

Partie II. La chimie créatrice	2
<i>TEXTE INTRODUCTIF DE JEAN-MARIE LEHN</i>	<i>2</i>
<i>PRESENTATION GENERALE.....</i>	<i>7</i>
<i>PROGRESSION.....</i>	<i>8</i>
<i>DOCUMENT SYNTHETIQUE : SECONDE, PREMIERE S, TERMINALE S, PHYSIQUE ET CHIMIE.....</i>	<i>9</i>
<i>GLOSSAIRE ET CONVENTIONS D'ECriture.....</i>	<i>10</i>
<i>OBJECTIFS BO</i>	<i>10</i>
<i>LIMITES DU PROGRAMME.....</i>	<i>10</i>
<i>SECURITE, GESTION DES DECHETS ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT.....</i>	<i>12</i>
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	<i>12</i>
<i>DOCUMENT NOMENCLATURE</i>	<i>13</i>
<i>DOCUMENT EDUCNET : SITES D'ACCES A DES BIBLIOTHEQUES DE MOLECULES.....</i>	<i>15</i>
<i>PROPOSITIONS DE T.P., D'ACTIVITES DOCUMENTAIRES ET TICE.....</i>	<i>18</i>
TP 1 ET 2 : APPRENDRE A LIRE UNE FORMULE CHIMIQUE : LES MOLECULES DE LA CHIMIE ORGANIQUE, IMPORTANCE DU SQUELETTE CARBONE, EMERGENCE DU GROUPE CARACTERISTIQUE.....	19
Influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools dans l'eau.....	19
Reconnaissance des groupes caractéristiques : -OH, -CO, -CO ₂ H, -NH ₂ , -X.....	19
Influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur la température d'ébullition de quelques familles de composés.....	20
Histoire de la chimie organique : Des synthèses et des hommes (recherche documentaire).....	22
L'inspecteur chimiste enquête (Travaux Pratiques).....	23
TP 3 : PASSAGE D'UN ALCOOL A UN ALDEHYDE, UNE CETONE ET/OU UN ACIDE CARBOXYLIQUE.....	27
TP 4 ET 5 (EVENTUELLEMENT) : UNE OU DEUX SYNTHESES AU CHOIX PARMi QUATRE PROPOSITIONS	34
PREAMBULE : REALISER UNE SYNTHESE AU LABORATOIRE	34
QUATRE PROPOSITIONS DE SYNTHESE.....	35
Synthèse 1 : Transformation d'un alcool en alcène	36
Synthèse 2 : Transformation d'un alcool en cétone.....	41
Synthèse 3 : Transformation d'une cétone en alcool.....	55
Synthèse 4 : transformation d'un alcool en dérivé halogéné	60

Partie II. La chimie créatrice

Texte introductif de Jean-Marie Lehn

Le texte écrit par Jean-Marie Lehn constitue une très belle présentation de l'esprit de cette partie : la chimie créatrice.

ALCHIMERES

Jean-Marie Lehn

*titulaire de la chaire de chimie des interactions moléculaires au Collège de France,
a reçu le prix Nobel de chimie en 1987*

Démiurge, prométhéenne,

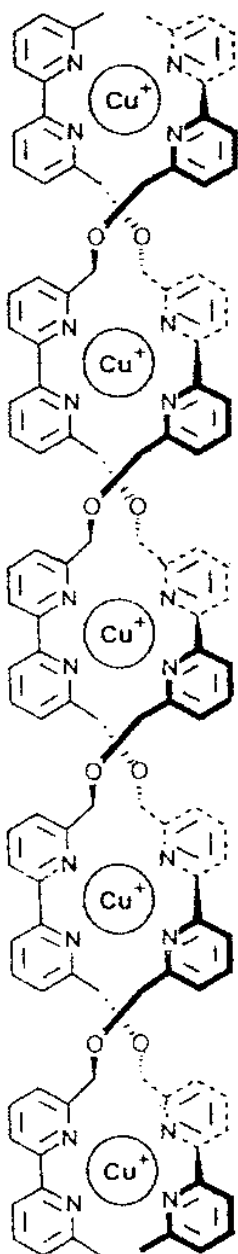
la Chimie a puissance sur le
réel !

Science de la matière et de ses transformations, elle fournit des structures pour des propriétés et élabore des procédés pour la synthèse de structures. Elle joue un rôle primordial dans notre compréhension des phénomènes matériels, dans notre capacité d'agir sur eux, de les modifier, de les contrôler et d'en inventer de nouvelles manifestations, molécules et matériaux nouveaux, doués de propriétés nouvelles ; nouveaux, en effet, car n'ayant pas existé avant d'être créés par recombinaison des agencements des atomes en des combinaisons et des structures inédites et infiniment variées.

Science de transfert aussi, nœud de communication et relais entre le simple et le complexe, entre les lois de la physique et celles du vivant, entre le fondamental et l'appliqué.

La vie est elle-même jeu moléculaire, certes complexe à l'extrême, mais obéissant aux règles qui régissent structures

Le présent texte, dans sa version initiale, accompagnait un ensemble de photographies de Tromeur (Rémanences Editions, 1991).



et transformations chimiques de la matière. Et elle n'exprime qu'un champ restreint de l'univers des variétés moléculaires, mais quelle démonstration de leurs potentialités !

La chimie, quant à elle, transcende les frontières, pour penser hybrides, *chimères*, bêtes fabuleuses et encore irréelles, sphinx, minotaures, licornes et autres croisements contre nature.

Par sa capacité de sans cesse recréer le réel, de s'inventer et se réinventer au fur et à mesure qu'elle se développe, par son pouvoir sur la nature des espèces matérielles et sur les transformations qui permettent de les produire et de les mettre en réaction, la chimie exprime sa *faculté créatrice*.

Comme l'artiste, le chimiste imprime dans la matière les fruits de son imagination créatrice. La pierre, les sons et les mots ne contiennent pas l'œuvre que le sculpteur, le compositeur, l'écrivain en modèlent. De la même manière, le chimiste crée molécules originales, matériaux nouveaux et propriétés inédites à partir des éléments que l'univers lui fournit.

Le propre de la Chimie n'est pas de découvrir seulement, mais d'inventer et de *créer* surtout. Le livre de la Chimie n'est pas à lire seulement, il est à écrire ! La partition de la Chimie n'est pas à jouer seulement, elle est à composer !

Mais l'œuvre chimique relève à la fois de l'*être* et du *paraître*. Elle ne s'exprime pas seulement sur la réalité sensible, l'*apparence* (couleur, texture, odeur, etc.), mais d'abord sur la structure intime de la matière, son *essence*.

De la plus simple, celle de l'eau par exemple, à la double hélice des acides nucléiques, porteurs de l'information génétique, la *formule chimique* exprime l'essence même de la matière, sa nature intime. Elle porte le message de la structure et des propriétés de la molécule et du matériau. Elle est un signe à trois dimensions, une représentation de la disposition réelle dans l'espace, des atomes formant la molécule.

Le signe moléculaire – *gravé dans la matière !* – décrit une réalité sensible, une réification du mot et du texte.

La langue chimique est langage et langue à la fois si, comme l'écrivait Roland Barthes,

« le langage est une législation, la langue en est le code ».

Les *transformations chimiques* sont les moyens par lesquels la chimie convertit ses objets les uns dans les autres et en crée de nouvelles formes. Elles représentent la patiente et profonde enquête du pouvoir sur la recomposition de la matière.

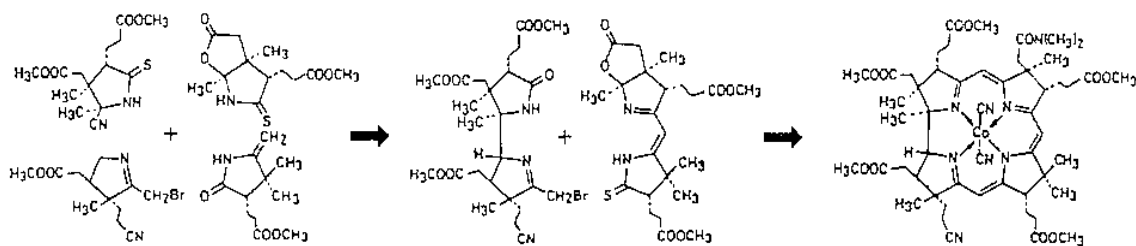
La flèche symbolique de la réaction chimique n'est pas flèche de l'espace ou du temps, mais flèche de la transformation des essences, de l'action sur la matière, flèche de la *mutation du réel*, convertissant les molécules parentes en leur descendance, forte de propriétés originales.

A + B + C... en réaction X + Y + Z...

Flèche aussi de Paul Klee :

« Père de la flèche est la pensée : comment étendre ma portée vers là-bas ? »

« Et la flèche vole dans le sens de l'action ».



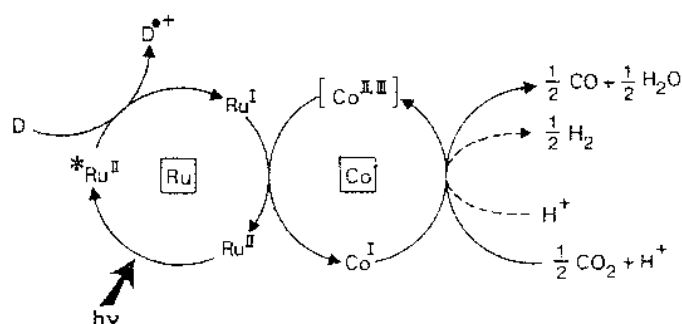
Et la flèche peut être lumière,

$h\nu$
photo-Chimie

interaction entre lumière et matière.

Chimie où le grain de lumière, le photon $h\nu$, porte l'impulsion, absorbé par la matière, il l'élève dans un état nouveau, d'énergie supérieure, riche de transformations latentes, dormantes, qu'il met en état de se faire.

Ainsi au sein de la molécule et de la matière se déclenche une cascade de transformations nées de la rencontre avec le rayonnement initial.

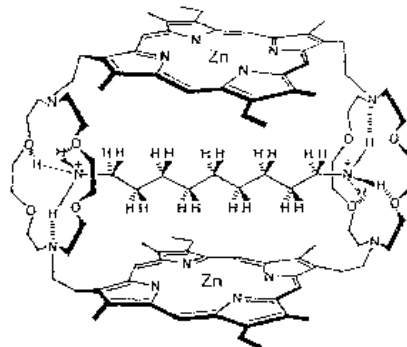
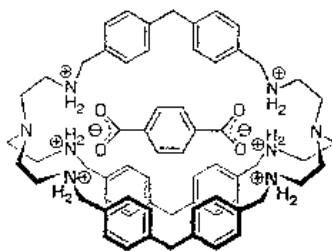
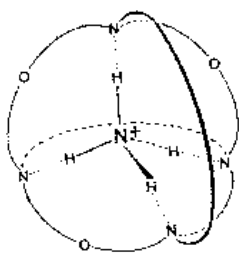


Par-delà la molécule s'étend la *chimie supramoléculaire*, où les interactions entre espèces moléculaires définissent le lien, l'action et la réaction, bref, le comportement des individus et des populations moléculaires : leur *structure* individuelle ou sociale en tant qu'ensemble ayant son organisation propre ; leur *stabilité* ou leur *fragilité*, leur tendance à s'associer ou à s'isoler ; leur sélectivité, aptitude à se reconnaître, « affinités électives » ; leur dynamique, fluidité ou rigidité des structures, tensions, mouvements et réorientations ; leur réactivité, actions réciproques et transformations mutuelles.

Il est ici question de comportement moléculaire, d'attraction, de répulsion, d'action et de réaction : toute une sociologie des populations moléculaires ! reposant sur la mise en œuvre de l'information portée par les espèces

pour reconnaître, transformer, transférer,
s'auto-organiser et pourquoi pas

se reproduire !



Par la plasticité des formes et des fonctions de la molécule et du matériau,
par sa puissance créatrice ainsi que par son rôle de relais, la chimie n'est pas sans analogie avec

l'Art,

démarche de transfert par l'œuvre créée.

Une molécule s'édifie en une architecture qui a ses fondations, ses charpentes, ses volumes et ses agencements, ses espaces ouverts et fermés, ses passages dangereux et ses garde-fous protecteurs, ses ornements.

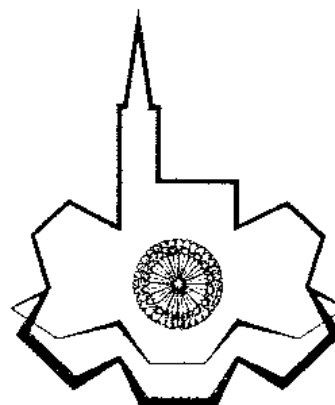
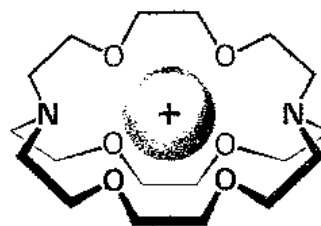
Si la chimie est architecture et sculpture, elle est aussi musique, construction rigoureuse d'une fugue, subtilité des variations, utilisation judicieuse des instruments, parcours en soliste, renforcement par l'orchestre... On pourrait ainsi analyser à loisir les résonances artistiques de la chimie. Il est significatif que l'on parle d'alchimie du verbe, des sons et des couleurs. Ici le langage porte la pulsion fondamentale de la puissance créatrice, et ne trouve pour exprimer l'essence de la Poésie, de la Musique et de la Peinture, que l'Alchimie, la poétique de la Chimie !

Art-Chimie

All-Chimie

Tout est Chimie

Jean-Marie Lehn



Présentation générale

Cette partie constitue une introduction à la chimie organique : les exemples de cette partie, la chimie créatrice, sont tous empruntés à des molécules de la chimie organique.

Cette partie comporte

Tableau de présentation générale avec indication des heures de cours (HC) et du nombre de T.P.

Document synthétique : Seconde, Première S, Terminale S, physique et chimie permettant de visualiser les relations entre les contenus des programmes de chimie et de physique des trois années de Lycée (parus au BO pour Seconde et Première S et mis en consultation pour Terminale S).

Glossaire et conventions d'écriture

Objectifs parus au Bulletin Officiel

Limites de cette partie du programme

Sécurité, gestion des déchets et protection de l'environnement

Bibliographie

Document nomenclature

Document Educnet : sites d'accès à des bibliothèques de molécules

Propositions de T.P., d'activités documentaires et TICE

Progression

11 HC (1 heure de cours de chimie chaque semaine)

4 ou 5 TP (2 heures par quinzaine)

BO	Indication de durée	Cours	Activités et documents
II.A II.B 1&2	5 HC 2 TP	Introduction à la chimie organique : historique et importance. Apprendre à lire une formule chimique : le squelette carboné et ses modifications. Applications industrielles.	TP1 et 2* : Apprendre à lire une formule chimique : les molécules de la chimie organique, importance du squelette carboné et du groupe caractéristique. ▪ Travaux pratiques au laboratoire : - influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools dans l'eau, - tests de reconnaissance de groupes caractéristiques, - l'inspecteur chimiste enquête ▪ Activités documentaires : - des synthèses et des hommes, - analyse de tableaux de données physico-chimiques. ▪ Utilisation des modèles moléculaires. ▪ Utilisation des TICE : - sites d'accès à des bibliothèques de molécules, - logiciels de nomenclature. Document nomenclature.
II.B 3	4 HC 2 ou 3 TP	Groupes caractéristiques en chimie organique et initiation à la réactivité. Illustration de la réactivité des alcools. Comment passer d'un groupe à un autre ?	TP3 : Initiation à la réactivité : passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone, et/ou un acide carboxylique. TP4 (et 5) : Comment passer d'un groupe caractéristique à un autre ? Une ou deux synthèses.
II	2 HC	Evaluation de la partie II	

*Ces deux séances en classe dédoublée au laboratoire (TP1 et 2) d'une durée globale de 4h peuvent donner lieu à diverses activités qui sont explicitées dans ce tableau et sont à considérer comme des propositions. L'enseignant opère des choix en conséquence.

Document synthétique : Seconde, Première S, Terminale S, physique et chimie

11 HC (1 heure de cours de chimie chaque semaine)

4 ou 5 TP (2 heures par quinzaine)

Seconde BO

Chimique ou naturel ?

Exemples de molécules en chimie organique
avec schémas de Lewis dans des cas simples
(BO 2d) I

Techniques de labo, risques et sécurité

Légende



Chimie, partie II

Chimie, autres parties

Première BO

Chimie créatrice

- Histoire de la chimie organique, définition, omniprésence
- Apprendre à lire une formule chimique
 - Squelette carboné
 - Groupe caractéristique
 - Relations structure – propriétés :
température d'ébullition, solubilité
 - Tests de reconnaissance des groupes :
-OH/>CO/-CO₂H/-NH₂/-X

- Initiation à la réactivité
1 famille : alcools, groupe -OH

- Aménagement fonctionnel : passage réciproque d'un groupe caractéristique à un autre

- Détermination de quantités de matière I
- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique : réactif limitant (synthèses) I

Réactions acido-basiques
Réactions d'oxydoréduction
I.D2 et 3

Transports, chauffage
III

Terminale consultation

- Esters - COOR IV.1&2
comparaison réactivité acide-anhydride d'acide
- Catalyse IV.3

Glossaire et conventions d'écriture (voir introduction)

Famille de composés
Groupes caractéristiques
Transformation et réaction, utilisation des flèches,

Objectifs BO

L'objectif de cette partie est de faire apparaître qu'une formule chimique a du sens pour un chimiste, qu'elle évoque des propriétés physiques et chimiques, qu'elle est un outil qui lui permet de rationaliser et de prévoir le comportement des espèces chimiques. Les molécules organiques ont été choisies pour atteindre cet objectif.

L'élève met en évidence lors d'un travail expérimental complété par un travail documentaire que les molécules de la chimie organique comportent un squelette carboné et éventuellement un ou plusieurs groupes caractéristiques (groupes fonctionnels). La démarche consiste ensuite à développer la lecture des squelettes carbonés en montrant leur diversité, leur influence sur les propriétés des molécules et à présenter des modifications possibles de ces squelettes carbonés : allonger, raccourcir, ramifier, cycliser ou déshydrogéner. Les applications industrielles choisies pour illustrer ces modifications sont empruntées tout particulièrement à la chimie du pétrole qui conduit aux carburants et aux polymères.

Dans cette partie, l'objectif est aussi d'initier à la réactivité sous deux aspects : exploration du champ de réactivité d'une famille de composés (en l'occurrence les alcools), et synthèses montrant le passage d'un groupe caractéristique à un autre. Les synthèses effectuées mettent en œuvre les techniques de base d'un laboratoire de chimie. Elles conduisent à préciser à nouveau les règles de sécurité et de protection de l'environnement. Chaque fois que possible, des applications industrielles sont présentées. La chimie est créatrice de ses objets comme l'illustre la multitude et la diversité des molécules ainsi que la richesse de leurs applications.

Cette partie du programme permet aussi à l'élève d'élargir sa culture scientifique.

Limites du programme

a) Nomenclature : les compétences exigibles sont : « Donner le nom des alcanes (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus) et pour l'isomérisie de constitution : « Prévoir les isomères de constitution d'une molécule à partir de sa formule brute (en se limitant aux alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus). » Les limites des compétences exigibles en termes de nomenclature sont ainsi précisées.

Pour les autres familles de composés, l'objectif est d'être capable de reconnaître un groupe caractéristique au vu d'une formule semi-développée plane ; les molécules étant souvent écrites en écriture topologique, l'élève se familiarise en classe de première S sans que ce soit pour autant une compétence exigible. Pour ce qui est de la nomenclature, seul le nom du suffixe (alcools/ol, aldéhydes/al, cétones/one, acides carboxyliques/oï que, amines primaires/amine) ou du préfixe (composés chlorés/chloro) est indiqué avec mention de l'indice du carbone porteur du groupe caractéristique. Aucune compétence exigible n'est formulée ; l'objectif est de donner à l'élève quelques repères.

Pour ce qui est des noms usuels, l'IUPAC dit : « Un nom usuel ne peut être éliminé s'il est d'emploi courant ; son usage est même parfois recommandé, exemple acétone à la place de propanone. Il importe donc dans un texte donné à l'élève (dans le cas de molécules simples) de mentionner à la fois le nom systématique et le nom trivial d'un produit qui figure sur l'étiquette du flacon (acide acétique/acide éthanoï que, par exemple).

Voir document nomenclature.

b) Les composés halogénés (en se limitant aux composés chlorés) sont introduits en tant que groupe caractéristique en raison de leur importance comme intermédiaires de synthèse et parce qu'un solvant chloré (en l'occurrence le dichlorométhane) a été utilisé en classe de seconde avec mention des conditions strictes d'utilisation et de récupération. C'est l'occasion de revenir sur l'évaluation du risque et la gestion des déchets. Par ailleurs si l'enseignant choisit de faire une synthèse permettant de préparer un composé halogéné (transformation du 2-méthylpropan-2-ol en 2-chloro-2-méthylpropane proposée dans la synthèse 4). Le composé préparé pouvant être conservé pour l'année suivante en vue d'effectuer un test caractéristique, la synthèse peut ainsi avoir pour objectif complémentaire une réflexion économique sur le coût des produits au laboratoire du lycée et sur la gestion des déchets.

c) Concernant les amines (en se limitant aux amines primaires), il s'agit de reconnaître le groupe -NH_2 d'une amine primaire sur une molécule dont la formule chimique est donnée. Il est possible de mettre en évidence leur caractère basique à l'aide du papier pH. L'objectif est de faire le lien avec les acides aminés déjà rencontrés par la plupart des élèves en sciences de la vie.

d) Représentation des molécules

Formule semi-développée plane (éventuellement développée), apprentissage de l'écriture topologique (sans compétence exigible).

