de la réaction. Justifier alors le titre de ce tp.
2. Pourquoi l'erenmeyer est-il placé dans un bain d'eau glacée ?
3. Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?
Quel est le rôle de l'acide phosphorique dans cette expérience ? le rôle de la pierre ponce ?
4. Schématiser l'ampoule à décanter avec les phases aqueuse et organique et justifier la position respective de ces phases. Pourquoi ajoute-t-on la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ?
5. Calculer la quantité initiale d'alcool, notée $n(\text{ol})$, utilisée lors de l'expérience.
Quelle masse maximale d'alcène, notée m_{max} , peut-on obtenir ?
6. Définir le rendement η de la réaction, l'exprimer en fonction des masses m_{max} et m_{exp} puis le calculer.
7. Que permet de vérifier le spectre infrarouge de l'hydrodistillat obtenu ?
8. En utilisant l'un des trois termes « addition », « substitution » ou « élimination », rédiger une phrase décrivant la nature de la réaction de synthèse.
9. Vérifier, expérimentalement, que l'espèce constituant l'hydrodistillat comporte bien une double liaison $\text{C} = \text{C}$.
En utilisant l'un des trois termes « addition », « substitution » ou « élimination », rédiger une phrase décrivant la nature de la réaction et écrire son équation en utilisant les formules semi-développées.
10. Justifier la nécessité de recueillir le distillat dans un bain de glace.
11. Quel isomère peut se former en petite quantité lors de la déshydratation ? (nom et formule)

Document n°4 : réaction d'identification d'une double liaison $\text{C} = \text{C}$

La réaction entre un alcène et le dibrome a pour équation : $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$

Chacun des atomes de brome se lie à l'un des atomes de carbone de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ de l'alcène.

On peut tester la présence d'une double liaison dans une espèce chimique en ajoutant deux gouttes de cette espèce, à 1 mL de solution aqueuse orangée de dibrome dans un tube à essais. Si la solution aqueuse se décolore rapidement après agitation, l'espèce testée comporte une double liaison $\text{C} = \text{C}$ dans sa structure.

TP 2 : SYNTHÈSE D'UN DÉRIVÉ HALOGÉNÉ
3^{ème} Chimie fondamentale

Objectifs :

- Réaliser une synthèse chimique.
- Obtenir un dérivé halogéné à partir d'un alcool.
- Déterminer le rendement de la réaction.

1. Principe de la synthèse :

Le but est d'obtenir le dérivé halogéné **2-chloro-2-méthylpropane**.

Question : **Quel alcool doit-on faire réagir, et avec quel réactif** pour obtenir ce produit ?
(Pour vous aider écrivez la formule semi-développée du dérivé à obtenir)

Le dérivé halogéné à obtenir est insoluble dans la phase aqueuse, il se trouvera donc séparé après réaction.

Une fois extrait, on le purifiera par distillation fractionnée et nous le caractériserons.

Données :

	Alcool :	2-chloro-2-méthylpropane
Densité	0.781	0.836
T°éb (°C)	83	51
M (g/mol)	74.0	92.5

I Protocole expérimental :

1) Obtention du dérivé halogéné :

- a. Dans un erlenmeyer de 250 ml, **introduisez sous la hotte** et à l'éprouvette graduée **25 ml de l'alcool** à faire réagir.
- b. **Après avoir mis lunettes et gants**, introduisez **60 mL de solution concentrée d'acide chlorhydrique** (environ 11 mol/L) mesurés à l'éprouvette gradué.
- c. **Introduisez un barreau aimanté, adaptez un condenseur à air** puis placez l'ensemble sur un agitateur magnétique. Laissez agir **20 minutes**.

On doit obtenir deux phases distinctes, l'une aqueuse, et l'autre organique contenant principalement le dérivé chloré.

Question : Ecrivez l'équation de la réaction.

2) Séparation des deux phases et séchage :

- a. Retirez le barreau aimanté et **transvasez le mélange dans une ampoule à décantier**.
- b. **Identifiez la phase aqueuse puis évacuez-la** avec précaution, car elle est très acide.
- c. **Ajoutez** alors prudemment dans l'ampoule **50 mL d'hydrogénocarbonate de sodium** ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}^3_{(\text{aq})}$).
- d. **Quand le dégagement gazeux a cessé**, bouchez l'ampoule et retournez-la en maintenant correctement le bouchon, ouvrez le robinet afin d'évacuer les gaz.