Les élèves ont vu en classe de seconde (BO n°6, HS du 12 août 1999, partie II.2 : De l'atome aux édifices chimique, p. 14) :

- *Les règles du « duet » et de l'octet*

a) Énoncé des règles de stabilité des atomes de gaz nobles (ou « rares »), inertie chimique.

b) Application aux ions mono-atomiques stables.

c) Application aux molécules à l'aide du modèle de Lewis de quelques molécules.

Dénombrement des doublets d'électrons liants et non liants.

Notion d'isomérisation.

- *La géométrie de quelques molécules simples*

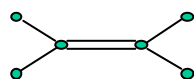
Disposition relative des doublets d'électrons en fonction de leur nombre.

Application à des molécules ne présentant que des liaisons simples.

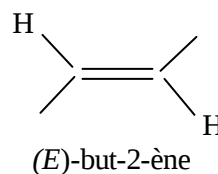
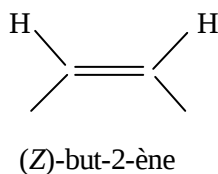
Représentation de Cram.

Dans la partie : *La chimie créatrice*, ces notions sont réinvesties dans la question : « Comment l'atome de carbone établit-il des liaisons avec d'autres atomes ? » et la compétence exigible : « A l'aide des règles du duet et de l'octet, décrire les liaisons que peut établir un atome de carbone avec ses atomes voisins » et en commentaires : « Les représentations de Lewis des molécules permettent d'identifier les liaisons simple, double et triple et de préciser leur orientation dans l'espace ». Pas plus en Première qu'en Seconde la méthode VSEPR n'est nommée.

Pour des molécules comportant une double liaison $\text{C}=\text{C}$, les élèves ont à savoir que tous les atomes repérés par un point vert sur le schéma ci-dessous sont dans le même plan.



La mise en évidence de l'isomérisation est alors faite à partir de cette formule et la nomenclature *Z* et *E* est définie avec les atomes d'hydrogène :



Sécurité, gestion des déchets et protection de l'environnement (voir introduction)

Concernant la sécurité, il n'y a pas de label d'une commission sécurité sur les propositions du GE, mais un avis a été pris auprès de personnes compétentes pour l'évaluation des risques dans un laboratoire d'enseignement secondaire. Respecter des consignes de sécurité, être capables de lire et comprendre les pictogrammes, les phrases de risques et de sécurité sur une flacon (en s'aidant de documentation), respecter les consignes quant à la gestion des déchets concernant les produits utilisés au laboratoire de chimie en classe de première S (acides, bases, oxydants, réducteurs, produits organiques, en particulier les solvants) constituent des objectifs d'apprentissage de la classe de Première S.

Travailler sur des petites quantités (minichimie) permet de diminuer le coût des synthèses et de respecter la protection de l'environnement.

Il est conseillé de conserver les produits synthétisés d'une année sur l'autre ; ils peuvent être utilisés lors de l'étude de reconnaissance de groupes caractéristiques.

Bibliographie

WEISSERMEL K. ARPE (1999). *Chimie organique industrielle*. De Boeck Université.

VIGNES J.L. ANDRE G. KAPALA F. (1998). *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*. Centre de ressources pédagogiques en chimie, 7^{ème} édition.

BLANCHARD-DESCE M., FOSSET B., GUYOT F., JULLIEN L., PALACIN S. (1987). *Chimie organique*. Hermann.

BEAUDOUIN G.J., CHAVANNE M., FLAMAND E., JULLIEN A. (1986). *Chimie organique expérimentale*. Belin.

Ressources Educnet et sites d'accès à des bibliothèques de molécules : voir document Educnet.

Le jeu Moléco peut être aussi utilisé (produit par le CNRS). A ce jour le jeu est épuisé, mais il en existe déjà dans certains établissements (une forte demande pourrait peut-être conduire à sa réédition).

Histoire de la chimie organique

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'ouvrages permettant de sélectionner des textes directement utilisables pour une histoire de la chimie organique. Le document d'accompagnement de la classe de seconde ouvrirait des piste de réflexion sur les techniques dans la partie : *Entrées historiques*. Il est possible de s'y reporter.

Ci-dessous, quelques ouvrages d'accès assez facile en histoire des sciences

AFTALION F.(1988). *Histoire de la chimie*, Masson. (Point de vue industriel surtout. Utile pour la période XIXe-XXe) (épuisé mais disponible dans de nombreuses bibliothèques).

DAUMAS M. *Histoire générale des techniques*, PUF, également réédité en format de poche récemment.

JACQUES J. (1992). *La molécule et son double*. Hachette.

JACQUES J. (2000). *Un chimiste au passé simple*. Odile Jacob.

TATON R., *Histoire générale des sciences*, PUF, réédité en format de poche récemment, trois tomes, quatre volumes.

VIDAL B. (1985). *Histoire de la chimie*, Que sais-je ? n° 65, PUF.

Document nomenclature

Référence bibliographique

PANICO R., RICHER J.C. (1994) *Nomenclature UICPA des composés organiques*. Masson

Limites

- alcanes comportant une chaîne de 6 atomes de carbone au plus,
- composés ne comportant qu'un groupe caractéristique ou qu'une liaison double carbone-carbone.

1. Alcanes

- La chaîne linéaire la plus longue est déterminée, c'est la chaîne principale qui identifie l'alcane :

Nom des 6 premiers alcanes linéaires	n	nom
	1	Méthane
	2	Ethane
	3	Propane
	4	Butane
	5	Pentane
	6	Hexane

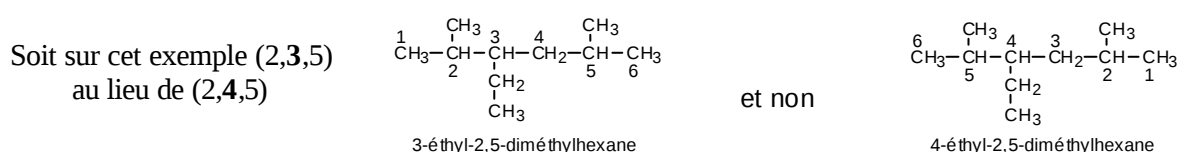
- Les groupes alkyles (groupes substituants) sont identifiés et nommés :

Nom de groupes alkyle	Groupe	Nom usuel	Nom systématique
	CH_3-	/	méthyle
	CH_3-CH_2-	/	éthyle
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	/	propyle
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isopropyle*	1-méthyléthyle

*nom usuel de préférence

- La chaîne principale est numérotée afin que le chiffre obtenu par l'ensemble des indices soit le plus bas et les groupes substituants sont classés par ordre alphabétique sans tenir compte des préfixes multiplicatifs.

L'ensemble des indices le plus bas est celui qui, comparé à un autre ensemble d'indices, chacun classé par ordre croissant (indépendamment de la nature des substituants), présente l'indice le plus bas au premier point de différence :



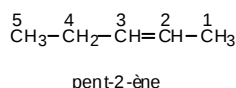
Préfixes multiplicatifs

1	mono	3	tri
2	di	4	tétra

2. Alcènes

La présence d'une double liaison est indiquée en remplaçant la terminaison « ane » du nom de l'alcane par la terminaison « ène ».

L'indice le plus bas possible est attribué à la double liaison et seul l'indice le plus bas des deux atomes de la liaison double est cité.



3. Composés dont la chaîne porte un groupe caractéristique

La méthode comporte les étapes successives suivantes :

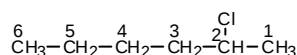
- identification du groupe caractéristique (COOH , $>\text{CO}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{X}$) qui est désigné par un suffixe sauf dans le cas des composés halogénés où le groupe caractéristique est nommé par un préfixe ;
- détermination de l'alcane qui correspond à la chaîne carbonée la plus longue portant le groupe caractéristique ;
- numérotation de la chaîne carbonée de l'alcane, le sens de la numérotation est tel que le groupe caractéristique est affecté du plus petit indice ;
- identification des groupes alkyles ;
- préfixes classés dans l'ordre alphabétique ;

a) Composés halogénés

- Les noms substitutifs sont formés en plaçant les préfixes : chloro-, bromo-, devant le nom de l'alcane.

Groupes caractéristiques désignés par des préfixes

Famille de composés	Groupe caractéristique	Préfixe
chlorure	-Cl	chloro-
bromure	-Br	bromo-



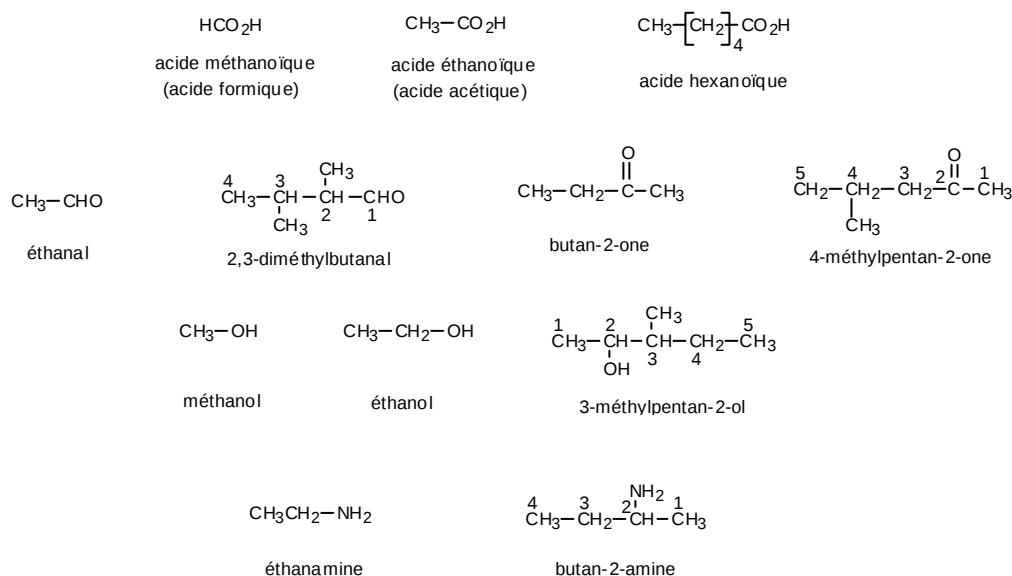
2-chlorohexane

b) Alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines primaires

Suffixes utilisés pour désigner les groupes caractéristiques au programme

Famille de composés	Groupe caractéristique	Suffixe
Acide carboxylique	$-\text{COOH}$	Acide ...-oïque
Aldéhyde	$-\text{CHO}$	-al
Cétone	$>\text{CO}$	-one
Alcool	$-\text{OH}$	-ol
Amine primaire	$-\text{NH}_2$	-amine

L'atome de carbone du groupe caractéristique porte le numéro 1 dans le cas de l'acide carboxylique, et de l'aldéhyde.



Document Educnet : sites d'accès à des bibliothèques de molécules

« Ce document est préparé par le groupe d'enseignants travaillant sur les usages d'internet en physique chimie (voir <http://www.educnet.education.fr/phy/interpc/>). Il est rappelé que toute utilisation d'un document provenant du web doit s'accompagner du respect de la licence qui lui est attachée ».

L'enseignant peut puiser dans ce document des exemples, dans le cadre des TP1 et 2, en vue de reconnaître des groupes caractéristiques à partir de différentes représentations des molécules.

LES OUTILS GRATUITS

Plug-in (logiciels à installer pour visualiser des molécules dans un navigateur

Ils permettent de visualiser et de manipuler des molécules dans des pages HTML

Spécifiques	adresse de téléchargement	taille	extension	Fonctionnalités
Chime de Chemscape	http://www.mdlchime.com/chime/	2,03 Mo	.pbd .mol .xyz ...	2D et 3D, rotation, formatage, sauvegarde, scripts RASMOL
Chem3D	http://www.cambridgesoft.com/products/family.cfm?FID=3	3,9 Mo		
ChemSketch	http://www.acdlabs.com/download/chemsk.html	5,62Mo		
WebLab	http://www.msi.com/download/index.html	4,4Mo		

Certains modèles peuvent être également manipulés avec des plug-ins généraux de taille parfois importantes et nécessitant des machines puissantes (pour la visualisation des orbitales par exemple) :

Général	adresse de téléchargement	taille	extension	Fonctionnalités
VRML				
Worldview	http://www.cai.com/cosmo/	11.9 Mo		3D avec 6 styles
CosmoPlayer	http://www.cai.com/cosmo/	3,13 Mo		

Un logiciel de visualisation tridimensionnelle de molécules qui lit plusieurs formats (pdb, .mol,...)

RASMOL version 2.6 menus en fr	http://www.inrp.fr/Access/Biogeno/model3d/rasmol.htm	492 ko		à cette page également documentation et formation
RASMOL 2 version 2.6 (PC,Mac,linux)	http://mc2.cchem.berkeley.edu/Rasmol/v2.6/			

Logiciel pour dessiner les molécules

ISIS Draw	http://www.mdlchime.com/chime/ http://www.logilabo.com/lol/Isis.htm	4,9 Mo +(aide) 3,3 Mo
ChemBasic	http://www.acdlabs.com/download/chembas.html	2,4 Mo
Langage basé sur le basic		

Pour les curieux de l'informatique la description du format des fichiers :

mdl	http://www.mdlchime.com/chime/	645 ko
-----	---	--------

Sur le cédérom proposant des extraits des sites académiques en mars 2000 publié par la direction de la technologie et distribué par les académies (voir présentation à <http://www.educnet.education.fr/phy/publicat/cederom.htm>) :

(TICE en sciences physiques et chimiques)	à partir de la page d'accueil (/default.htm) :	
<u>extraits des services académiques</u> :		
Orléans-Tours : présentation de CHIME (orleans-tours\bd\Exemples\cours\lycee\chimie\Default.htm) et accès direct au téléchargement en ligne.		
Reims : (/reims/seconde2000/Molecules/molecules.htm) présentation et téléchargement de Rasmol et de Chime ainsi que le téléchargement d'une bibliothèque qui contient 11 molécules : acide acétique, acide chlorhydrique, ammoniac, butane, D-glucose, oxyde de diméthyle, eau, éthanamine, éthane, éthanol, méthane.		
(/reims/sites/Sitescollege/visumol.htm) : une présentation niveau collège de P.SEUBE		
Nice : (nice/STEREOINTERNET/index.htm) téléchargement de Chemscape en ligne et exemples d'utilisation en TS (exercices avec forme topologique +visualisation 3D)		

Sur les sites académiques actuellement :

Bibliothèques de molécules :	http://www.ac-nice.fr/physique/rasmol/index.htm
Avec bibliothèque de molécules (Rasmol)	

Description de chime et rasmol	http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/seconde2000/Molecules/molecules.htm
Pages avec les adresses de téléchargement...	

Quelques exemples avec chime	http://www2.ac-lille.fr/lamartine-h/Sciences/sciences.htm
------------------------------	---

Applications sous LINUX	http://www.ac-grenoble.fr/carmi-internet/ge/liens-affiche.php?type=sciences
-------------------------	---

Un TP	http://www.ac-rouen.fr/lycees/malraux/labophychim/molecules/TPmolecules.htm
-------	---

Rasmol et chime	http://www2.ac-lyon.fr/enseigne/biologie/ress/logiciel/telecharge.html
Avec des exemples	

Biologie	http://www.ac-montpellier.fr/pedagogie/disciplines/svt/immunite/rasmol.htm
----------	---

Fonctions élémentaires de chime	http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/EXOINTER/logmolrec/chime.htm
---------------------------------	---

Chemis3D	http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/divers/Java/Chem3D-new/Chemis3D0F.htm
Applet utilisable dans des pages Web	

Des liens	http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/sites/Info_internet/INFO%20SP.htm#n6
logiciel de création Molda	

Collège	http://www.ac-reims.fr/datice/sc_physiques/sites/Sitescollege/visumol.htm
---------	---

Collège	http://www.ac-limoges.fr/bleucl/physique-chimie/prescol.html
---------	---

Quelques autres sites :

WebMolecules	http://www.webmolecules.com
Un site de référence avec plus de 2000 molécules	

Biogeo INRP	http://www.inrp.fr/Acces/Biogeo/model3d/visu3d.htm
Avec liens vers rasmol et chime	

Université de Strasbourg	http://www-physique.u-strasbg.fr/~udp/articles/chimie/weblab.htm
utilisation de MSI et WebLab viewer	

Université de Liège	http://www.ulg.ac.be/mslab/htm.mslab/Teaching/teaching.html
---------------------	---

Jussieu	http://haydn.cicrp.jussieu.fr/documentation/internet/logiciels.html
Très riche ; une source de référence A EXPLOITER !!!	

ChemNews	http://www.chemnews.com/french/index.cfm
Des articles sur chem3D	

Images animations scripts..	http://212.198.113.17/evariste/themes/intranet.htm
-----------------------------	---

Stéréochimie au Lycée Faïdherbe	http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/udpd.htm
Texte UDP avec liens	

Lycée Claude de France	http://perso.wanadoo.fr/mgillet/lycee/mol3d/index.htm
------------------------	---

Propositions de T.P., d'activités documentaires et TICE

Attention ! à laisser les élèves en contact avec la réalité, **il est essentiel d'avoir une approche concrète des produits**. Chaque fois que possible, lorsqu'il ne s'agit pas d'activités expérimentales, mettre les « produits » dans la salle, faire observer leur apparence (état physique, couleur, viscosité), l'étiquette originale du flacon, situer ce produit dans la vie courante et industrielle (utilisation, intérêt et applications).

Premier objectif : importance du squelette carboné et du groupe caractéristique

Apprendre à lire une formule chimique : TP 1 et 2

Les relations structure-propriétés sont illustrées par la mise en évidence de l'importance du squelette carboné et des groupes caractéristiques.

O Travaux pratiques au laboratoire :

L'influence du groupe caractéristique est montrée expérimentalement par l'étude de la solubilité de quelques alcools dans l'eau. Des éléments d'interprétation sont donnés en termes d'énergie de cohésion dans la partie III : *L'énergie au quotidien*. Des tests de reconnaissance permettent d'identifier les groupes caractéristiques au programme de la classe de première S (voir ci-après).

O Activités documentaires :

- histoire de la chimie organique,
- modification du squelette carboné : allonger, raccourcir, modifier, déshydrogéner, cycliser ? Importance industrielle de ces transformations, aspects énergétiques.
- analyse de tableaux de données physico-chimiques, en particulier température d'ébullition de différentes familles de composés et comparaison, en vue de montrer l'importance du squelette carboné et l'influence d'un groupe caractéristique (voir ci-après).

O Utilisation des modèles moléculaires :

- familiarisation avec la représentation de molécules dans l'espace,
- mise en évidence de l'isomérisation, Z et E.

O Utilisation des TICE :

- sites d'accès à des bibliothèques de molécules en vue de l'identification des groupes caractéristiques,
- logiciels de nomenclature, en vue d'une introduction simple à la nomenclature en chimie organique.

Deuxième objectif : initiation à la réactivité et au passage d'une famille de composés à une autre

TP 3 : Passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone et/ou un acide carboxylique, illustre la réactivité d'une famille chimique, les alcools, et le passage d'un groupe caractéristique à un autre.

Ce passage est également abordé sous l'angle des synthèses. Plusieurs synthèses sont proposées. Elles donnent lieu à un ou deux TP (à choisir).

TP 4 & 5 : Transformation d'un alcool en alcène, transformation d'un alcool en cétone, transformation d'une cétone en alcool, transformation d'un alcool en composé halogéné.

Objectif transversal : culture scientifique et sensibilisation au risque chimique.

Travaux pratiques

TP 1 et 2 : Apprendre à lire une formule chimique : les molécules de la chimie organique, importance du squelette carboné, émergence du groupe caractéristique

Objectif

Sensibiliser à partir d'observations expérimentales et à l'aide de l'analyse de tableaux de données physico-chimiques aux relations structurepropriétés : importance du squelette carboné et du(des) groupe(s) caractéristique(s) qui lui sont attaché(s).

Il s'agit d'observer, de faire émerger des propriétés et de donner quelques éléments simples d'interprétation. Il ne peut être question de donner des interprétations complètes ou développées, les élèves n'ayant pas les connaissances correspondantes et les phénomènes étant, en eux-mêmes, assez souvent complexes à interpréter.

Influence de la chaîne carbonée sur la solubilité des alcools dans l'eau

Dans des tubes à essai numérotés, mettre environ 5 mL d'eau puis, à l'aide d'un compte-gouttes, ajouter goutte à goutte les alcools proposés dans le tableau ci-dessous. Après chaque goutte, agiter et observer la miscibilité, ou non, des espèces du mélange. Noter les résultats.

Les alcools proposés ont des densités voisines donc il n'est pas nécessaire d'utiliser une pipette graduée pour ajouter des quantités de matière rigoureusement identiques compte-tenu de l'objectif.

	<i>d</i>	Solubilité dans l'eau
Ethanol ⁽¹⁾	0,7800	très soluble
Hexan-1-ol ⁽²⁾	0,8100	peu soluble
Dodécan-1-ol ⁽³⁾	0,8200	insoluble

⁽¹⁾L'éthanol dénaturé (53 F HT le litre), ⁽²⁾l'hexan-1-ol à 98% (103 F HT le litre), ⁽³⁾le dodécan-1-ol à 98% (134 F HT le litre) conviennent.

Reconnaissance des groupes caractéristiques : -OH, -CO, -CO₂H, -NH₂, -X

Les enseignants indiquent aux élèves les groupes caractéristiques faisant partie du programme et les tests de reconnaissance à leur disposition. Les produits préparés en synthèse une année peuvent être conservés pour l'année suivante et être utilisés lors des tests de reconnaissance.

- Alcènes : **solution aqueuse de dibrome.**

- Composés carbonylés :

aldéhydes et cétones : **2,4-dinitrophénylhydrazine,**

aldéhydes : **liqueur de Fehling ou réactif de Tollens.**

- Alcools primaires et secondaires : **ions permanganate en milieu acide.**

- Composés halogénés : **solution de nitrate d'argent(I) à 2% en masse dans l'éthanol absolu**, en se limitant à la reconnaissance des composés halogénés tertiaires.

- Acides carboxyliques et amines : test au **papier pH** sur des solutions aqueuses (attention à la coloration des produits utilisés qui risquent, comme tout produit coloré, de perturber la lecture).

La préparation et les modes d'utilisation de ces tests sont connus des enseignants, ainsi que les réactions mises en jeu. Le test des composés halogénés étant généralement moins connu, il est présenté ci-dessous. Ces tests sont réinvestis au TP 3 tout particulièrement, mais aussi lors des synthèses en vue de confirmer la nature du groupe caractéristique du produit formé (TP 4 et 5).

Une liste de « produits » avec indication de leur formule chimique et de leur nom en nomenclature officielle (ou mieux si possible de bouteilles contenant ces « produits ») est distribuée aux élèves, ainsi que des flacons ou des tubes à essai portant un numéro mais « ayant perdu leur étiquette » !

Comment identifier le contenu des flacons ?

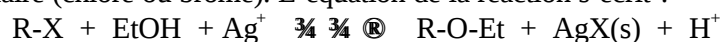
Les élèves mettent en place une stratégie pour effectuer les tests leur permettant de conclure. Ils sont alors en mesure de reconnaître le groupe caractéristique, à l'aide de la formule chimique et du nom du « produit ».

Ce TP est aussi l'occasion de rappeler les règles de sécurité dans l'emploi des produits et dans la gestion des déchets de laboratoire (lecture d'étiquettes, précautions d'emploi et récupération des déchets).

Il permet de préciser les couples oxydant/réducteur ou acide/base mis en jeu et dans des cas simples peut donner lieu à l'écriture de l'équation de la réaction chimique correspondante.

TEST DES COMPOSES HALOGENES (en se limitant aux composés halogénés tertiaires)

Une solution de nitrate d'argent(I) à 2% en masse dans l'éthanol absolu permet de caractériser un dérivé halogéné tertiaire (chloré ou bromé). L'équation de la réaction s'écrit :



Rappelons

- Si le test est réalisé sur des chloroalcanes, le précipité de chlorure d'argent, AgCl formé est un solide blanc ; s'il est réalisé sur des bromoalcanes, le précipité de bromure d'argent, AgBr formé est un solide jaune.
- Avec un dérivé halogéné tertiaire, un précipité blanchâtre (ou jaunâtre) abondant apparaît instantanément ; avec un dérivé halogéné secondaire, le précipité blanchâtre (ou jaunâtre) se forme progressivement ; avec un dérivé halogéné primaire, le précipité est beaucoup plus long à se former (il est possible d'augmenter la vitesse de la réaction par un chauffage au bain-marie pendant quelques minutes). C'est la raison pour laquelle on se limite aux composés halogénés tertiaires.

Mode opératoire

Dans un tube à essai propre et sec, introduire 2 mL de solution de nitrate d'argent(I) à 2% dans l'éthanol absolu puis ajouter 1 ou 2 gouttes du dérivé halogéné (ou du produit à tester). Homogénéiser. Observer et conclure.

Influence de la chaîne carbonée et du groupe caractéristique sur la température d'ébullition de quelques familles de composés

- Température d'ébullition de quelques alcanes, alcools ou composés chlorés
 - comparer la température d'ébullition d'alcanes entre eux,
 - comparer la température d'ébullition d'alcools entre eux :

lorsque la masse molaire moléculaire d'une espèce chimique augmente, sa température d'ébullition augmente.

- comparer, à masses molaires moléculaires proches, alcanes, alcools et composés chlorés : ces données se prêtent bien à une interprétation préparant aux aspects énergétiques des transformations (partie III), en termes d'énergie de cohésion au sein d'assemblages de molécules.

Mélanges d'alcanes, quelques exemples :

- paraffines (mélange d'alcanes dont les chaînes comportent 18 à 25 atomes de carbone),
- essence (mélange d'alcanes dont les chaînes comportent 6 à 10 atomes de carbone),

- fiouls légers et lourds (mélange d'alcane dont les chaînes comportent 13 à 17 atomes de carbone).

$n^{(1)}$	Alcane R-H	Alcane R-H Température d'ébullition à 1,013 bar q_{eb} (°C)	Composé chloré linéaire (1-chloro) R-Cl q_{eb} (°C)	Alcool linéaire (1-ol) R-OH q_{eb} (°C)
1	Méthane	- 161.7	- 24	65
2	Ethane	- 88.6	12	78
3	Propane	- 42.1	47	97
4	Butane	- 0.5	78	117
5	Pentane	36.1	108	138
6	Hexane	68.7	134	157
7	Heptane	98.4	160	176
8	Octane	125.7	183	196
9	Nonane	150.8	203	215
10	Décane	174.0	223	235
11	Undécane	195.8		
12	Dodécane	216.3		
13	Tridécane	235.4		
14	Tétradécane	253.7		
15	Pentadécane	270.6		
20	Eicosane	343		

⁽¹⁾Nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée

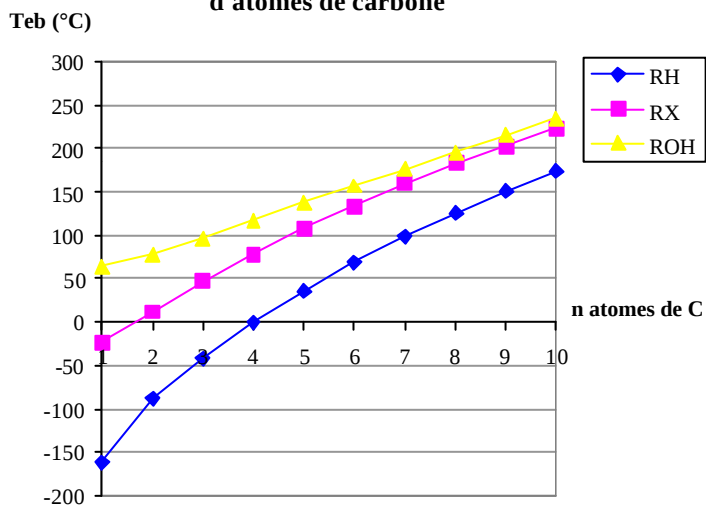
Tableau à compléter en insérant :

état physique à 20°C
masse molaire moléculaire
formule brute

Tableau à exploiter en traçant :

$q_{eb} = f(n)$ pour chacune des familles
(courbe jointe)

Température d'ébullition en fonction du nombre d'atomes de carbone



Histoire de la chimie organique : Des synthèses et des hommes (recherche documentaire)

Objectifs

Utiliser les techniques de recherche sur Internet, à partir d'ouvrages ou d'encyclopédies pour trouver quelques dates dans l'histoire de la chimie organique.

Introduction

La chimie organique explore l'univers prodigieusement varié des molécules à base de carbone.

Le terme organique vient du fait que les premiers chimistes rencontrèrent ces composés du carbone surtout chez les êtres vivants et pensèrent qu'une mystérieuse « *force vitale* » était à l'origine de leur formation, par conséquent l'homme ne devait pas être capable de fabriquer ces composés organiques.

Croyance qui persista jusqu'au jour où un chimiste du nom de Wöhler réussit à synthétiser l'urée. Depuis cette découverte qui bouleversa la chimie, la synthèse des composés organiques progressa très vite.

Activité

- Donner aux élèves une liste comportant d'espèces chimiques synthétisées, de chimistes, des dates, par exemple :

Urée
Aspirine
William Henry Perkin, 1856, colorants synthétiques
Wallace H. Carothers
Vanilline, J.C.W. Tieman, 1876
Vitamine C
Pénicilline, 1957
Ethanol

- Compléter le tableau :

Espèce chimique synthétisée	Nom du chimiste ayant effectué la synthèse	Date de la synthèse	Moteur de recherche utilisé	Adresse du site visité (page web)
Urée	F. Wöhler	1828		
Aspirine	F. Hoffmann	1897		
Colorants synthétiques	W.H.Perkins	1856		
Nylon	W.H.Carothers	1937		
Vanilline	JC W. Tieman	1876		
Vitamine C	A. Szent-Gyorgyi	1928		
Pénicilline	Sir Howard Florey et Boris Chain	1941		
Ethanol	M. Berthelot	1855		

*En bleu les réponses attendues

Pour plus de renseignements : <http://www.larecherche.fr/data/304/03040761.htm>
(adresse à vérifier dD)

L'inspecteur chimiste enquête (Travaux Pratiques)

On dispose d'une poudre blanche dont la seule propriété connue est d'être un acide carboxylique de formule brute $C_xH_yO_2$. On se propose de mener une enquête pour identifier ce composé organique.

Objectifs

Réaliser une pesée, un titrage, une mesure de température de fusion (éventuellement)

Sensibiliser aux dangers des "produits chimiques" (phrase R et S).

Utiliser des données physico-chimiques pour identifier un composé.

Manipulation

1) Solubilité du composé

Matériel et produits

Par groupe :

burette de 25 mL,

tubes à essai,

becher de 200 mL,

conductimètre et cellule de conductimétrie.

Pour tous :

Banc Kofler ou tube de Thiele.

Si le lycée n'est pas équipé de banc Kofler ou tube de Thiele : capillaire, thermomètre, scotch ou élastique, becher forme haute, huile de silicone ou huile végétale.

Solution de soude $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et environ 1 mol.L^{-1}

Au choix :

acide benzoïque ou acide salicylique.

Protocole

Préparer deux tubes à essai avec respectivement 5 mL

- d'eau déminéralisée,

- d'une solution de soude de concentration molaire $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Avec une spatule, mettre un peu de poudre (0,1 g environ) du composé dans les deux tubes.

Agiter. Noter les observations. Comparer la solubilité observée selon le solvant choisi.

Questions

Le composé organique est un acide carboxylique de formule brute : $C_xH_yO_2$.

- Ecrire sa formule en faisant apparaître le groupe caractéristique d'un acide carboxylique.

- Ecrire le couple acide/base correspondant.

2) Détermination de la masse molaire moléculaire

Protocole

Préparer 250 mL d'une solution S en pesant environ exactement 0,50 g du composé organique (à 0,01 g près).

Noter la masse mesurée : m

Après avoir lavé à l'eau puis prélevé une burette de 25,0 mL avec la solution S, préparer la burette pour un titrage en la remplissant avec la solution S.

Dans un becher, prélever un volume $V_b = 25,00 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et ajouter 100 mL d'eau permutée.

Installer le conductimètre et la cellule de conductimétrie.

Verser la solution S dans la solution d'hydroxyde de sodium en établissant le tableau suivant :

V (mL)	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	...	...	...	22,00	23,00	24,00	25,00
G (unité)												

Tracer la courbe $G = f(V, \text{volume de solution S versée})$. En déduire le volume de solution S versée à l'équivalence, noté V_{eq} .

Questions

- Ecrire l'équation de la réaction correspondant à la réaction de titrage de la solution S par la solution d'hydroxyde de sodium.
- Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et établir la relation entre n , quantité de matière de composé organique pesé pour réaliser la solution S, c_b et V_{eq} , volume de solution S versée à l'équivalence.

En déduire la masse molaire M du composé organique.

Mise en commun des résultats des élèves

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$								

Calculer la valeur moyenne de M . Arrondir au nombre entier le plus proche.

2) Détermination de la température de fusion (éventuellement)

Protocole

- A l'aide d'un banc Kofler ou tube de Thiele (**si le lycée est équipé**), déterminer la température de fusion du composé organique : q_{fus}

- Si les lycées ne disposent pas d'un banc Kofler ou d'un tube de Thiele, il est proposé un dispositif plus rudimentaire s'apparentant au tube de Thiele, mais qui nécessite des précautions, pour déterminer q_{fus} à 1 ou 2°C près.

Il est conseillé que cette expérience soit faite par l'enseignant devant les élèves. Le montage est délicat et le bain d'huile est chaud. Porter des lunettes.

Prendre un capillaire spécial (fermé à un bout) ou préparer un capillaire (6-7 cm de long et environ 1mm de diamètre et par chauffage. Fermer l'une des extrémités.

Mettre un peu de poudre finement broyée du composé organique sur une feuille de papier (éviter le papier filtre car le composé "accroche").

Plonger l'extrémité ouverte du capillaire dans la poudre pour introduire un peu de composé dans le capillaire.

Retourner le capillaire et en tapotant doucement faire descendre la poudre vers l'extrémité fermée (la hauteur de la poudre dans le capillaire doit être de 1 à 2 mm).

Scotcher ou accrocher par un élastique le capillaire par sa partie supérieure à un thermomètre de façon que la partie inférieure soit à peu près à mi-hauteur du réservoir du thermomètre (ici allant jusque 150 °C).

Suspendre le thermomètre et le capillaire, puis plonger l'ensemble dans un becher forme haute contenant de l'eau (sous réserve que $q_{fus} < 100 \text{ °C}$), de l'huile de silicone ou de l'huile végétale et un turbulent. Agiter doucement pour homogénéiser la température du bain.

Chauffer lentement. Observer la fusion (*attention le bain d'huile est chaud !*) et relever aussitôt la température de fusion.

Il peut être utile d'avoir un dispositif qui fasse loupe pour mieux apprécier le moment où les cristaux se liquéfient dans le capillaire. Le montage est délicat.

3) Recherche documentaire en disposant de la masse molaire moléculaire du composé

- ✓ Faire une recherche en introduisant dans la base de données la masse molaire moléculaire trouvée lors du titrage à partir du site suivant : <http://www.chemfinder.com/>

Si la recherche ne donne aucun résultat, il suffit de modifier la masse molaire moléculaire de une ou deux unités en plus ou en moins (cela correspond à un ou deux atomes d'hydrogène en plus ou en moins !) et recommencer la recherche.

Eventuellement, essayer une autre recherche sur le site suivant pour avoir une visualisation 3D de la molécule :

<http://www.chemexper.com/>

S'il n'y a pas d'accès Internet, l'enseignant peut constituer une mini base de données relative au composé choisi et à ses isomères (consultation hors TP de la base de données)

- ✓ Comparer la valeur de la température de fusion mesurée et celle figurant dans la banque de données.

Résultats

	Résultats de la manipulation	Résultats de la recherche
M (g.mol ⁻¹)		
q_{fus} (° C)		
Formule brute	/	
Solubilité dans l'eau		
Solubilité dans la solution de soude		

Nom du composé organique :

Formule du composé organique :

Exemple : Réponses de la requête avec 122 pour la masse molaire (Molecular Weight) dans le site Chemfinder

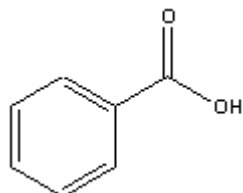
	CAS RN	Formula	MolWeight
Disodium metasilicate	6834-92-0	Na ₂ O ₃ Si	122.06374
Strontium hydroxide	18480-07-4	H ₂ O ₂ Sr	121.6346
Salicylaldehyde	90-02-8	C ₇ H ₆ O ₂	122.1232
Erythritol	149-32-6	C ₄ H ₁₀ O ₄	122.1206
Benzoic Acid	65-85-0	C ₇ H ₆ O ₂	122.1232
Phenethyl alcohol	60-12-8	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
1,2-Dimethylbenzene oxide		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-Dimethylbenzene oxide		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-Dimethyloxepin		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,7-Dimethyloxepin		C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,4-Dimethylphenol	105-67-9	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,5-Dimethylphenol	95-87-4	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,6-Dimethylphenol	576-26-1	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
3,5-Dimethylphenol	108-68-9	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
Antimony	7440-36-0	Sb	121.76
Cuprous thiocyanate	1111-67-7	CCuNS	121.6237
Decaborane	17702-41-9	B ₁₀ H ₁₄	122.2106
Toluene-2,4-Diamine	95-80-7	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.1694
Toluene-2,6-Diamine	823-40-5	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.1694
Xylenol	1300-71-6	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
2,3-xylenol	526-75-0	C ₈ H ₁₀ O	122.1664
3,4-xylenol	95-65-8	C ₈ H ₁₀ O	122.1664

Les informations trouvées en "cliquant" sur benzoic acid (en anglais !) :

Benzoic Acid [65-85-0]

Synonyms: Benzenecarboxylic Acid; Carboxybenzene; Diacylic acid; benzeneformic acid; benzenemethonic acid; phenyl carboxylic acid; phenylformic acid; retarded ba; retardex; tennplas; Oracylic acid; Benzoic acid ;

C₇H₆O₂
122.1232



ACX Number : X1001262-5

Melting point 122.4

Boiling point 249

CAS RN 65-85-0

Density 1.08

Vapor density 4.2

Water solubility Slightly soluble. 0.34 g/100 mL

Flash point 121

Dot Number NA 9094

Comments Flavoring preservative. White powder

RTBCS DG0875000

More information about the chemical is available in these categories:

Biochemistry	Chemical Online	Order	Health	Medications
Misc	MSDS		Pesticides/Herbicides	Physical Properties
Regulations	Structures		Usage	

Commentaires : on trouve donc une grande variété d'informations sur la molécule (propriétés physiques, notamment la température de fusion, problèmes de sécurité, application à la médecine, etc...) et de plus, il y a possibilité d'avoir une visualisation 3D de la molécule.

Sans passer en revue toutes les informations recueillies, l'enseignant peut insister sur les plus pertinentes pour la classe de première (isomères, propriétés physiques et chimiques, etc.)

Remarque : q_{fus} (°C) a été mesuré au banc Kofler, avec un capillaire et un tube de Thiele et un thermomètre au mercure (allant jusque 150°C° dans un bain d'huile de silicone puis avec de la simple huile d'olive ; dans les trois cas, on trouve exactement 122°C ; par contre, une étude expérimentale avec un capillaire et un thermomètre à affichage numérique a donné de très mauvais résultats).

TP 3 : Passage d'un alcool à un aldéhyde, une cétone et/ou un acide carboxylique

Ce TP comporte de nombreuses manipulations. Il est vivement conseillé de répartir les expériences entre groupes d'élèves et de procéder au laboratoire à une mise en commun des résultats en vue de leur exploitation.

I. Objectifs

- Initiation à la réactivité en chimie organique : l'oxydation des alcools.
- Illustration en chimie organique de réactions d'oxydoréduction.
- Utilisation des tests de reconnaissance des groupes caractéristiques aldéhyde et cétone pour identifier les produits obtenus par oxydation ménagée d'un alcool (défaut ou excès d'oxydant).
- Reconnaissance de la classe d'un alcool à partir des produits obtenus lors d'une oxydation ménagée.
- Apprentissage de l'évaluation des risques.

II. Les différentes classes d'alcool

a. Les alcools primaires

Un alcool est primaire si l'atome de carbone fonctionnel tétragonal (atome de carbone portant le groupe fonctionnel hydroxyle -OH) ne porte qu'un seul groupe alkyle R-.

La formule générale d'un alcool primaire est : **R-CH₂-OH** (R- = ou ≠ de H)

Exemples d'alcools primaires :

b. Les alcools secondaires

Un alcool est secondaire si l'atome de carbone fonctionnel tétragonal est lié à deux groupes alkyles R¹- et R²-.

La formule générale d'un alcool secondaire est : **R¹-CH-OH** (R¹- et R²- ≠ H)

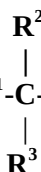


Exemples d'alcools secondaires :

c. Les alcools tertiaires

Un alcool est tertiaire si l'atome de carbone fonctionnel tétragonal est lié à trois groupes alkyles R¹-, R²- et R³-.

La formule générale d'un alcool tertiaire est : **R¹-C-OH** (R¹-, R²- et R³- ≠ H)



Exemples d'alcools tertiaires :

III. Risques et sécurité

Les espèces chimiques pouvant présenter des dangers pour les hommes, les animaux ou la flore, portent sur leur emballage un pictogramme (code européen), une ou plusieurs phrases de risque (R) et des conseils de prudence (S).

Le tableau suivant donne la nature des risques particuliers (R) et les conseils de prudence (S) pour le butan-1-ol, le butan-2-ol, le 2-méthylpropan-2-ol, la butan-2-one et le butanal.

	butan-1-ol	butan-2-ol	2-méthylpropan-2-ol	butanal	butan-2-one
Risques particuliers	R : 10-22-37/38-41-67	R : 10/36/37-67	R : 11-20	R : 11	R : 11-36-66-67
Conseils de prudence	S : 7/9-13-26-37/39-46	S : 7/9-13-24/25-26-46	S : 9-16	S : 9-29-33	S : 9-16

Chercher la signification de ces codes et en déduire les précautions expérimentales à prendre pour réaliser des expériences avec ces espèces chimiques.