- e. Agitez enfin l'ampoule pour favoriser le lavage de la phase organique.
- f. **Remplacez l'ampoule dans son support et débouchez-la. Evacuez de nouveau la phase aqueuse.**
- g. A la phase organique restée dans l'ampoule ajoutez **20 mL d'eau distillée**, agitez comme précédemment, **dégazer et laissez décanter. Evacuer encore la phase aqueuse.**

Recueillez la phase organique dans un erlenmeyer contenant 2 spatules de sulfate de magnésium anhydre. **Agitez pendant 5 minutes.**

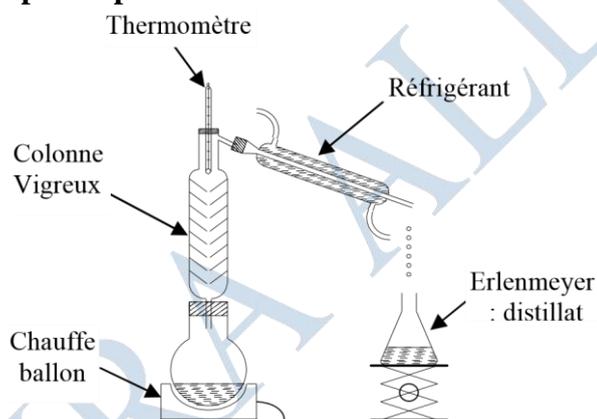
(si tout le solide s'est aggloméré, rajoutez un peu de sulfate de magnésium anhydre)

Questions :

- a. Comment **expliquer le dégagement gazeux** observé dans l'ampoule à décanter ? **Ecrivez l'équation de la réaction.**
- b. Quel est le rôle du **sulfate de magnésium anhydre** ?

3) Purification du produit obtenu :

- a. Après avoir laisser reposer quelques instants, **filtrez le mélange** et recueillez le filtrat dans un **ballon sec.**
- b. **Rincez le filtre avec 25 ml de cyclohexane** (il ne perturbera pas la distillation)
- c. **Ajoutez de la pierre ponce** dans le ballon et **réalisez le montage** à distiller ci-dessous.



Faites circuler l'eau dans le réfrigérant puis **chauffez à ébullition le ballon**. Remarquez la montée du front de condensation puis la forte augmentation de la température.

- d. **Notez la température** lorsque le produit distille, et recueillez celui-ci dans un **erlenmeyer, sec et pesé au préalable.**
- e. Lorsque tout le produit à été distillé, arrêtez le chauffe ballon et descendez-le d'en dessous le ballon.

Questions : faites un schéma légendé du montage de distillation.

III Résultats :

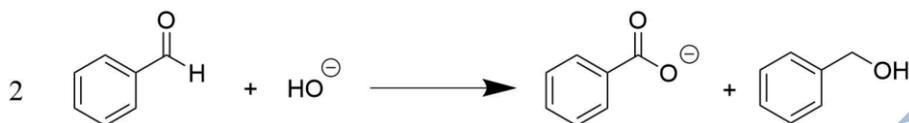
Déterminez la masse de distillat obtenu.

Questions :

- a. Comment **vérifier que le produit obtenu est un composé halogéné** ? Réalisez le test correspondant et concluez.

- b. Déterminez les **quantités de matière initiales des réactifs**, déduisez-en quel est le réactif limitant de la réaction.
- c. **Déterminez** la quantité maximale de composé halogéné attendue n_{\max} , puis la quantité réellement obtenue $n_{\text{réel}}$.
- d. **Déduisez-en le rendement de cette synthèse**, faites grâce à une réaction de substitution.