Quels pictogrammes correspondent à ces espèces chimiques ?

IV. Données physico-chimiques

	M (g.mol ⁻¹)	Température de fusion sous 1,013 bar q_{fus} (°C)	Température d'ébullition sous 1,013 bar q_{eb} (°C)	Densité d	Solubilité dans l'eau à 20 °C
butan-1-ol		- 90	117,7	0,810	soluble
butan-2-ol		- 115	98	0,808	très soluble
2-méthylpropan-2-ol		25	83	0,775	très soluble
butanal		- 96	75	0,800	soluble
butan-2-one		- 87	80	0,805	très soluble
acide butanoïque		-8	163,5	0,959	soluble

Questions préliminaires

1. Dans les conditions expérimentales de température et de pression, donner, en justifiant, l'état physique (solide, liquide ou gazeux) des espèces chimiques données dans le tableau ci-dessus.
2. Que faut-il faire généralement pour le 2-méthylpropan-2-ol avant de l'utiliser ?
3. Ecrire les formules semi-développées et topologiques du butan-1-ol, du butan-2-ol, du 2-méthylpropan-2-ol, du butanal et de la butan-2-one. En déduire les formules brutes et les masses molaires de ces espèces. Compléter le tableau ci-dessus.
4. Préciser la famille à laquelle appartiennent les espèces du tableau ? Préciser la classe des alcools du tableau.

V. Oxydation ménagée des alcools en fonction de leur classe

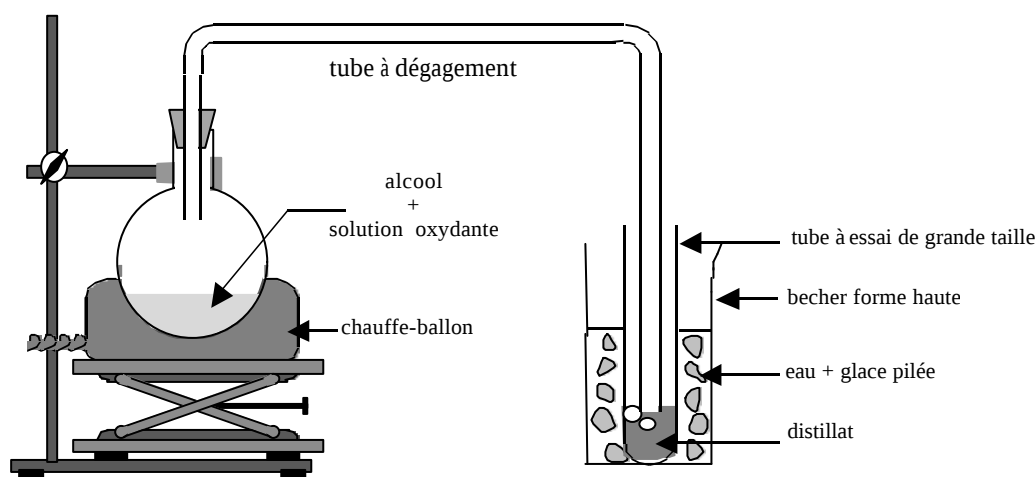
A. Définition d'une oxydation ménagée

Contrairement à la combustion qui transforme le composé organique en dioxyde de carbone et en eau, **une réaction d'oxydation ménagée conserve le squelette carboné de la molécule**. Une oxydation ménagée est une oxydation douce tandis que la réaction de combustion est une oxydation brutale.

Dans ce TP, les alcools sont oxydés par une solution de permanganate de potassium, $K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$, acidifiée par de l'acide sulfurique.

B. Oxydation des alcools primaires et secondaires, l'oxydant étant en défaut

1. Dispositif expérimental utilisé



2. Oxydation des alcools primaires, l'oxydant étant en défaut (groupe 1)

a. Expérience

Dans le ballon, posé sur un anneau en liège, introduire, avec un entonnoir :

- 15 mL de la solution oxydante de permanganate de potassium $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique à $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 5 mL de butan-1-ol.

Réaliser le dispositif expérimental schématisé ci-dessus.

Porter le mélange à ébullition très douce et recueillir le produit qui distille, dans le tube à essai, sur une hauteur de 3 cm environ.

Retirer le tube à dégagement du tube à essai pour éviter un retour dans le ballon avant d'arrêter le chauffage.

Observer la coloration du mélange réactionnel au bout de quelques minutes et conclure.

b. Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Prendre 2 tubes à essai très propres.

- Dans le tube n°1, contenant environ 1 mL de 2,4-dinitrophénylhydrazine (notée D.N.P.H. dans la suite), verser une dizaine de gouttes du distillat obtenu. Agiter le tube à essai, observer et conclure.
- Dans le tube n°2, contenant environ 1 mL de réactif de Fehling, verser le reste du distillat obtenu et agiter le mélange obtenu. Placer le tube à essai dans un bain-marie contenant de l'eau chaude à environ 80 °C. Observer s'il se forme un précipité rouge-brique d'oxyde de cuivre(I) à l'interface des deux liquides. Conclure.

Le précipité rouge d'oxyde de cuivre(I), Cu_2O , formé à l'interface phase organique/phase aqueuse n'est pas toujours facilement visible ; il est donc difficile d'identifier de façon certaine la présence d'un aldéhyde avec le réactif de Fehling. C'est la raison pour laquelle il est proposé un test supplémentaire **avec le réactif de Schiff** dans le cas de l'oxydation d'un alcool primaire ou secondaire (oxydant en défaut ou en excès) (voir suite du protocole). Concernant **le réactif de Schiff** voir la note dans les compléments d'information pour l'enseignant.

3. Oxydation des alcools secondaires, l'oxydant étant en défaut (groupe 2)

a. Expérience

Reprendre le protocole expérimental de l'expérience précédente (2.a) avec, cette fois, 5 mL de butan-2-ol.

b. Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Refaire les mêmes tests caractéristiques de l'expérience précédente (2.b) avec le distillat obtenu.

Conclure.

4. Récapitulation des résultats expérimentaux et conclusion

Compléter le tableau suivant : (+) si le test est positif et (–) si le test est négatif.

Test réalisé sur le produit d'oxydation	D.N.P.H.	Réactif de Fehling	Produit d'oxydation obtenu
butan-1-ol			
butan-2-ol			

La généralisation de cette expérience aux alcools primaires et aux alcools secondaires permet de tirer les deux conclusions suivantes :

- lorsque l'oxydant est en défaut, l'oxydation ménagée d'un alcool primaire de formule **$\text{R-CH}_2\text{-OH}$** donne de formule

Lorsque l'oxydant est en défaut, l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire de formule **$\text{R}^1\text{-CH-OH}$** donne de formule



5. Quelques approfondissements

- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool primaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en défaut.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en défaut.
- Déterminer les quantités d'ions permanganate et de butan-1-ol qui ont été mises en présence dans le ballon réactionnel.
- Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et vérifier que l'oxydant est introduit en défaut.

C. Oxydation ménagée des alcools primaires et secondaires, l'oxydant étant en excès

1. Dispositif expérimental

L'oxydant étant cette fois en excès, réaliser l'oxydation à froid pour éviter l'oxydation brutale de l'alcool et la destruction de la chaîne carbonée.

L'expérience peut être faite dans un erlenmeyer muni d'un bouchon.

2. Oxydation des alcools primaires, l'oxydant étant en excès (groupe 1)

a. Expérience

Dans l'erlenmeyer, introduire :

- 20 mL d'eau distillée avec une éprouvette graduée.
- 10 gouttes de butan-1-ol, avec une pipette graduée de 1 mL.
- 20 gouttes d'acide sulfurique concentré (mettre des gants et des lunettes).
- 15 mL d'une solution de permanganate de potassium environ $4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une éprouvette graduée (solution saturée). L'addition de cette solution se fait en plusieurs fois et avec précaution.
- Fermer l'erlenmeyer avec un bouchon et agiter doucement à la main, le mélange pendant plusieurs minutes.
- Observer la couleur initiale du mélange et sa couleur finale.
- Conclure.

b. Caractérisation du produit obtenu

La solution restant colorée, il faut extraire le produit d'oxydation avec de l'heptane ou du cyclohexane avant de faire les tests de caractérisation.

- Verser environ 10 mL du mélange réactionnel dans un tube à essai et y ajouter 5 mL environ d'heptane ou de cyclohexane. Fermer le tube à essai avec un bouchon et agiter le mélange pendant deux minutes. Reposer le tube à essai, enlever le bouchon et attendre que les deux phases se séparent à nouveau. Ajouter éventuellement de l'eau distillée dans le tube à essai pour accélérer la séparation des phases.
- Prélever un petit volume de la phase organique supérieure (heptane ou cyclohexane) avec un compte-gouttes et effectuer les deux tests de caractérisation décrits au 2.b.
- Conclure.

3. Oxydation ménagée des alcools secondaires, l'oxydant étant en excès (groupe 2)

a. Expérience

Reprendre le protocole expérimental de l'expérience précédente 2.a avec cette fois 10 gouttes de butan-2-ol.

b. Caractérisation du produit d'oxydation obtenu

Refaire les mêmes tests caractéristiques du 2.b avec le distillat obtenu.

Conclure.

4. Récapitulation des résultats expérimentaux et conclusion

Compléter le tableau suivant : (+) si le test est positif et (–) si le test est négatif.

Test réalisé sur le produit d'oxydation	D.N.P.H.	Réactif de Fehling	Produit d'oxydation obtenu
butan-1-ol			
butan-2-ol			

La généralisation de cette expérience aux alcools primaires et aux alcools secondaires permet de tirer les deux conclusions suivantes :

- lorsque l'oxydant est en excès, l'oxydation ménagée d'un alcool primaire de formule $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ donne..... de formule

- lorsque l'oxydant est en excès, l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire de formule $\text{R}^1\text{-CH-OH}$ donne..... de formule



5. Quelques approfondissements

- Expliquer le rôle joué par l'heptane ou le cyclohexane.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool primaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en excès.
- En précisant les deux couples oxydoréducteurs mis en jeu, écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire par une solution de permanganate de potassium en milieu acide sulfurique, l'oxydant étant en excès.
- Déterminer les quantités de matière en ions permanganate et en butan-1-ol qui ont été mises en présence dans le ballon réactionnel.
Estimer selon la pipette utilisée le volume des gouttes : avec une pipette graduée de 1 mL il faut 25 gouttes pour obtenir un volume de 1 mL de butan-1-ol.
- Etablir le tableau descriptif du système au cours de la transformation chimique réalisée et montrer que l'oxydant est bien en excès.
- Connaissant les résultats de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire lorsque l'oxydant est en défaut ou en excès, expliquer le protocole expérimental utilisé au B.1.
Pourquoi faut-il distiller le produit obtenu ?
Utiliser les données du tableau donné dans la partie IV.

D. Oxydation ménagée des alcools tertiaires

1. Expérience

- Mettre dans un tube à essai 1 mL de 2-méthylpropan-2-ol et 1 mL de la solution de permanganate de potassium $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide sulfurique.
- Fermer le tube à essai avec un bouchon et agiter le mélange.
- Observer la coloration initiale et la coloration finale du mélange.

2. Conclusion

Que se passe-t-il par oxydation ménagée d'un alcool tertiaire ?

E. Conclusion générale

En généralisant les conclusions de l'oxydation ménagée des alcools, répondre à la question suivante :

La réactivité d'un alcool, vis-à-vis de l'oxydation, dépend-elle de la position du groupe fonctionnel hydroxyle -OH sur la chaîne carbonée ?

Compléments d'information pour les enseignants

- Lorsque l'oxydation ménagée de l'alcool primaire est réalisée avec l'oxydant en défaut, il faut extraire l'aldéhyde formé du milieu réactionnel ; en effet, la vitesse d'oxydation d'un aldéhyde étant plus grande que celle d'un alcool, en distillant l'aldéhyde, plus volatil que l'alcool primaire, on évite sa réaction d'oxydation en acide carboxylique.
- Le test à la D.N.P.H. doit s'effectuer en versant quelques gouttes du composé carbonylé dans la solution de D.N.P.H. et non l'inverse, car les précipités de 2,4-phénylhydrazones sont solubles dans les composés carbonylés.
Attention ! La D.N.P.H. peut donner des précipités avec certains phénols et éthers-oxydes.

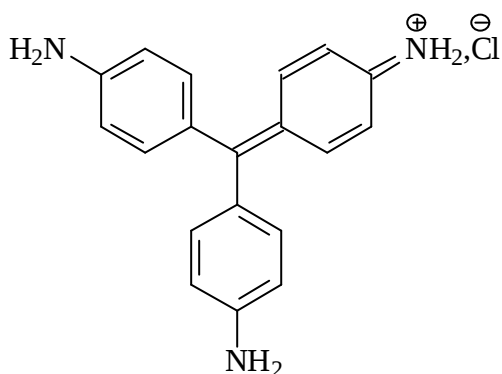
Note concernant le réactif de Schiff

- Description du test

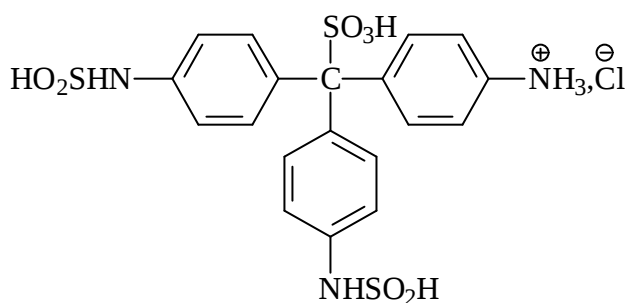
Dans un tube à essai contenant 1 mL du réactif de Schiff **préalablement refroidi dans un bain eau et glace pilée** verser une dizaine de gouttes du distillat obtenu. Agiter. Mettre le tube à essai dans le bain eau et glace pilée. Observer et conclure.

- Le réactif de Schiff est une solution de fushine (chlorhydrate de *para*-rosaniline) décolorée par le dioxyde de soufre.

Le chlorhydrate de *p*-rosaniline (rose) donne en présence de SO₂, H₂O le réactif de Schiff incolore :

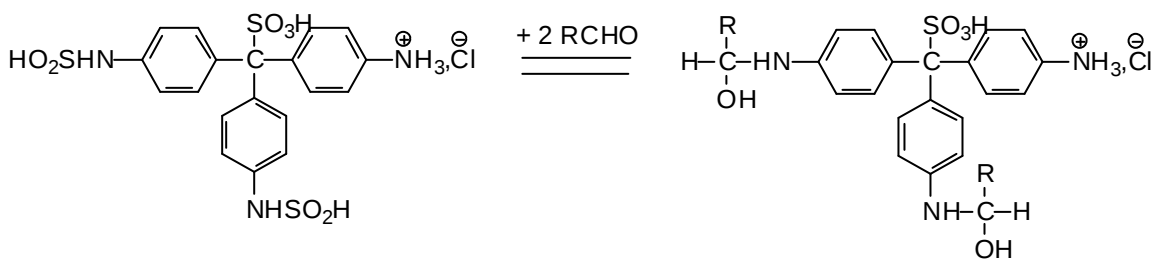


chlorhydrate de *para*-rosaniline



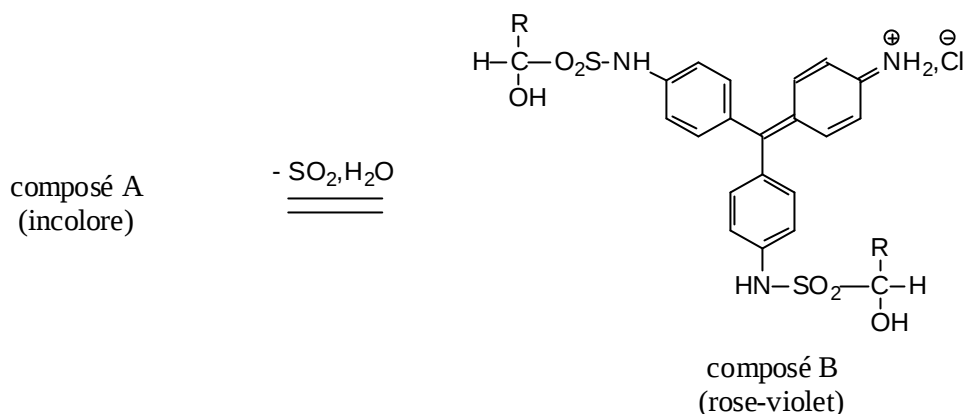
réactif de Schiff

Le réactif de Schiff fixe deux molécules d'aldéhyde. Le produit alors formé (A) est incolore et instable et évolue vers un composé quinonique (B) coloré rose-violacé :



réactif de Schiff
(incolore)

composé A
(incolore)



La réaction correspondant à la coloration, ou la décoloration du réactif de Schiff a lieu dans les deux sens ; elle peut être déplacée dans un sens ou dans l'autre indépendamment de la présence d'aldéhyde, ce qui rend l'emploi du réactif de Schiff délicat.

Attention !

- Une élévation de température déplace l'équilibre de formation du réactif de Schiff vers la gauche, dans le sens de formation du chlorhydrate de *p*-rosaniline (rose).
- L'équilibre de formation du réactif de Schiff peut être aussi déplacé vers la gauche par circulation de gaz dans la solution : il est donc souhaitable d'éviter de faire le test par dégagement gazeux de l'aldéhyde formé dans le réactif (cela a pour conséquence de dégazer le dioxyde de soufre dissous et donc de déplacer l'équilibre).
- Certains polyalcools ou méthylcétones font rosir ce réactif. Toutefois, les expériences réalisées avec la butan-2-one montrent que ce test est négatif ; aucun rosissement n'est observé même au bout de plusieurs heures.

Ce test devra donc être toujours effectué dans un bain eau et glace pilée, avec des solutions froides.

TP 4 et 5 (éventuellement) : Une ou deux synthèses au choix parmi quatre propositions

PREAMBULE : REALISER UNE SYNTHÈSE AU LABORATOIRE

Dans la réalisation d'une synthèse au laboratoire en classe de première S, les techniques expérimentales pouvant être mises en œuvre sont : distillation, décantation, lavage et séchage d'une phase organique, séchage d'un solide et filtration sous vide. Les techniques de reflux, cristallisation et chromatographie couche mince ont été vues en classe de seconde. Lors de chaque manipulation, l'enseignant liste les compétences expérimentales et conceptuelles requises. La recristallisation suggérée dans la synthèse n° 4 n'est pas une compétence exigible.

Avant le TP : préparation

Il est possible de demander un travail préparatoire aux élèves, en leur donnant le document décrivant le protocole et présentant les schémas des montages expérimentaux. Ce travail préparatoire peut porter sur la partie instrumentale, mais aussi sur la compréhension de la manipulation guidée par des questions.

Exemples de questions ayant trait au principe

- A quelle famille chimique appartient chacun des réactifs et des produits ?
- Justifier les noms donnés aux espèces chimiques organiques intervenant dans la synthèse.

Exemples de questions ayant trait au protocole expérimental

- Commenter toutes les opérations mises en œuvre et indiquer le nom de la verrerie ou des instruments utilisés ainsi que les consignes de sécurité à respecter à chaque étape.
- Justifier une opération expérimentale (par exemple une décantation) à l'aide des données physico-chimiques.
- A partir des données physico-chimiques, déterminer les quantités de matière de réactifs utilisés, identifier le réactif limitant et en déduire les quantités de matière de produits attendus.
- Donner la méthode permettant de déterminer le rendement de la synthèse en produit brut puis en produit purifié.

Au cours du TP : l'accent est mis sur la manipulation et les compétences expérimentales à acquérir

Le travail de préparation ayant déjà permis de s'approprier le protocole, l'activité peut alors être centrée sur la gestuelle, la sécurité, la réalisation des montages, l'observation et la mise en œuvre des mesures nécessaires au calcul du rendement et à l'identification du produit obtenu. Les élèves ont alors le temps de calculer leurs rendements et les comptes-rendus peuvent être relevés.

Compétences expérimentales

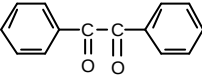
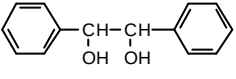
- Agir en suivant un protocole.
- Respecter les consignes de sécurité pour la manipulation et pour la récupération des déchets.
- Reconnaître, choisir et utiliser un matériel (verrerie).
- Exprimer un résultat avec le nombre de chiffres significatifs compatibles avec les conditions de l'expérience (masse, quantité de matière, rendement).
- Analyser les résultats expérimentaux et les confronter à des résultats théoriques (température d'ébullition, de fusion, par exemple).

A l'issue du TP : mise en commun et exploitation

Une correction en classe peut apporter des compléments d'informations. Elle peut être aussi l'occasion d'exercer l'esprit critique et de faire rechercher les causes de pertes de produit conduisant à un rendement médiocre.

Une évaluation écrite autour d'un protocole analogue illustrant un autre passage d'un groupe caractéristique à un autre peut être faite ultérieurement en suivant le canevas du travail préparatoire et éventuellement en donnant les résultats expérimentaux (mesures) pour qu'une exploitation puisse être menée.

QUATRE PROPOSITIONS DE SYNTHESE

Synthèse			Techniques de laboratoire	Test de reconnaissance du groupe caractéristique	Identification du produit obtenu
1	alcool	alcène	Distillation Décantation Lavage Séchage d'une phase organique	Eau de dibrome	Température d'ébullition
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$			
	2-méthylbutan-2-ol	2-méthylbut-2-ène			
2 ⁽¹⁾	alcool	cétone	Décantation Lavage Séchage d'une phase organique <i>Recristallisation éventuelle⁽²⁾</i>	D.N.P.H.	<i>Selon l'équipement⁽²⁾, température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone après recristallisation</i>
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$			
	octan-2-ol	octan-2-one			
3	cétone	alcool	Reflux Cristallisation Filtration sous vide Séchage d'un solide CCM		CCM <i>Selon l'équipement⁽³⁾, température de fusion de l'hydrobenzoïne</i>
					
	benzile	hydrobenzoïne			
4	alcool	composé chloré	Décantation Lavage Séchage d'une phase organique Distillation	Solution de nitrate d'argent(I) (2% en masse dans éthanol absolu)	Température d'ébullition
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$			
	2-méthylpropan-2-ol	2-chloro-2-méthylpropane			

⁽¹⁾ Variante manipulation : BOURGETEAU S. 1 FRERE P. (2001). Exemples de transformations en chimie organique suivies par chromatographie sur couche mince. BUP, n°831, p.283-287.

⁽²⁾ La recristallisation est une technique délicate et relativement longue. Avec la recristallisation du produit obtenu, cette synthèse ne peut se faire en deux heures. L'enseignant décide s'il effectue ou non cette opération lors d'une autre séance de TP et s'organise en conséquence et **en fonction de l'équipement du lycée**. En effet la mesure de la température de fusion au banc de Kofler ou à l'aide du tube de Thiele de la 2,4-dinitrophénylhydrazone recristallisée permet une identification du produit obtenu. Si le lycée n'est pas équipé, cette partie de la manipulation est à déconseiller.

⁽³⁾ Pour caractériser l'espèce synthétisée, il est proposé, **si le lycée est équipé**, une mesure de sa température de fusion au banc de Kofler ou à l'aide du tube de Thiele. Cette mesure peut être remplacée par une CCM. L'achat d'un banc de Kofler, si le lycée n'en dispose pas, n'est donc pas nécessaire.

Penser aussi à la synthèse (Olympiades de la chimie, Terminale S, spécialité) : oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde et acide benzoïque.

Synthèse 1 : Transformation d'un alcool en alcène

Synthèse du 2-méthylbut-2-ène à partir du 2-méthylbutan-2-ol

Variante

Compte-tenu de la volatilité du 2-méthylbut-2-ène, il est possible de remplacer cette synthèse par celle du 1-méthylcyclohexène à partir du 2-méthylcyclohexan-1-ol. Dans les deux cas l'odeur de ces produits est désagréable un peu moins toutefois le 1-méthylcyclohexène que le 2-méthylbut-2-ène.

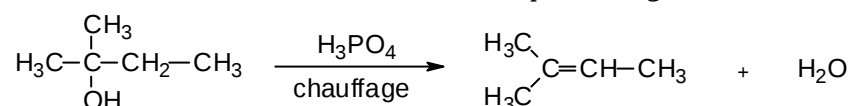
Objectifs

- Réaliser la synthèse d'un alcène à partir d'un alcool
- Déterminer un rendement
- Mettre en jeu les techniques suivantes : distillation, décantation, lavage, séchage d'une phase organique.

Principe

Le 2-méthylbut-2-ène est un alcène obtenu par déshydratation intramoléculaire du 2-méthylbutan-2-ol (élimination d'une molécule d'eau) catalysée par l'acide phosphorique, H_3PO_4 .

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique envisagée est la suivante :



Matériel indicatif (à adapter selon les ressources locales)

- élève :
erlenmeyers : un de 100 mL avec un bouchon de liège, un de 50 mL,
un agitateur magnétique et un turbulent,
une ampoule à décanter,
un entonnoir en verre,
bechers : deux de 50 mL, un de 150 mL,
une éprouvette de 25 mL,
un montage à distiller avec un ballon de 250 mL (ou 100 mL) avec un bouchon,
un valet,
deux supports élévateurs.
- commun :
éprouvettes : une de 50 mL, une de 25 mL et une de 10 mL,
un valet sous la hotte pour poser le ballon lors des prélèvements,
papier pH,
pierre ponce ou billes de verre,
coton de verre.

Produits

2-méthylbutan-2-ol
acide phosphorique à 85%
solution de chlorure de sodium saturée
solution d'hydroxyde de sodium à 10% ($2,5 \text{ mol.L}^{-1}$)
sulfate de magnésium anhydre

Données physico-chimiques et toxicologiques

- 2-méthylbutan-2-ol :
 - caractéristiques du produit pur :
température d'ébullition sous 1,013 bar : 102°C
densité : 0,8059
solubilité : solubilité dans l'eau : 14% en masse à 30°C , infiniment soluble dans l'éthanol et dans l'éther diéthylique,

- indications portées par l'étiquette :
pureté : 95%
densité : 0,80
sécurité : inflammable, toxique par inhalation, contact avec la peau et par ingestion, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- 2-méthylbut-2-ène :
 - caractéristiques du produit pur :
température d'ébullition sous 1,013 bar : 38,6°C
densité : 0,6623
solubilité : très peu soluble dans l'eau
 - indications relevées dans un catalogue :
très inflammable, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
- acide phosphorique à 85% : indications portées par l'étiquette
pureté : 85%
densité : 1,69
sécurité : corrosif, provoque des brûlures.

Protocole expérimental

METTRE DES LUNETTES OU DES SUR-LUNETTES DE PROTECTION

1. Réaction de déshydratation

- Réaliser un montage de distillation.
Dans le ballon de 250 mL ou (100 mL), introduire quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre, le fermer avec un bouchon.
- Sous la hotte, ajouter :
 - 31 mL de 2-méthylbutan-2-ol,
Prélevé à l'éprouvette et distribué par l'enseignant¹.
 - 10 mL d'acide phosphorique 85%,
Prélevé à l'éprouvette ou à l'aide d'un distributeur de liquide adapté au flacon (ou dispensette) par l'enseignant qui l'ajoute lentement à l'alcool.
Pour des raisons de sécurité, il est préférable de faire déplacer les élèves avec le ballon fermé.
- Fixer le ballon dans le montage de distillation.
- Placer l'erenmeyer destiné à recevoir l'alcène dans un bain d'eau glacée, le fixer.
Recouvrir largement l'erenmeyer d'eau glacée.
Distiller l'alcène, la température en tête de colonne ne doit pas dépasser 55°C (le contrôle du chauffage se fait plus facilement en abaissant ou en montant légèrement le chauffe-ballon à l'aide du support élévateur qu'en utilisant le thermostat qui est assez imprécis).
L'ébullition a été atteinte avec un thermostat 5 (thermostat gradué de 0 à 10) puis le réglage du chauffage s'est ensuite effectué avec le support élévateur.
Les premières gouttes de distillat sont récupérées quelques instants après qu'une franche ébullition soit observée.
- Arrêter de distiller lorsque le débit du distillat devient négligeable.
Durée de distillation : 30 minutes avec un débit de une goutte par seconde.
- **Pendant la distillation que surveille un élève**, l'autre élève du groupe prépare :
 - 15 mL de solution saturée de chlorure de sodium, prélevés à l'éprouvette dans un becher de 50 mL étiqueté,
 - 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium, prélevés à l'éprouvette dans un second becher de 50 mL étiqueté.

2. Isolement du produit brut

METTRE DES GANTS

¹ En italique rose, indications pour l'enseignant en vue d'une meilleure gestion de la salle et de la manipulation.

- Transvaser le mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter en utilisant un entonnoir (en ayant soin de ne pas introduire la pierre ponce ou les billes de verre dans l'ampoule à décanter).

Une ampoule à décanter sphérique permet de repérer plus facilement le ménisque de séparation des phases.

- Rincer l'erenmeyer avec les 15 mL de solution saturée de chlorure de sodium, ajouter cette solution dans l'ampoule à décanter.
- Agiter, dégazer et laisser bien décanter.

La phase inférieure aqueuse et la phase organique supérieure sont incolores.

- Laver l'erenmeyer de 50 mL, l'entonnoir et les sécher.

Ceux-ci serviront pour filtrer sur coton de verre le sulfate de magnésium à l'issue du séchage.

- Eliminer la phase aqueuse dans un becher de 150 mL marqué « phase aqueuse ».
- Ajouter les 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium dans l'ampoule à décanter.
- Agiter, dégazer et laisser bien décanter.

L'aspect des deux phases est le même que précédemment.

- Eliminer la phase aqueuse dans le becher précédent.
- Mesurer le pH de l'eau de lavage.

La phase organique est lavée avec de l'eau distillée ou de l'eau permutée, jusqu'à avoir la même valeur de pH que celui de l'eau utilisée.

- Laver la phase organique avec à chaque fois 15 mL d'eau, prélevés à l'éprouvette, jusqu'à atteindre le pH de l'eau de lavage.

Deux lavages ont été nécessaires, le pH est relevé en mettant en contact un petit morceau de papier pH avec la tubulure inférieure de l'ampoule à décanter après avoir éliminé la phase aqueuse.

- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer de 100 mL, ajouter une spatulée de sulfate de magnésium anhydre, adapter le bouchon et agiter quelques minutes. Eventuellement, si le séchage est insuffisant, ajouter à nouveau du sulfate de magnésium anhydre. Toujours bien boucher l'eren.
- Filtrer sur coton de verre dans l'erenmeyer de 50 mL préalablement taré après avoir récupéré le turbulent à l'aide d'une tige aimantée.

Le coton de verre pourra être « essoré » à l'aide d'un agitateur en verre.

- Peser le produit.

Afin d'obtenir un produit pur une seconde distillation serait nécessaire (après lavage et séchage du montage utilisé), elle ne sera pas réalisée.

ENLEVER LES GANTS

3. Test de reconnaissance du groupe caractéristique du produit synthétisé

Dans un tube à essai verser environ 1 mL de produit obtenu. Ajouter quelques gouttes d'eau de dibrome. Observer.

Exploitation des résultats

1. Rendement

Déterminer la quantité de matière de 2-méthylbutan-2-ol à partir des indications portées sur l'étiquette (pureté et densité).

Déterminer le rendement de la réaction en supposant que le produit recueilli est pur.

2. Etude du protocole opératoire

Annoter le schéma du montage de distillation proposé.

Justifier la nécessité de recueillir le distillat dans un bain d'eau glacée.

Comment distinguer la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

Quelles sont les espèces susceptibles d'être présentes dans le distillat ?

Quel est le rôle du premier lavage avec la solution saturée de chlorure de sodium ?

Faire un bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique.

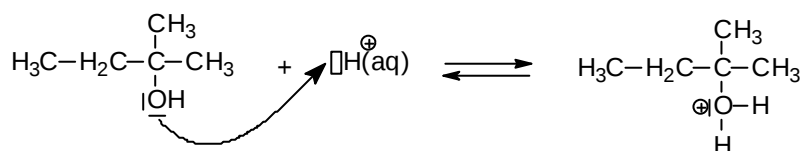
Quel est le rôle du lavage à la solution d'hydroxyde de sodium ? Quel est le type de réaction effectuée ?

Pourquoi doit-on mesurer le pH de l'eau de lavage ?

Justifier le lavage final à l'eau.

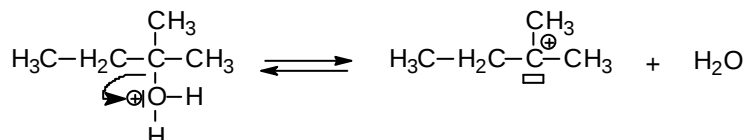
Compléments d'information pour les enseignants

- Durée de la partie expérimentale réalisée en binôme : 1 h 30 minimum
- Le 2-méthylbutan-2-ol est obtenu après séparation des alcools en C₅, eux mêmes fabriqués à partir des butènes et du 2-méthylpropène par hydroformylation (action du monoxyde de carbone et du dihydrogène pour former un aldéhyde) suivie d'une hydrogénation.
- Le 2-méthylbut-2-ène est extrait de la coupe C₅ du pétrole et par addition de méthanol conduit par exemple au *tert*-amylméthyléther (TAME).
- Mécanisme de la réaction :
 - Cette réaction est la réaction inverse de la réaction d'hydratation d'un alcène. Cette réaction est favorisée par l'emploi d'un acide fort concentré et surtout par le chauffage.
 - Comme pour l'halogénéation des alcools, pour cette réaction un alcool tertiaire est plus réactif qu'un alcool secondaire, lui-même plus réactif qu'un alcool primaire. Cette différence de réactivité se traduit par des conditions expérimentales de plus en plus difficiles lorsque l'on passe des alcools tertiaires aux alcools primaires : température plus élevée et acide plus fort et plus concentré (par exemple le passage de l'éthanol à l'éthène nécessite un chauffage à 160°C en présence d'acide sulfurique concentré).
 - Pour les alcools primaires et secondaires, la formation d'un éther-oxyde est une réaction secondaire, les éther-oxydes tertiaires sont peu stables et ne peuvent être obtenus. Cette réaction est régiosélective, elle est conforme à la règle expérimentale de Zaï tsev : la déshydratation d'un alcool conduit de façon majoritaire au dérivé éthylénique le plus stable. Dans la synthèse proposée le 2-méthylbut-2-ène, ou isopentène, est l'alcène le plus substitué, c'est ainsi l'alcène le plus stable qui est obtenu majoritairement. Le 2-méthylbut-1-ène moins substitué est obtenu minoritairement, c'est pourquoi il est précisé dans le protocole : « *afin d'obtenir un produit pur une seconde distillation serait nécessaire* » (2-méthylbut-1-ène : température d'ébullition sous 1,013 bar : 31,2°C).
 - L'alcool considéré ici, 2-méthylbutan-2-ol ou alcool *tert*-amylique, est tertiaire.
 - Le mécanisme que l'on peut proposer est un mécanisme d'élimination monomoléculaire, E1 :
 - Prééquilibre de protonation de l'alcool rapidement établi :

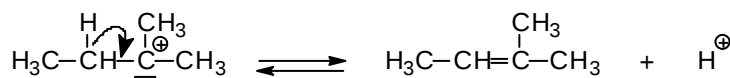


$$\text{pK}_a(\text{ROH}_2^+ / \text{ROH}) = -2$$

- Formation cinétiquement déterminante du carbocation tertiaire relativement stable :



- Déprotonation du carbocation et régénération du catalyseur :



➤ Réponses aux questions

1. Rendement

Quantité de matière de 2-méthylbutan-2-ol :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \text{ où } \rho_{\text{eau}} \text{ est prise à } 4^{\circ}\text{C} \text{ et vaut exactement } 1,000 \text{ g.mL}^{-1}; \text{ soit } \rho = d.\rho_{\text{eau}} = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ ainsi } m = \rho.V = n.M \text{ soit } n = \frac{d.\rho_{\text{eau}}.V}{M} \text{ si le produit est pur à } 100\%$$

$$\text{ici la pureté n'est que de } 95\% \text{ soit } n = \frac{d.\rho_{\text{eau}}.V}{M} . 0,95 = \frac{0,80.1,000.31}{88} . 0,95 = 0,27 \text{ mol}$$

Le rendement est défini comme le rapport de la quantité de 2-méthylbut-2-ène obtenue sur la quantité maximale de 2-méthylbut-2-ène susceptible d'être obtenue, soit n , dans le cas d'une réaction totale.

2. Etude du protocole opératoire

- Justifier la nécessité de recueillir le distillat dans un bain d'eau glacée.

La température d'ébullition du 2-méthylbut-2-ène est basse ($38,6^{\circ}\text{C}$), il s'agit de limiter les pertes de produit par évaporation.

- Comment distinguer la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

En ajoutant un peu d'eau dans l'ampoule à décanter (de façon générale un des deux solvants employés) et en observant : l'eau ajoutée vient augmenter le volume de la phase aqueuse.

- Quelles sont les espèces susceptibles d'être présentes dans le distillat ?

Le 2-méthylbut-2-ène et des traces d'acide phosphorique concentré et de 2-méthylbutan-2-ol

- Quel est le rôle du premier lavage avec la solution saturée de chlorure de sodium ?

Éliminer en grande part les traces d'acide phosphorique concentré et de 2-méthylbutan-2-ol présentes dans la phase organique tout en limitant les pertes d'alcène moins soluble dans la solution saturée de chlorure de sodium que dans l'eau (de plus la séparation des phases est améliorée).

- Faire un bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique.

La phase organique contient le 2-méthylbut-2-ène peu soluble dans l'eau, des traces de 2-méthylbutan-2-ol n'ayant pas réagi et des traces d'acide phosphorique concentré.

- Quel est le rôle du lavage à la solution d'hydroxyde de sodium ? Quel est le type de réaction effectuée ?

Éliminer le reste d'acide phosphorique concentré encore présent dans la phase organique par une réaction acido-basique.

- Pourquoi doit-on mesurer le pH de l'eau de lavage ?

Du fait de la présence de dioxyde de carbone dans l'air, le pH de l'eau de lavage n'est pas de 7 mais est acide par dissolution du dioxyde de carbone conduisant à une solution de $\text{CO}_2(\text{aq})$, acide donc.

- Justifier le lavage final à l'eau.

Pour éliminer l'hydroxyde de sodium qui a été ajouté en excès.

➤ Justification du choix du sulfate de magnésium anhydre :

Un desséchant *a priori* ne peut pas être utilisé avec n'importe quel produit organique.

Le sulfate de magnésium anhydre est utilisable avec la plupart des composés organiques, sa capacité de séchage est élevée et son action est rapide (le séchage est presque complet).

Synthèse 2 : Transformation d'un alcool en cétone

Synthèse de l'octan-2-one à partir de l'octan-2-ol

Variante

Possibilité d'utilisation de la chromatographie couche mince BOURGETEAU S. et FRERE P. Exemples de réactions en chimie organique suivies par chromatographie sur couche mince, BUP Février 2001, n° 831, p. 283-287.

Compte-tenu du nombre d'aspects abordés dans cette manipulation et du temps nécessaire pour la réaliser en entier, cette synthèse ne peut se réaliser en une seule séance de TP. Nous la présentons donc en deux temps. Le prolongement éventuel implique une recristallisation et une identification par une mesure de la température de fusion du produit obtenu. Cela suppose que le lycée soit équipé de banc de Kofler ou tube de Thiele.

Synthèse de l'octan-2-one à partir de l'octan-2-ol : caractérisation du groupe carbonyle (durée 2 heures)

I - Principe de la synthèse

II - Risques et sécurité

III - Données

IV - Questions préliminaires

V - Mode opératoire

1. Montage expérimental
2. Mise en place des réactifs et déroulement de la transformation chimique
3. Lavages de la phase organique
4. Séchage de la phase organique
5. Pesée de la phase organique
6. Caractérisation du groupe carbonyle

Prolongement éventuel de la manipulation impliquant la recristallisation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone et son identification. Nécessité d'un banc de Kofler ou tube de Thiele (durée 45 minutes pour cette partie complémentaire)

VI – Exploitation du TP

- Questions relatives au protocole expérimental
- Rendement
- Identification du produit (éventuellement selon prolongement de la manipulation)
- Questions complémentaires

Quelques compléments d'information pour les enseignants

Liste du matériel et des produits nécessaires pour réaliser cette synthèse

Réponses aux questions

Documentation sur les phéromones (Olympiades de la chimie de Nancy-Metz)

I. Principe de la synthèse

Le but du TP est la synthèse l'octan-2-one en oxydant l'octan-2-ol par de l'eau de javel en milieu acide éthanœi que. L'octan-2-one est une phéromone.

La cétone obtenue, ici l'octan-2-one, est mise en évidence par le test à la 2,4-dinitrophénylhydrazine, notée D.N.P.H.

La mesure de la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone recristallisée, permet d'identifier l'octan-2-one.

La recristallisation est une technique délicate et relativement longue. Avec la recristallisation du produit obtenu, cette synthèse ne peut se faire en deux heures. L'enseignant décide s'il effectue ou non cette opération complémentaire lors d'une autre séance de TP et s'organise en conséquence et **en fonction de l'équipement du lycée**. La 2,4-dinitrophénylhydrazone recristallisée est identifiée par la mesure de la température de fusion au banc de Kofler. Si le lycée n'est pas équipé de banc de Kofler ou de tube de Thiele, il est déconseillé d'effectuer cette partie complémentaire de la manipulation. L'enseignant peut aussi considérer que l'apprentissage de la recristallisation n'est pas un objectif pour des élèves de Première S.

II. Risques et sécurité

Les espèces chimiques pouvant présenter des dangers pour les hommes, les animaux ou la flore, portent un pictogramme sur l'étiquette du récipient qui les contient (code européen), une ou plusieurs phrases de risque (R) et les conseils de prudence (S).