TP 3 : Réaction de Cannizzaro 3^{ème} Chimie fondamentale



Protocole

Produit

Composé	M (g/mol)	n (mmol)	Eq.	Toxicité
benzaldéhyde	106,122	100	1	Irritant
Potasse	39,0	180	1,8	Irritant, corrosif
éther diéthylique	/	/	/	Inflammable
acide chlorhydrique concentré	/	/	/	Corrosif
— Sulfate de magnésium anhydre				
— Alcoolbenzylique				
— Acide benzoïque				

Manipulation

1. Dans un erlen de 50 ml plongé dans un bain de glace, dissoudre sous agitation 10g de potasse dans 10 ml d'eau. Quand la solution est homogène, revenir à température ambiante.
2. Placer la solution dans un ballon de 50 ml. Introduire 10 ml de benzaldéhyde, on obtient un mélange blanchâtre, et chauffer à reflux pendant 1h30.
3. Ajouter 10 à 20 ml d'eau pour obtenir une solution homogène.
4. Refroidir et extraire avec 4 portions de 30 ml d'éther. Conserver la phase aqueuse
5. Sécher la phase organique et évaporer l'éther.
6. Refroidir la phase aqueuse dans un erlen de 100 ml dans un bain de glace. On acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. **Attention** : réaction exothermique. A pH=6 un solide blanc apparaît : l'acide benzoïque.
7. Filtrer et laver le solide avec 10 ml d'eau. Sécher à l'étuve.
8. On peut réaliser une recristallisation dans l'eau.

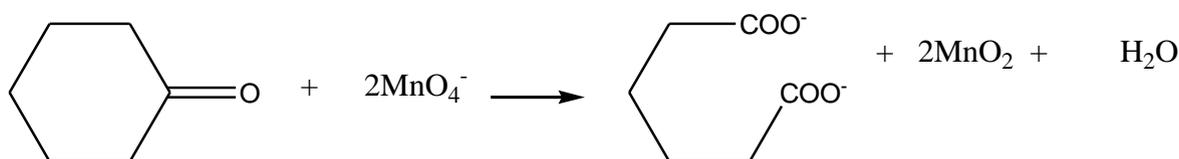
Caractérisation : IR, température de fusion de l'acide benzoïque (Température attendue 122 °C

La phase organique peut contenir des traces de benzaldéhyde. Injecter le mélange dissout dans l'éther en CPV. On déterminera au préalable les temps de rétention de l'alcool benzylique et du benzaldéhyde. Température de l'injecteur 220 °C ; température du four : 150°C

AMIRA ALLAOUA

TP 4 : La synthèse de l'acide adipique

3^{ème} Chimie fondamentale



SYNTHESE DE L'ACIDE HEXANEDIOÏQUE

L'acide hexane dioïque (acide adipique) de formule $\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ est un intermédiaire industriel important dans la synthèse des polyamides (nylons). C'est aussi un additif alimentaire (E355). Attention, ce composé est considéré comme nocif par ingestion ou par inhalation !

Mode opératoire :

1^{ère} partie • Dans un tricolde 250 ou 500 ml, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée, introduire :

- 5 g de permanganate de potassium.
- 50 ml d'eau.
- 3,5 g de cyclohexanone.

● Mettre en route l'agitation et chauffer au bain-marie (prendre au départ pour le bain-marie une eau à 30-35°C).

● Après quelques minutes, ajouter 3 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10%.

● Poursuivre le chauffage, et lorsque le bain-marie atteint environ 70°C, commencer l'addition de 200 mL d'une solution de permanganate de potassium à 60 g.L⁻¹ par l'ampoule de coulée (durée de l'addition : 25 à 30 minutes).

● Maintenir l'agitation et ne pas dépasser 80-85°C pour le bain-marie.

● Lorsque l'addition est terminée, enlever le bain-marie, laisser 10 minutes à température ambiante en maintenant l'agitation.

● Vérifier ensuite la disparition complète des ions permanganate. Pour cela, prendre une goutte de mélange réactionnel et la placer sur un verre de montre. Cette goutte ne doit plus avoir la couleur violette.

● S'il reste des ions permanganate, les détruire avec une solution de sulfite de sodium. Pour cela enlever le réfrigérant et l'ampoule de coulée et ajouter en plusieurs fois 20 g de sulfite de sodium solide au milieu réactionnel en maintenant l'agitation.

● Laisser encore 10 minutes à température ambiante.

● Filtrer sur Büchner pour éliminer le précipité brun abondant, rincer le tricol deux fois avec 10 mL d'eau distillée, puis laver le précipité deux fois avec 15 mL d'eau distillée.

● Transvaser le filtrat dans un bécher de 500 ml (si le filtrat n'est pas limpide, effectuer une seconde filtration sur Büchner).

● Réduire le filtrat d'environ 80 à 100 ml par ébullition (se placer sous hotte aspirante).

2^{ème} partie

● Placer le bécher contenant le filtrat dans un mélange eau-glace.