1. Relever les pictogrammes qui correspondent à l'eau de javel, à l'octan-2-ol et à l'acide éthanœi que (ou acide acétique). Chercher la signification de ces pictogrammes.
2. Le tableau suivant donne la nature des risques particuliers (R) et les conseils de prudence (S) pour l'eau de javel à 48 °chl, l'octan-2-ol, l'octan-2-one et l'acide acétique pur.

	eau de javel	octan-2-ol	octan-2-one	acide acétique
Risques particuliers	R 31 ; R 34	R 38 ; R 41	-	R 10 ; R 35
Conseils de prudence	S 1/2 ; S 28 ; S 45 ; S 50	S 26 ; S 36	S 23 ; S 24/25	S 23 ; S 26 ; S 45

3. Chercher la signification de ces codes et en déduire les précautions expérimentales à prendre pour réaliser cette expérience.

III. Données

	M (g.mol ⁻¹)	Température de fusion sous 1,013 bar $\hat{e}_{\text{fus}}$ (°C)	Température d'ébullition sous 1,013 bar $\hat{e}_{\text{eb}}$ (°C)	Densité d	Solubilité dans l'eau à 20 °C
octan-2-ol		- 32	180	0,819	légèrement
octan-2-one		- 16	173	0,819	légèrement

L'eau de javel est un mélange équimolaire d'hypochlorite de sodium $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ (l'ion hypochlorite ClO^- est la base conjuguée de l'acide hypochloreux ClOH) et de chlorure de sodium, $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. La concentration molaire en ions hypochlorite ClO^- d'une solution d'eau de javel à 24 °chl vaut 1,07 mol.L⁻¹.

En milieu acide éthanœi que, l'espèce qui oxyde l'octan-2-ol est l'acide hypochloreux ClOH .

Les couples oxydoréducteurs intervenant au cours de cette transformation sont :

- ClOH/Cl^-
- octan-2-one/octan-2-ol

IV. Questions préliminaires

Chercher les réponses aux questions suivantes pendant les phases d'attente de cette expérience.

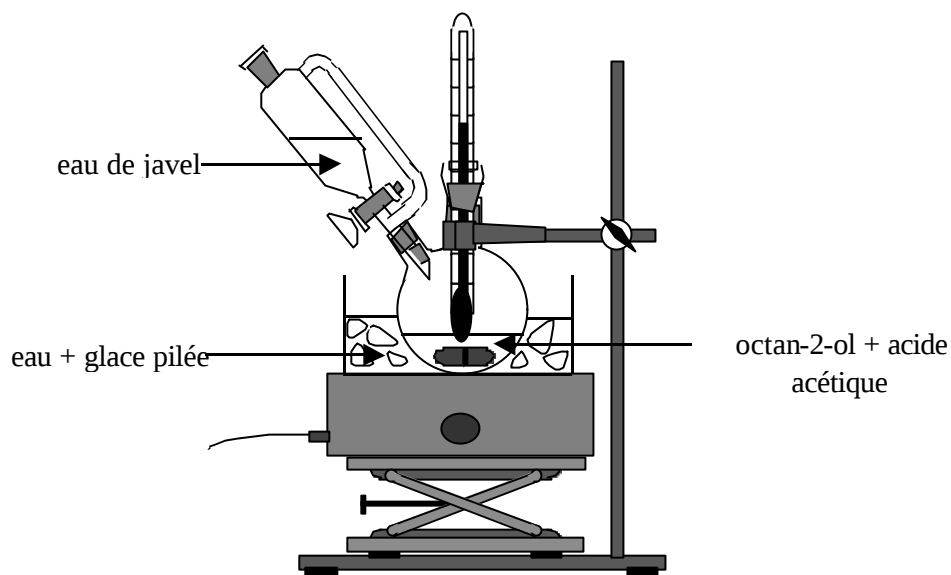
1. Dans les conditions expérimentales de température et de pression, donner l'état physique (solide, liquide ou gazeux) de l'octan-2-ol et de l'octan-2-one. Justifier.
2. Ecrire les formules semi-développées de l'octan-2-ol et de l'octan-2-one. En déduire les formules brutes et les masses molaires de ces molécules. Compléter le tableau ci-dessus.
3. Donner la classe d'alcool de l'octan-2-ol.

- En milieu acide éthanoi que (ou acide acétique), l'ion hypochlorite ClO^- se transforme en acide hypochloreux ClOH . Ecrire l'équation de la réaction associée à cette transformation chimique et préciser les couples acido-basiques mis en jeu.
- Ecriture formelle des deux couples oxydant/réducteurs mis en jeu : ClOH/Cl^- et octan-2-one/octan-2-ol.
- En déduire l'équation de la réaction qui est associée à la transformation réalisée dans ce TP.

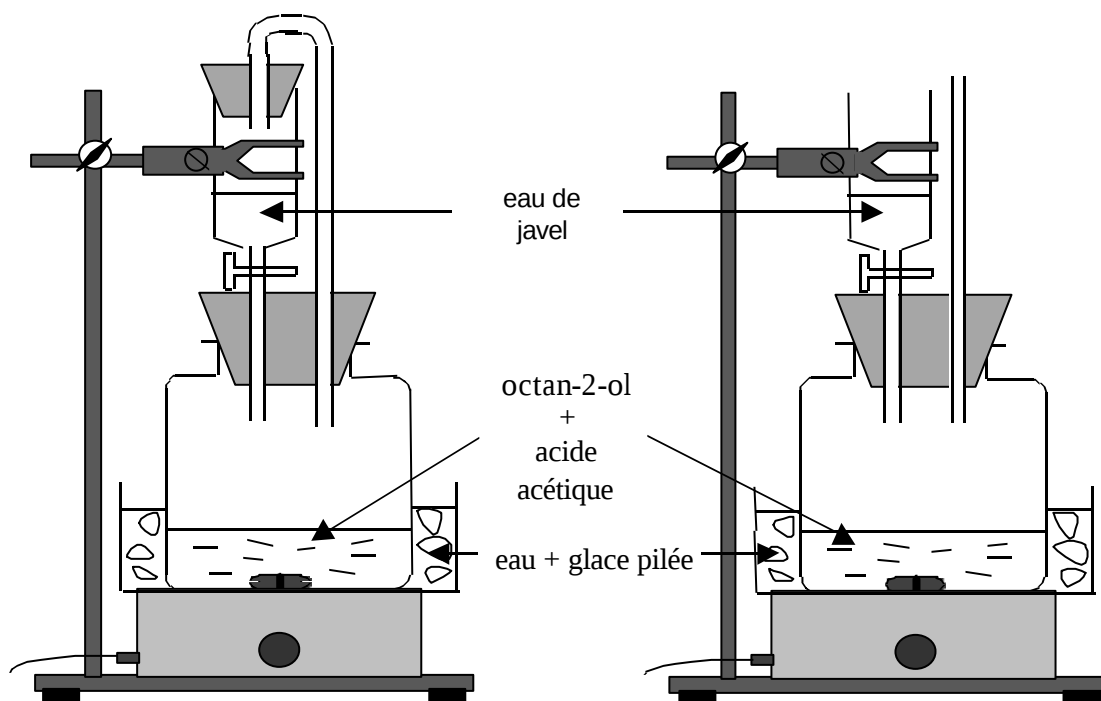
V. Mode opératoire

1. Montage expérimental

Idéal



Montages expérimentaux simplifiés



Si le laboratoire du lycée ne possède pas la verrerie rodée et surtout l'ampoule de coulée isobare nécessaire au montage préconisé, les montages ci-dessus peuvent convenir. L'emploi du thermomètre

peut être évité si l'addition de l'eau de javel se fait lentement, sous agitation dans un bain eau + glace pilée.

Réaliser le montage (décrit ci-dessous et représenté ci-dessus) :

Le ballon bicol, placé dans un cristalliseur contenant un mélange eau + glace pilée, est fixé à un support métallique avec un système pince + noix. L'ensemble bicol + cristalliseur est posé sur un agitateur magnétique.

Un thermomètre est fixé à l'un des cols du ballon et permet de repérer la température du mélange réactionnel (attention à ce qu'il ne plonge pas trop profondément et ne risque pas d'être cassé par la mise en route de l'agitation magnétique).

Une ampoule de coulée isobare est adaptée à l'autre col du ballon et permet de verser lentement l'eau de javel dans le mélange octan-2-ol et acide acétique.

2. Mise en place des réactifs et déroulement de la transformation chimique

METTRE DES GANTS ET DES LUNETTES.

Introduire dans le ballon le turbulent et, à l'aide d'éprouvettes graduées, sous la hotte :

- 5 mL d'octan-2-ol,
- 10 mL d'acide éthanöi que .

Mettre l'agitateur magnétique en fonctionnement.

Dans le cas des montages simplifiés, suivre la diminution de la température jusqu'à 15°C avec un thermomètre, avant de placer l'ensemble bouchon + tulipe + tube.

Introduire dans l'ampoule de coulée isobare 40 mL d'eau de javel à 24 °chl.

Lorsque la température est inférieure à 15°C, faire couler l'eau de javel goutte à goutte en veillant à ne pas dépasser la température de 25°C. Dans le cas des montages simplifiés l'addition lente préconisée suffit. La durée de cette opération est environ 10 minutes.

Lorsque l'ampoule de coulée est vide, enlever le cristalliseur et laisser revenir à la température ambiante tout en agitant pendant 15 minutes. Enlever l'ampoule de coulée et la rincer.

La solution doit rester de couleur jaunâtre ce qui prouve que l'eau de javel est en excès par rapport à l'octan-2-ol. On peut réaliser le test au papier iodo-amidoné pour prouver cet excès (test positif si apparition de couleur violette-noire). Si l'eau de javel n'est pas en excès, ajouter quelques mL d'eau de javel dans le mélange réactionnel et vérifier au papier iodo-amidoné que l'excès est bien réalisé.

En fin de synthèse, remettre l'ampoule de coulée en place et y placer environ 5 mL d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$). Faire couler goutte à goutte la solution d'hydrogénosulfite de sodium dans le mélange réactionnel jusqu'à décoloration totale de la solution. Contrôler l'opération au papier iodo-amidoné (test négatif, le papier reste blanc).

3. Lavages de la phase organique

Récupérer le turbulent.

Transvaser le contenu du ballon à l'aide d'un entonnoir dans une ampoule à décanter, rincer le ballon avec 20 mL d'eau distillée froide et récupérer cette eau de lavage dans l'ampoule à décanter.

Ajouter dans l'ampoule à décanter 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée préalablement refroidie dans le bain eau + glace pilée.

Agiter l'ampoule à décanter et laisser reposer quelques minutes afin de séparer la phase aqueuse et la phase organique. Eliminer la phase aqueuse. La phase organique est peu abondante.

Laver la phase organique avec 50 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 %, solution préalablement refroidie dans le bain réfrigérant.

Attention au dégagement gazeux !! Lorsque celui-ci est atténué, agiter l'ampoule à décanter en dégazant l'ampoule plusieurs fois. Laisser reposer et éliminer la phase aqueuse.

Laver une dernière fois la phase organique avec 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium saturée, préalablement refroidie dans le bain réfrigérant. Eliminer la phase aqueuse et recueillir la phase organique dans un erlenmeyer propre.

4. Séchage de la phase organique

Sécher la phase organique avec un sel anhydre comme par exemple du sulfate de magnésium anhydre.

5. Pesée de la phase organique

Peser un becher ou pilulier propre et parfaitement sec, soit la masse m_1 .

Laisser décanter et transvaser lentement l'octan-2-one dans le becher taré.

Peser de nouveau le becher, soit la masse m_2 ; déduire la masse m d'octan-2-one synthétisée.

6. Caractérisation du groupe carbonyle de la cétone obtenue

Dans un tube à essai, verser environ 2 mL de solution de D.N.P.H. et y ajouter quelques gouttes d'octan-2-ol. Agiter le tube à essai et observer.

Refaire la même opération avec quelques gouttes du liquide organique obtenu au cours de cette synthèse.

Conclure.

7. Prolongement de la manipulation impliquant la recristallisation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone et la mesure de sa température de fusion (selon l'équipement du lycée)

Dans un becher, placer 5 mL de solution de D.N.P.H. et y ajouter environ 1 mL du liquide organique obtenu au cours de cette synthèse. Agiter avec une tige de verre et constater la formation d'un précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone. Chauffer éventuellement au bain-marie bouillant, pendant quelques minutes, pour favoriser la formation du précipité.

Recueillir le précipité par filtration sous vide sur entonnoir de Büchner après avoir mouillé le papier filtre avec de l'éthanol à 95°.

Recristalliser le précipité dans de l'éthanol à 95° à chaud (voir techniques de laboratoire en introduction).

Refroidir.

Filtrer à nouveau le précipité et l'essorer et le sécher entre deux feuilles de papier filtre.

Prendre le point de fusion du précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone (banc Kofler ou tube de Thiele).

Conclure en sachant que la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone de l'octan-2-one vaut $t_{\text{fus}} = 58^\circ\text{C}$, sous 1,013 bar.

VI. Exploitation du TP

Questions relatives au protocole expérimental

1. Pourquoi faut-il ajouter tout doucement l'eau de javel dans le mélange octan-2-ol, acide acétique et refroidir le mélange réactionnel ?
2. Quel est le principe de l'ampoule de coulée isobare ?
3. Expliquer le rôle du papier iodo-amidoné. On donne les couples d'oxydoréduction suivants : $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et I_2 / I^- .
Le papier renferme des ions iodure et de l'amidon. En présence de diiode, le papier se colore en violet-noir par réaction entre le diiode et l'amidon.
4. Expliquer le rôle joué par l'hydrogénosulfite de sodium en fin de synthèse. On donne les couples d'oxydoréduction suivants : $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$.
5. Pourquoi les lavages de la phase organique doivent-ils se faire avec des solutions préalablement refroidies dans le bain eau + glace pilée ?
6. Pourquoi le premier et le dernier lavage se font avec une solution saturée d'eau salée ?
7. Quel est le rôle du deuxième lavage avec la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ? Quelle est la nature du gaz qui se dégage ? Comment pourrait-on l'identifier ? Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation réalisée. Préciser la nature des couples acido-basiques qui participent à cette réaction.
8. Quel est le rôle du sel anhydre utilisé pour l'opération de séchage de la phase organique ?

Rendement de la synthèse

1. Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation réalisée et montrer que l'octan-2-ol est le réactif limitant de cette synthèse.
2. En déduire la masse maximale d'octan-2-one que l'on pourrait obtenir.
3. Déterminer le rendement de cette synthèse.

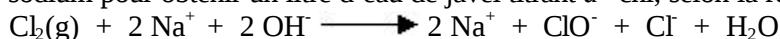
Identification de l'octan-2-one (selon prolongement ou non de la manipulation)

1. Pourquoi faut-il recristalliser le précipité de 2,4-dinitrophénylhydrazone avant de déterminer sa température de fusion ?
2. Expliquer, en quelques lignes, le principe de la recristallisation. Préciser le rôle joué par l'éthanol à 95° en tant que solvant à chaud et à froid.
3. Comparer la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone synthétisée avec la température de fusion tabulée. Conclure.

Questions complémentaires

A. L'eau de javel utilisée dans cette expérience est à 24 ° chlorométriques (° chl).

Le degré chlorométrique d est le nombre de litres de dichlore gazeux Cl_2 , pris dans les conditions normales de température et de pression, qu'il faut dissoudre dans un litre d'une solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir un litre d'eau de javel titrant d °chl, selon la réaction :



Montrer que la concentration molaire en ions hypochlorites ClO^- de la solution d'eau de javel à 24 ° chl est égale à 1,07 mol.L⁻¹.

- B. Le degré chlorométrique est aussi défini comme le nombre d de litres de dichlore gazeux, Cl_2 , que l'on obtient par acidification de un litre d'eau de javel titrant d °chl dans les conditions normales de température et de pression.
- a. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on acidifie de l'eau de javel par de l'acide chlorhydrique par exemple. Les couples oxydoréducteurs qui participent à cette réaction sont : HClO/Cl_2 et Cl_2/Cl^- .
 - b. Est-il dangereux d'acidifier de l'eau de javel par une solution d'acide chlorhydrique ?
 - c. Si cet incident se produisait malencontreusement dans un laboratoire, que faudrait-il faire ? Cela peut-il se produire dans un cadre domestique ?

Quelques compléments d'information pour les enseignants

- L'octan-2-ol a été choisi pour réaliser cette synthèse pour les raisons suivantes :
 - Prix d'achat relativement modique de l'octan-2-ol par rapport à d'autres alcools (~ 260 F HT pour 2,5 L).
 - Solubilité faible dans l'eau de l'octan-2-one obtenue ce qui n'est pas le cas des cétones à nombre de carbone plus faible ou des cétones cycliques comme la cyclohexanone.
 - L'octan-2-one est une *phéromone* ce qui donne de l'intérêt à cette synthèse . Une recherche documentaire peut être demandée aux élèves sur les phéromones (voir documentation).
 - Les différents lavages doivent être réalisés à basse température, avec de l'eau salée saturée, car l'octan-2-one est légèrement soluble dans l'eau. Les différentes solutions peuvent être refroidies dans un réfrigérateur puis conservées dans un bain eau + glace pendant la séance de TP.
 - L'octan-2-one synthétisée par les élèves peut être récupérée et peut servir pour faire le test d'identification des cétones une autre année.
 - Si le lycée ne possède pas de banc Kofler ou de tube de Thiele la température de fusion de la 2,4-dinitrophénylhydrazone peut être déterminée de façon approchée en plongeant un tube à essai contenant le précipité dans des bechers contenant de l'eau chaude à différentes températures. Il faut attendre que l'équilibre thermique s'établisse à chaque fois.
 - Pour préparer la solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, dissoudre 10 g de D.N.P.H. dans 120 mL d'acide phosphorique à 85 % (acide commercial). Chauffer au bain-marie pour dissoudre. Laisser refroidir et compléter à 200 ml avec de l'éthanol à 95°.
- Attention, ne pas prendre d'alcool à brûler.**

- Les élèves ont à leur disposition un tableau donnant les pictogrammes des produits toxiques et nocifs ainsi que les fiches donnant la nature des risques particuliers (R) et les conseils de prudence (S) (voir les catalogues de chimie).

Le but recherché est de sensibiliser les élèves au danger de certains produits chimiques même courants, sans créer de psychose et de les amener à utiliser ces produits en respectant certaines règles de sécurité.

Liste du matériel et des produits nécessaires pour réaliser cette synthèse

Par paillasse (pour un montage simplifié)

Un support élévateur
Un agitateur magnétique et un turbulent
Deux supports, quatre pinces et noix d'assemblage
Un cristallisateur adapté pour bain eau + glace pilée
Un flacon de 250 mL
Un bouchon percé de deux trous
Une tulipe avec robinet
Un tube de verre
Un thermomètre (- 10, + 110°C)
Une éprouvette graduée de 100 mL
Une éprouvette graduée de 10 mL
Une ampoule à décanter de 250 mL posée sur son support
Un erlenmeyer de 250 mL
Un erlenmeyer de 50 mL + bouchon pour le séchage
Un becher de 50 mL servant à mouiller le filtre du Büchner et à recristalliser l'octan-2-one
Un becher de 100 mL
Deux pipettes graduées de 5,0 mL
Un agitateur de verre
Pilulier
Spatule

Un ensemble à filtration : trompe à eau + Büchner + papier filtre
Une plaque chauffante
Des carrés de papier filtre

Commun

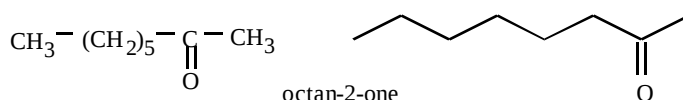
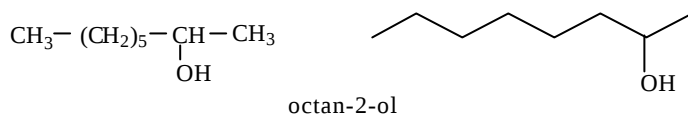
Balance au cg
Un banc de Kofler (éventuellement selon l'équipement du lycée)
Deux éprouvettes de 10 mL
Trois éprouvettes de 100 mL
Glace pilée
Les solutions suivantes sont refroidies pour l'ensemble de la classe : solution aqueuse de chlorure de sodium, solution d'hydrogénocarbonate de sodium, eau, sulfate de magnésium anhydre.

Produits

Acide acétique
Eau de Javel à 24°chl
Solution saturée d'hydrogénosulfite de sodium
Solution saturée de chlorure de sodium
Solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5%
D.N.P.H.
Ethanol à 95°
Eau distillée

Réponses aux questions préliminaires

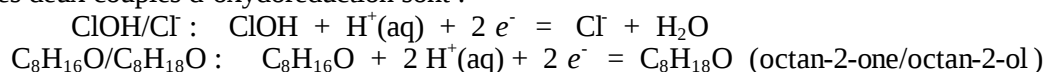
1. Dans les conditions expérimentales, l'octan-2-ol et l'octan-2-one sont à l'état liquide.
2. Les formules semi-développées et topologiques de l'octan-2-ol et l'octan-2-one sont :



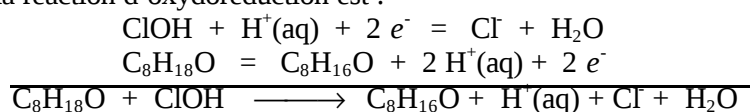
Les formules brutes et les masses molaires sont :

- Les formules brutes et les masses molaires sont :
- octan-2-ol : $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$.
 - octan-2-one : $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ $M = 128 \text{ g.mol}^{-1}$.
3. L'octan-2-ol est un alcool secondaire.
4. En présence d'acide éthanóïque en excès, l'ion hypochlorite ClO^- se transforme en acide hypochloreux ClOH . L'équation de la réaction est :
- $$\text{ClO}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{ClOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-.$$

5. Les deux couples d'oxydoréduction sont :



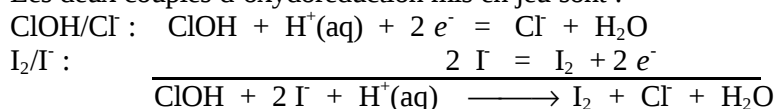
6. L'équation de la réaction d'oxydoréduction est :



Réponses aux questions relatives au protocole expérimental

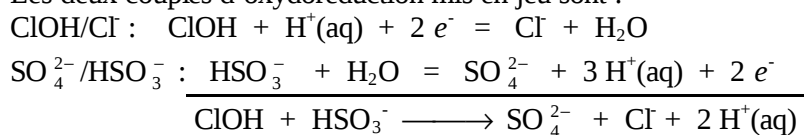
1. L'oxydation de l'octan-2-ol par l'eau de javel est exothermique. Elle doit se faire à basse température pour éviter une dégradation du squelette carboné. A froid, il se produit donc une oxydation ménagée de l'octan-2-ol en octan-2-one.
2. L'ampoule de coulée isobare permet d'avoir la même pression à l'intérieur du ballon et à l'intérieur de l'ampoule de coulée. De cette façon, il est possible de faire couler régulièrement l'eau de javel dans le mélange octan-2-ol et acide acétique.
3. Le papier iodo-amidonné permet de voir si l'acide hypochloreux est en excès. Ce papier renferme des ions iodure I^- et de l'amidon. L'acide hypochloreux $HClO$ oxyde les ions iodure I^- en diiode I_2 ce qui colore en violet-brun le papier.

Les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu sont :



4. L'hydrogénosulfite de sodium élimine l'acide hypochloreux en excès (disparition de la coloration jaune). L'ion hydrogénosulfite est le réducteur et l'acide hypochloreux est l'oxydant de cette réaction d'oxydoréduction.

Les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu sont :



- D'après le tableau de données, l'octan-2-one est légèrement soluble dans l'eau à 20°C. En diminuant la température des solutions de lavage, la solubilité de l'octan-2-one est rendue plus faible et de ce fait, les pertes en octan-2-one sont diminuées.
- Cette opération, appelée relargage, permet de limiter la solubilité de l'octan-2-one dans l'eau. La solubilité de l'octan-2-one est plus faible dans de l'eau salée que dans de l'eau pure. D'autre part, la séparation de la phase organique et de la phase aqueuse est meilleure puisque les densités des deux phases sont bien différentes.
- Le deuxième lavage avec la solution d'hydrogénocarbonate de sodium permet d'éliminer l'excès d'acide éthanóïque. Le gaz obtenu est du dioxyde de carbone. Les deux couples acido-basiques mis en jeu sont : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$.
- Le sel anhydre et très hygroscopique sert à absorber l'eau résiduelle contenue dans la phase organique.

Rendement de la synthèse

- Calculs préliminaires :

$$m(\text{octan-2-ol}) = 5 \times 0,819 = 4,095 \text{ g} \text{ donc } n(\text{octan-2-ol}) = \frac{4,095}{130} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{HClO}) = n(\text{ClO}^-) = [\text{ClO}^-] \times V = 1,07 \times 40 \cdot 10^{-3} = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation réalisée est le suivant :

Equation chimique	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	+	ClOH	$\rightarrow$	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	+	$\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-$	+	H_2O
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$3,15 \cdot 10^{-2}$		$4,28 \cdot 10^{-2}$		0		en excès		en excès
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$3,15 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}}$		$4,28 \cdot 10^{-2} - x_{\text{max}}$		x_{max}		en excès		en excès
Quantité de matière dans l'état final (mol)	0		$1,13 \cdot 10^{-2}$		$3,15 \cdot 10^{-2}$		en excès		en excès

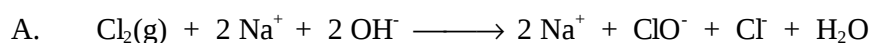
Le réactif limitant est l'octan-2-ol.

- $n(\text{octan-2-one}) = x_{\text{max}} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$
La masse maximale d'octan-2-one que l'on peut obtenir vaut :
 $m_{\text{max}} = 3,15 \cdot 10^{-2} \times 128 = 4 \text{ g}$
- La masse moyenne obtenue (résultats sur 18 groupes d'élèves) est de 2,52 g, ce qui donne un rendement de l'ordre de 63 %.

Identification de l'octan-2-one (selon prolongement ou non de la manipulation)

- Il faut éliminer les impuretés de la 2,4-dinitrophénylhydrazone avant de prendre sa température de fusion.
- L'éthanol à 95° doit être un bon solvant à chaud pour la 2,4-dinitrophénylhydrazone et ses impuretés.
Par contre, à froid, l'éthanol à 95° doit être un mauvais solvant pour la 2,4-dinitrophénylhydrazone et un bon solvant pour les impuretés.
- Les températures de fusion concordent à $\pm 1^\circ\text{C}$.

Réponses aux questions complémentaires

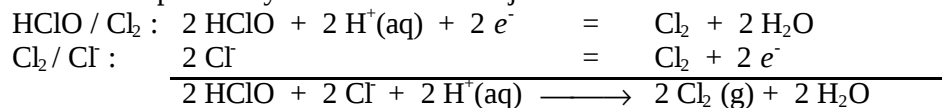


Il faut dissoudre 24 L de dichlore gazeux dans 1L de solution de soude, ceci dans les conditions normales de température et de pression, pour obtenir 1L d'eau de javel à 24 °chl.

$$n(\text{ClO}^-) = n(\text{Cl}_2) = \frac{24}{22,414} = 1,07 \text{ mol} \quad \text{donc} \quad [\text{ClO}^-] = 1,07 \text{ mol.L}^{-1}.$$

B. *Question a.* L'acide hypochloreux HClO réagit avec les ions chlorure Cl⁻ pour donner du dichlore gazeux.

Les deux couples d'oxydoréduction mis en jeu sont :



Soit, après simplification :



B. *Questions b et c.* L'acidification d'une solution d'eau de javel produit un dégagement de dichlore, gaz toxique.

La fiche toxicologique n° 51 de l'INRS donne les codes suivants :

R 23 : Toxique par inhalation

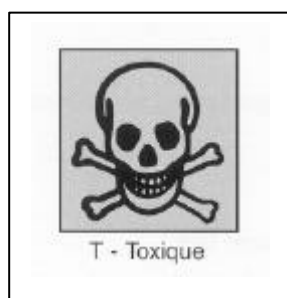
R 36/37/38 : Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

R 50 : Très toxique pour les organismes aquatiques.

S 9 : Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé.

S 45 : En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

S 61 : Eviter les rejets dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales et la fiche de données de sécurité.



Les fiches toxicologiques sont téléchargeables sur le site :

<http://www.inrs.fr> (dossiers puis fiches toxicologiques)

D'autres sites peuvent être consultés, par exemple :

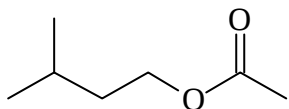
<http://www.ineris.fr>

<http://www.chu-rouen.fr>

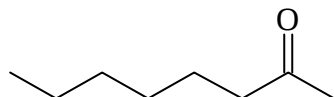
<http://www.aimt67.org>

3 - Exemples de phéromones

- Les **phéromones d'alarme** sont en général constituées de substances très volatiles de faible masse molaire de façon à ce que le message ne persiste pas lorsque le danger est passé. La phéromone d'alarme de l'abeille est constituée de :

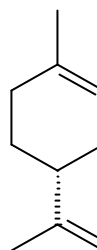


composé majoritaire



composé minoritaire

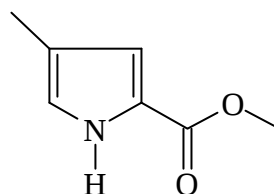
Le (+) limonène est la phéromone d'alarme des termites australiennes : *Depanotermes rubiceps* et *Depanotermes perniger*



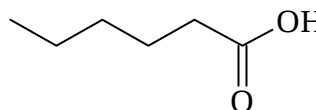
- Les insectes vivant en société (fourmis, guêpes, abeilles et termites) utilisent des **phéromones de piste** pour indiquer l'emplacement de sources de nourriture.

Exemples :

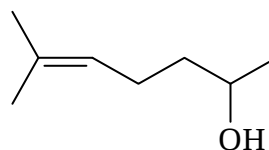
Fourmi coupeuse de feuilles :
Atta texana



Termite :
Zootermopsis nevadensis



- Le **sulcatol**



est une **phéromone d'agrégation** libérée par un insecte (*Gnathotricus sulcatus*) nuisible pour les forêts de conifères du nord de la côte du Pacifique (USA). Le mâle adulte libère du sulcatol qui attire mâles et femelles vers un nouveau site.

On utilise donc cette phéromone pour attirer cet insecte vers des forêts non exploitées. Cette molécule est chirale.

L'insecte libère un mélange de 65% de (+)-sulcatol et 35 % de (-)-sulcatol. L'insecte répond bien au mélange racémique (obtenu par la synthèse) mais faiblement à l'énantiomère dextrogyre et pas du tout à l'énantiomère lévogyre.

Une espèce voisine (*Gnatotricus retusus*) utilise uniquement l'énantiomère dextrogyre comme phéromone d'agrégation. La présence de plus de 5% de l'énantiomère lévogyre inhibe l'action de la phéromone.

4 - Applications : utilisation de phéromones à la place d'insecticides

Comparaison

Phéromones	Insecticides
Sélectivité dans le contrôle des nuisibles.	Pas de sélectivité.
Ne détruisent pas l'équilibre biologique : seule l'espèce visée est sensible au traitement.	Destruction de l'équilibre biologique (des insectes utiles sont détruits).
Pas de pollution de l'environnement.	Pollution importante de l'environnement.
Ne sont pas des poisons ; sont biodégradables.	En général poisons pour les animaux et l'homme. Certains sont stables et s'accumulent dans les organismes.
On ne connaît pas de résistance à ce traitement.	La plupart entraînent le développement d'une résistance.
Des quantités minimales sont nécessaires : 10^{-18} à 10^{-15} g pour attirer un insecte.	Quantités utilisées importantes : 10^{-6} g pour tuer un insecte.
Le coût est compétitif.	Coût très élevé. En 1978 la consommation mondiale a été de 2×10^6 tonnes pour un montant de 12.5 milliards de francs.

Synthèse 3 : Transformation d'une cétone en alcool

Synthèse de l'hydrobenzoïne à partir du benzile

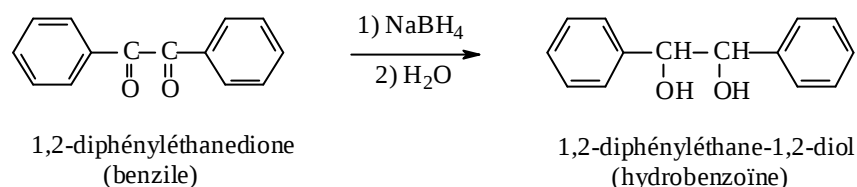
I. Objectifs

- Effectuer une réaction de réduction pour passer de la fonction cétone à la fonction alcool, réaction inverse de la réaction d'oxydation ménagée d'un alcool secondaire en cétone.
- Déterminer le rendement d'une synthèse organique.
- Réaliser un reflux, une cristallisation, une filtration sous vide, le séchage d'un solide.
- Mesurer une température de fusion avec un banc Kofler ou un tube de Thiele, **si le lycée est équipé**. Cette mesure peut être remplacée par une CCM. L'achat d'un banc de Kofler, si le lycée n'en dispose pas, n'est donc pas nécessaire.

II. Transformation réalisée

La transformation de la 1,2-diphényléthanedione ou benzile en 1,2-diphénylthane-1,2-diol ou hydrobenzoïne est réalisée en utilisant comme réducteur, le tétrahydruoborate de sodium (ou borohydrure de sodium), NaBH_4 .

L'équation de la réaction de réduction associée à cette transformation est :



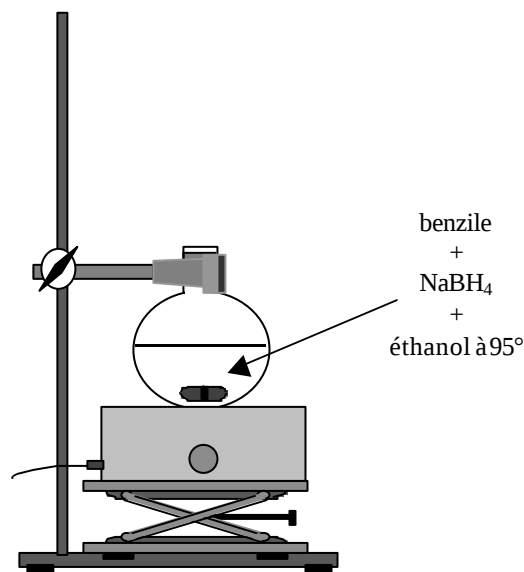
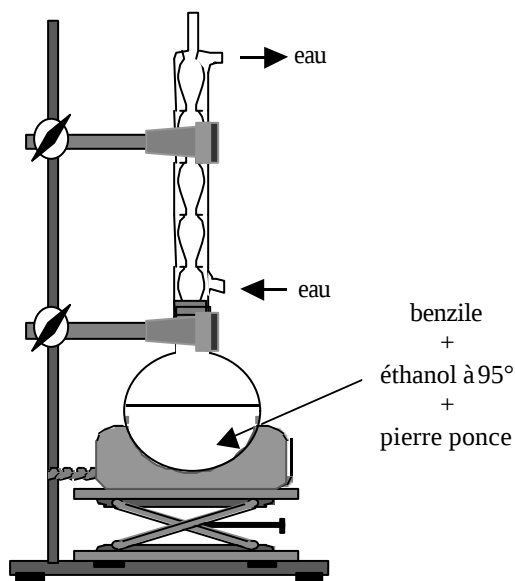
III. Données

- Benzile : $M = 210,23 \text{ g.mol}^{-1}$; $q_{\text{fus}} = 94-95 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1,013 bar ; R : 36, S : 26-36.
- Hydrobenzoïne : $M = 214,27 \text{ g.mol}^{-1}$; $q_{\text{fus}} = 137-139 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1,013 bar.
- Tétrahydruoborate de sodium : R : 14/15-34, S : 7/8-26-36/37/39-45

Questions préliminaires :

- Vérifier les valeurs des masses molaires du benzile et de l'hydrobenzoïne.
- Chercher la signification des codes R et S et en déduire les conditions de sécurité à respecter lors de la manipulation de ces espèces.

IV. Dispositif expérimental utilisé



V. Manipulation

a. Réduction

- Introduire dans le ballon rôdé de 250 mL parfaitement sec, quelques billes de verre ou grains de pierre ponce, 2 g de 1,2-diphényléthanedione (benzile) avec un entonnoir à solide et 25 mL d'éthanol à 95° avec une éprouvette graduée.
- Mettre le ballon dans le chauffe-ballon et lui adapter un réfrigérant à boules. Chauffer doucement le mélange jusqu'à dissolution du benzile.
- Laisser refroidir à température ambiante après avoir enlevé le chauffe-ballon. La solution étant refroidie, enlever le réfrigérant et placer un agitateur magnétique sous le ballon.
- Ajouter, à l'aide d'un entonnoir à solide, 0,4 g de tétrahydroborate de sodium, NaBH_4 , en poudre et agiter à température ambiante pendant 10 minutes. La solution initialement jaune doit se décolorer.

b. Hydrolyse

Ajouter 30 mL d'eau distillée puis porter le mélange réactionnel à reflux pendant 5 minutes.

c. Isolement du produit

Laisser refroidir, puis ajouter 60 mL d'eau distillée glacée dans le ballon.

Verser le contenu du ballon dans un becher parfaitement propre.

Attendre la cristallisation dans un bain : eau + glace pilée.

Filtrer la solution froide sur un Büchner et rincer les cristaux avec un peu d'eau glacée, puis les essorer.

Essorer au maximum le solide obtenu entre des feuilles de papier filtre.

Terminer le séchage des cristaux à l'étuve réglée à $q = 90^\circ\text{C}$.

Peser les cristaux obtenus.

d. Tests complémentaires et identification

- Dissoudre, dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'alcool à 95°, une pointe de spatule de 1,2-diphényléthanedione ou benzile. Ajouter quelques gouttes de la solution obtenue dans un tube à essai contenant 2 mL de solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine, et agiter le tube. Observer et conclure.
 - Dissoudre, dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'alcool à 95°, une pointe de spatule du produit synthétisé. Ajouter quelques gouttes de la solution obtenue dans un tube à essai contenant 2 mL de solution de D.N.P.H. et agiter le tube. Observer et conclure.
 - Mesurer la température de fusion des cristaux obtenus à l'aide d'un banc Kofler ou d'un tube de Thiele (éventuellement, selon l'équipement du lycée).
 - Chromatographie sur couche mince
- Préparation de la cuve à élution : l'éluant est un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle dans les proportions 5/1 en volume.
 - Préparation de la plaque de chromatographie : préparer la plaque de façon à réaliser trois dépôts.
 - Réalisation des dépôts :
 - Dépôt A : solution de benzile dans l'éther diéthylique (ou éthoxyéthane) ;
 - Dépôt B : solution d'hydroxybenzoï ne dans l'éther diéthylique (ou éthoxyéthane) ;
 - Dépôt C : solution d'hydroxybenzoï ne préparée dans l'éther diéthylique (ou éthoxyéthane).
 - Elution et révélation :

Les dépôts sont révélés après élution à la lampe UV (254 nm).

Attention ! Ne pas regarder la lampe. Porter des lunettes de protection.

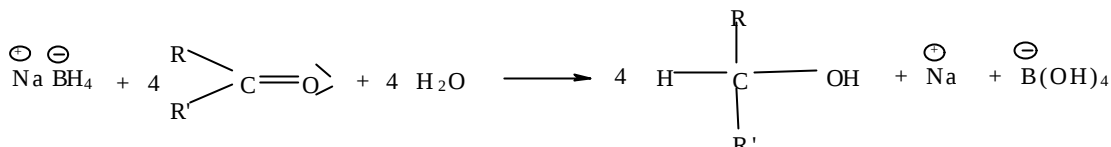
Ne pas mettre les mains sous la lampe sans porter de gants !

VI. Résultats expérimentaux

- Donner la masse de 1,2-diphényléthane-1,2-diol obtenu :
- Donner la température de fusion des cristaux synthétisés :

VII. Questions

1. Pourquoi le ballon utilisé au début de l'expérience doit-il être parfaitement sec ?
2. Quel est le principe du chauffage à reflux ?
3. Pourquoi les cristaux obtenus sont-ils lavés avec de l'eau froide ?
4. Interpréter les tests complémentaires réalisés avec la D.N.P.H.
5. L'équation globale de la réduction d'une fonction cétone en alcool secondaire par le tétrahydruoborate de sodium est :



- a. Ecrire l'équation de la réaction correspondant à la réduction du benzile par le tétrahydruoborate de sodium (une molécule de benzile porte deux fonctions cétone).
- b. Etablir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique réalisée et montrer que le benzile est le réactif limitant.
- c. En déduire la masse théorique d'hydrobenzoïne qui doit se former et le rendement de cette synthèse.

$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$: C = 12 ; O = 16 ; H = 1 .

Compléments d'information pour l'enseignant

- Le tétrahydruoborate de sodium en poudre s'hydrolyse rapidement. Pour éviter cette hydrolyse, il est commercialisé sous forme de comprimés ou de plaquettes. Un comprimé contient 0,4 g de tétrahydruoborate de sodium et une plaquette environ 0,92 g. Si un comprimé ou une demi-plaquette est utilisé, il faut le réduire à l'état de poudre, avec un mortier et un pilon bien secs, juste avant de le mettre à réagir. Mettre des gants et des lunettes pour réaliser cette opération.
- Le tétrahydruoborate de sodium 98 % , sous forme de caplets (18 mm × 10 mm × 8 mm), est vendu ≈ 280 F TTC les 25 g, ≈ 830 F TTC les 100 g.
- Le tétrahydruoborate de sodium en poudre ou sous forme de granulés doit être conservé impérativement dans un dessiccateur. Son prix est moins onéreux.

- Le tétrahydruoborate de sodium, NaBH_4 , est en excès comme le montre le calcul suivant :

$$n(\text{NaBH}_4) = \frac{0,4}{37,83} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} ;$$

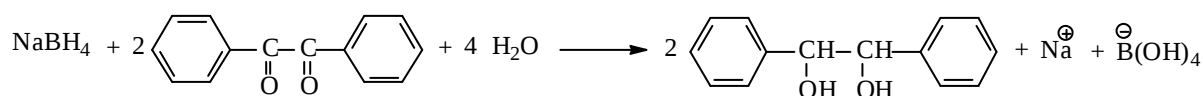
$$n(\text{benzile}) = \frac{2}{210} = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \text{ donc } n(\text{cétone}) = 2 \times n(\text{benzile}) = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol (une molécule de benzile porte deux fonctions cétone)} ;$$

$$\text{D'après l'équation, } n(\text{NaBH}_4)_{\text{stoechiométrique}} = \frac{n(\text{benzile})}{4} = \frac{1,9 \cdot 10^{-2}}{4} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

On a bien $n(\text{NaBH}_4) > n(\text{NaBH}_4)_{\text{stoechiométrique}}$.