● Ajouter, sous la hotte et en agitant, de l'acide chlorhydrique concentré, ml par ml, jusqu'à obtenir un

pH nettement acide (pH =1), puis ajouter 10mLd'acideenexcès.

- Attendre la précipitation maximum de l'acide adipique puis filtrer sur Büchner ; laver le précipité deux fois avec 10mLd'eauglacée, bien essorer et sécher sur papier filtre.
- Effectuer une recristallisation du produit brut en utilisant l'eau comme solvant.
- Bien essorer le solide purifié, sécher sur papier filtre puis le mettre dans l'étuve (100°C).

Contrôle qualité :

- A. Température de fusion sur Banc Kofler.
- B. Bande IR caractéristiques des acides carboxyliques sous Spectrophotomètre IR.

Compte rendu

2. Calcul de rendement.

- 2.1. Calculer les quantités de matière de permanganate de potassium et de cyclohexanone introduits. Sachant que 2 moles de permanganate de potassium réagissent avec 1 mole de cyclohexanone, calculer la masse théorique d'acide adipique attendue.
- 2.2. Calculer le rendement global de la réaction et le rendement de la purification.

3. Questions sur le mode opératoire.

- 3.1. Donner la nature du précipité brun obtenu.
- 3.2. La préparation se fait en milieu basique. Sous quelle forme trouve-t-on le produit préparé à pH>7 ?
- 3.3. Quel est l'intérêt d'avoir le produit préparé sous cette forme ?
- 3.4. Indiquer le rôle du sulfite de sodium ou du thiosulfate de sodium utilisé.
- 3.5. Expliquer le rôle de l'acide chlorhydrique, en donnant l'équation de la réaction qui le met en jeu.

4. Spectroscopie IR

Sur les spectres infrarouges joints, repérer les bandes caractéristiques de l'acide adipique et du cyclohexanone.

Réaction de Cannizzaro

Cette réaction tient son nom de chimiste italien Stanislas Cannizzaro 1853, dans cette réaction correspond à la dismutation d'un aldéhyde ne possède un hydrogène en position alpha H α , par apport au groupement fonctionnel carbonyle.

La dismutation !

Une réaction dans laquelle un groupe fonctionnel se trouvera après la réaction sous forme de deux espèces l'une oxydée et l'autre réduite.

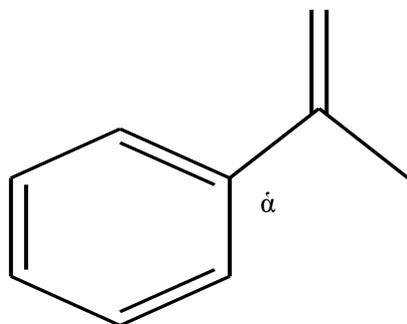


Figure-1 : La position d'hydrogène en α

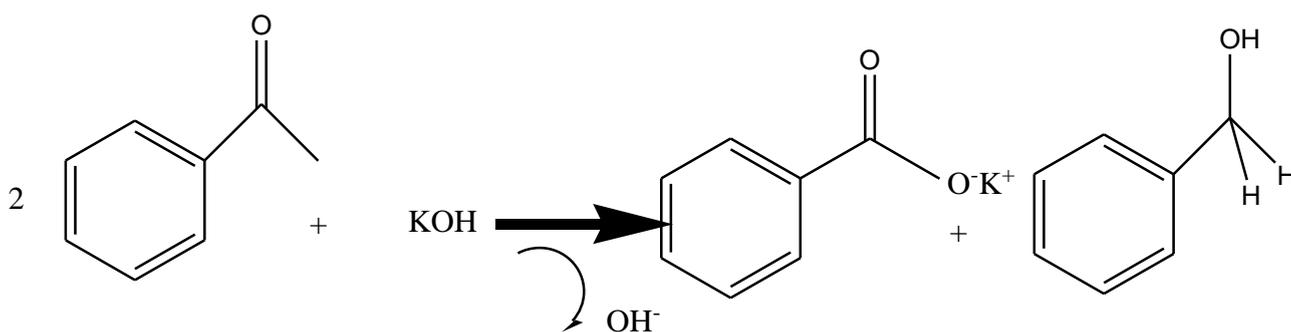


Figure-2 : Réaction

Mécanisme :