- Pour les élèves, il faut faire établir le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique.

L'équation (simplifiée) correspondant à la réduction du benzile par le tétrahydruoborate de sodium est :



Le tableau descriptif de l'état du système au cours de la transformation chimique est :

Equation	$\text{NaBH}_4 + 2 \text{ benzile} + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ hydrobenzoïne} + \text{NaB(OH)}_4$				
Quantité de matière dans l'état initial (mol)	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	excès	0	0
Quantité de matière au cours de la transformation (mol)	$1,06 \cdot 10^{-2} - x_{\max}$	$9,5 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max}$	excès	$2 x_{\max}$	$x_{\max}$
Quantité de matière dans l'état final (mol)	$5,85 \cdot 10^{-3}$	0	excès	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$

La transformation est terminée lorsque $9,5 \cdot 10^{-3} - 2 x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = 4,75 \cdot 10^{-3}$ mol. Le benzile est le réactif limitant.

La composition du système est donnée à la dernière ligne du tableau.

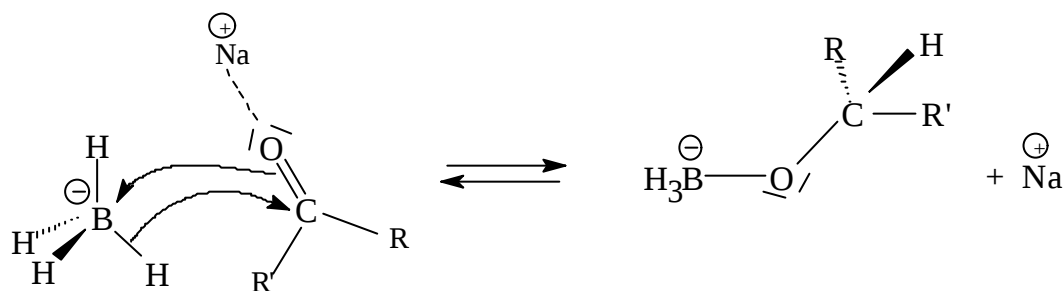
La masse théorique d'hydrobenzoïne est : $m_{\text{th}} = 9,50 \cdot 10^{-3} \times 214 = 2,03$ g.

Les expériences réalisées donnent une masse de l'ordre de 1,4 g soit un rendement de l'ordre de 70 % .

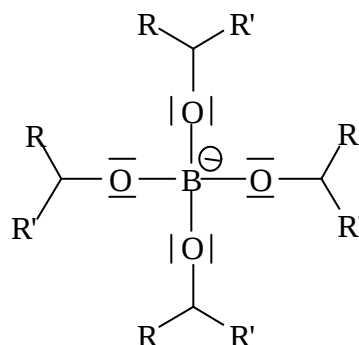
- **Le mécanisme de cette réduction est le suivant :**

Le tétrahydruroborate de sodium NaBH_4 est un réducteur doux qui agit comme donneur d'ions hydruure H^- . Contrairement à LiAlH_4 , il peut être utilisé en milieu hydro-alcoolique.

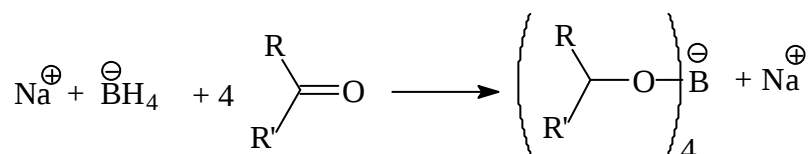
Mécanisme de la réaction



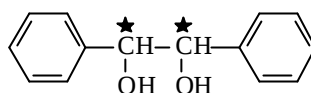
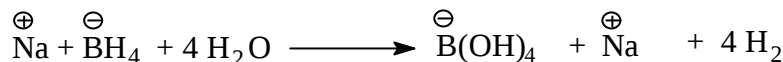
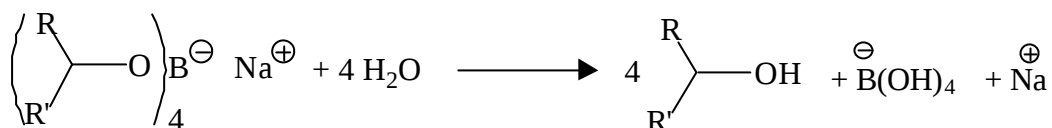
Le tétrahydruroborate de sodium peut théoriquement donner ses quatre ions hydruure, H^- , mais pratiquement les quatre ions hydruure ne sont jamais donnés.



Equation



Equations des réactions ayant lieu au cours de l'hydrolyse en milieu acide



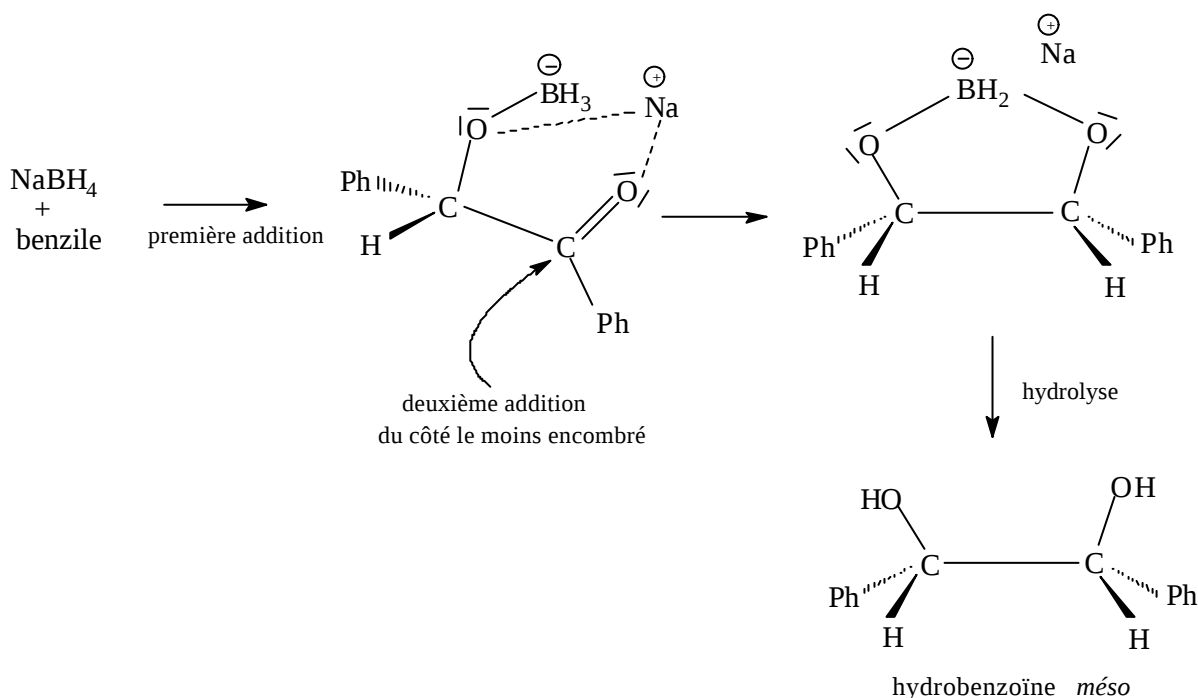
Stereochimie de cette réduction

1,2-diphényléthane-1,2-diol
(hydrobenzoïne)

La molécule d'hydroxybenzoï ne possède deux atomes de carbone asymétriques. La molécule obtenue est le **méso** dont la température de fusion est $t_{\text{fus}} = 137\text{-}139\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La réduction d'une fonction carbonyle par un ion hydruure est une addition nucléophile qui conduit à un **mélange racémique** (50 % d'énantiomère de configuration absolue *R* et 50 % d'énantiomère de configuration absolue *S*), car l'addition se fait de façon équiprobable de part et d'autre du plan contenant la fonction carbonyle.

Dans le cas de la réduction du benzile, on observe une **stéréosélectivité**. En effet, on obtient majoritairement l'hydrobenzoïne *méso*. Cette stéréosélectivité trouve son origine dans les phénomènes de complexation dus à l'ion Na^+ (assistance électrophile) intervenant dans le mécanisme réactionnel et par l'attaque préférentielle de l'ion hydruure par la face la moins encombrée.



Référence bibliographique pour cette synthèse et le mécanisme correspondant

BLANCHARD-DESCE M., FOSSET B., GUYOT F., JULLIEN L., PALACIN S. (1987) *Chimie organique expérimentale*, Hermann.

Synthèse 4 : transformation d'un alcool en dérivé halogéné

Synthèse du 2-chloro-2-méthylpropane à partir du 2-méthylpropan-2-ol

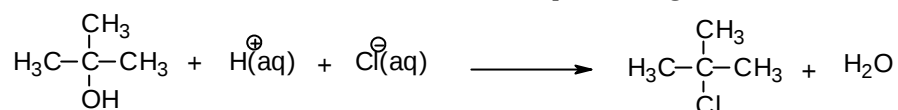
Objectifs

- Réaliser la synthèse d'un chloroalcane à partir d'un alcool.
- Déterminer un rendement.
- Mettre en jeu les techniques suivantes : distillation, décantation, lavage et séchage d'une phase organique.

Principe

Le 2-chloro-2-méthylpropane est un chloroalcane obtenu par réaction entre l'acide chlorhydrique concentré sur le 2-méthylpropan-2-ol en présence de chlorure de calcium anhydre qui, en captant l'eau présente dans le milieu, rend la transformation totale.

L'équation de la réaction associée à la transformation chimique envisagée est la suivante :



Matériel indicatif (à adapter selon les ressources locales)

- élève :
deux erlenmeyers de 250 mL, un erlenmeyer de 50 mL, un bouchon de liège et un réfrigérant à air,
ou un de 250 mL et un de 100 mL avec bouchon pour sécher la phase organique ou un seul de 250 mL avec bouchon qui sera lavé et séché pour effectuer le séchage de la phase organique²
un agitateur magnétique et un turbulent,
une ampoule à décanter,
un entonnoir en verre,
un becher de 150 mL,
une éprouvette de 25 mL,
un montage à distiller avec un ballon de 250 mL ou de 100 mL,
un valet,
deux supports élévateurs,
- commun :
éprouvettes : une de 25 mL et une de 100 mL,
papier pH, pierre ponce ou billes de verre, coton de verre.

Produits

2-méthylpropan-2-ol

chlorure de calcium anhydre

acide chlorhydrique concentré

solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 50 g.L⁻¹

sulfate de magnésium anhydre

Données physicochimiques et de sécurité

- 2-méthylpropan-2-ol :
 - caractéristiques du produit pur :
température d'ébullition : 82,8°C ; température de fusion : 25,5°C, sous 1,013 bar
densité : 0,7887
solubilité : infiniment soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éther diéthylique
 - indications portées par l'étiquette :
pureté : 95%
densité : 0,78
sécurité : facilement inflammable, nocif par inhalation.

² En italique rose, indications pour l'enseignant en vue d'une meilleure gestion de la salle et de la manipulation.

- 2-chloro-2-méthylpropane
 - caractéristiques du produit pur :
température d'ébullition sous 1,013 bar : 52°C
densité : 0,8420
solubilité : peu soluble dans l'eau, infiniment soluble dans l'éthanol et l'éther diéthylique
 - indications relevées dans un catalogue : facilement inflammable.
- acide chlorhydrique concentré : indications portées par l'étiquette
pureté : 35%
densité : 1,18
sécurité : corrosif, toxique par inhalation, provoque de graves brûlures.

Protocole expérimental

METTRE DES LUNETTES OU DES SUR-LUNETTES DE PROTECTION

1. Réaction d'halogénéation

- Peser 8 g de chlorure de calcium anhydre dans une capsule à peser, les introduire dans un erlenmeyer de 250 mL, muni d'un turbulent et d'un bouchon.
- Sous la hotte, ajouter :
 - 25 mL de 2-méthylpropan-2-ol,
Prélevé à l'éprouvette et distribué par l'enseignant (maintenir le flacon dans un bain-marie d'eau tiède compte-tenu de sa température de fusion : 25,5°C).
 - 60 mL d'acide chlorhydrique concentré,
Prélevé à l'éprouvette ou à l'aide d'un distributeur de liquide adapté au flacon (ou dispensette) par l'enseignant qui l'ajoute lentement à l'alcool.
Pour des raisons de sécurité, il est préférable de faire déplacer les élèves avec le ballon fermé.
- Fixer l'erlenmeyer puis adapter le réfrigérant à air.
- Agiter le mélange réactionnel pendant 20 minutes.
Un liquide jaune clair est obtenu.
- Pendant ces 20 minutes mettre en place le montage de distillation nécessaire à la purification du produit brut et peser le ballon, avec le valet, destiné à recevoir le produit brut.
Ne pas oublier d'introduire dans le ballon quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre.

2. Isolement du produit brut

METTRE DES GANTS

- Récupérer le turbulent à l'aide d'une tige aimantée.
 - Transvaser le mélange réactionnel dans l'ampoule à décanter en utilisant un entonnoir.
Une ampoule à décanter sphérique permet de repérer plus facilement le ménisque de séparation des phases.
 - Laisser le mélange décanter pendant 3 minutes, laver l'entonnoir et le sécher.
La phase inférieure aqueuse est légèrement jaune et la phase organique supérieure incolore. L'entonnoir servira pour filtrer sur coton de verre le sulfate de magnésium à l'issue du séchage.
 - Eliminer la phase aqueuse dans un becher de 150 mL marqué « phase aqueuse ».
- Les diverses opérations de lavage effectuées ensuite sont effectuées rapidement.**
- Ajouter 20 mL d'eau, prélevés à l'éprouvette, dans l'ampoule à décanter.
 - Agiter, dégazer et laisser bien décanter.
La phase aqueuse est limpide et incolore, la phase organique est blanchâtre.
 - Eliminer la phase aqueuse dans le becher précédent.
 - Ajouter 20 mL de solution d'hydrogencarbonate de sodium à 50 g.L⁻¹, prélevés à l'éprouvette, dans l'ampoule à décanter.
 - Agiter doucement, dégazer et laisser bien décanter.
L'aspect des deux phases est le même que précédemment.

- Eliminer la phase aqueuse dans le becher précédent.
- Mesurer le pH de l'eau de lavage.

La phase organique est lavée avec de l'eau distillée ou de l'eau permutée.

- Laver la phase organique avec, à chaque fois, 20 mL d'eau, prélevés à l'éprouvette, jusqu'à atteindre le pH de l'eau de lavage.

Un lavage suffit, le pH est mesuré en mettant en contact un petit morceau de papier pH avec la tubulure inférieure de l'ampoule à décanter après avoir éliminé la phase aqueuse.

- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter une spatulée de sulfate de magnésium anhydre, adapter le bouchon et agiter quelques minutes. Eventuellement, si le produit est insuffisamment séché, ajouter à nouveau du sulfate de magnésium anhydre.

La phase organique devient limpide.

- Filtrer sur coton de verre dans le ballon préalablement taré après avoir récupéré le turbulent à l'aide d'une tige aimantée.

Le coton de verre pourra être « essoré » à l'aide d'un agitateur en verre.

ENLEVER LES GANTS

- Peser le produit brut avec le même valet que celui utilisé pour peser le ballon.

3. Purification

- Peser un erlenmeyer de 50 mL destiné à recevoir le chloroalcane synthétisé.
- Distiller le chloroalcane avec un chauffage assez réduit et recueillir la fraction passant entre 49°C et 51°C (le contrôle du chauffage se fait plus facilement en abaissant ou en montant légèrement le chauffe-ballon à l'aide du support élévateur qu'en utilisant le thermostat qui est assez imprécis et possède une inertie).

L'erlenmeyer destiné à recevoir le chloroalcane est placé dans un bain d'eau glacée, le fixer.

- Relever la température d'ébullition du 2-chloro-2-méthylpropane lorsque celle-ci est stabilisée.

L'ébullition a été atteinte avec un thermostat 3 (thermostat gradué de 0 à 10) puis le réglage du chauffage s'est ensuite effectué avec le support élévateur.

- Arrêter de distiller lorsque la surface du résidu dans le ballon atteint approximativement la taille d'une pièce de 1 franc.
- Peser le produit purifié.

Si la verrerie utilisée est une verrerie rôdée et graissée, ne pas oublier d'essuyer la graisse avant de peser.

4. Test de reconnaissance du groupe caractéristique (composé chloré tertiaire)

Dans un tube à essai propre et sec, introduire 2 mL de solution de nitrate d'argent(I) à 2% dans l'éthanol absolu puis ajouter 1 ou 2 gouttes du dérivé halogéné (ou du produit à tester). Homogénéiser. Observer et conclure.

Exploitation des résultats

1. Rendement

Déterminer les quantités de matière de 2-méthylpropan-2-ol et d'acide chlorhydrique à partir des indications portées sur les étiquettes (pureté et densité pour l'alcool, pourcentage en masse et densité pour l'acide chlorhydrique).

Identifier le réactif limitant.

Déterminer le rendement de la réaction en produit brut puis en produit purifié.

2. Etude du protocole opératoire

Comment distinguer la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

En vous référant au principe de la manipulation, pourquoi faut-il effectuer rapidement les lavages ?

Faire un bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique.

Quel est le rôle du premier lavage à l'eau ?

Quel est le rôle du lavage à la solution d'hydrogencarbonate de sodium ? Quel est le type de réaction effectuée ? Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu.

Pourquoi doit-on mesurer le pH de l'eau de lavage ?

Justifier le lavage final à l'eau.

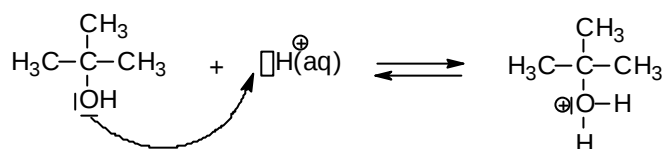
Annoter le schéma du montage de distillation proposé.

Donner la température d'ébullition du 2-chloro-2-méthylpropane, température relevée pendant la distillation et donc mesurée à la pression « du jour » de la séance de travaux pratiques.

S'il existe un baromètre dans le laboratoire, il est possible de faire relever la pression aux élèves.

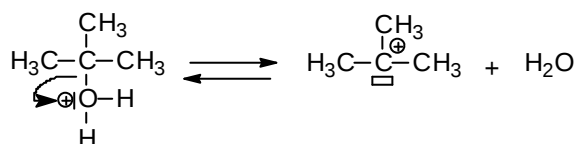
Compléments d'information pour les enseignants

- Durée de la partie expérimentale réalisée en binôme : 1 h 45 min.
- Le 2-méthylpropan-2-ol peut être obtenu industriellement par hydratation du 2-méthylpropène obtenu à partir de la coupe C₄ du pétrole.
- Mécanisme de la réaction
 - Cette réaction est la réaction inverse de la réaction d'hydrolyse d'un dérivé halogéné. Cette réaction est lente et conduit à un équilibre en absence de chlorure de calcium anhydre.
 - Elle est favorisée par la présence d'acide chlorhydrique concentré en excès et de chlorure de calcium anhydre qui, en fixant l'eau par formation d'un hydrate CaCl₂.nH₂O, empêche la réaction inverse de se faire.
 - La capacité du chlorure de calcium à fixer l'eau est élevée ; mis en excès il absorbe l'eau complètement mais avec une vitesse lente.
 - La réaction d'hydrolyse est favorisée par un excès d'eau, si possible en milieu basique car l'ion hydroxyde est un meilleur nucléophile que l'eau.
 - Pour cette réaction un alcool tertiaire est plus réactif qu'un alcool secondaire, lui-même plus réactif qu'un alcool primaire qui est plus réactif que le méthanol.
 - L'alcool considéré ici, 2-méthylpropan-2-ol ou *tert*-butanol ou alcool *tert*-butylique, est tertiaire.
 - Le mécanisme que l'on peut proposer est un mécanisme de substitution monomoléculaire, SN1 :
 - Prééquilibre de protonation de l'alcool rapidement établi :

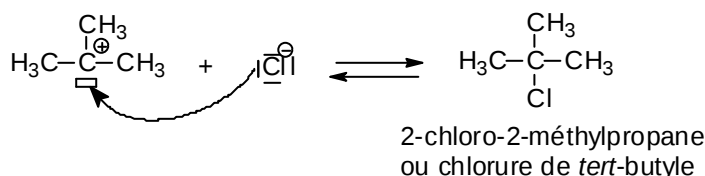


$$\text{p}K_a(\text{ROH}_2^+ / \text{ROH}) = -2$$

- Formation cinétiquement déterminante du carbocation tertiaire relativement stable :



- Attaque nucléophile du carbocation par l'ion chlorure :



➤ Réponses aux questions

1. Rendement

- quantité de matière de 2-méthylpropan-2-ol :

$$d = \frac{r}{r_{\text{eau}}} \text{ où } r_{\text{eau}} \text{ est prise à } 4^\circ\text{C} \text{ et vaut exactement } 1,000 \text{ g.mL}^{-1}; \text{ soit } r = d \cdot r_{\text{eau}} = 0,78 \text{ g.mL}^{-1}$$

$$r = \frac{m}{V} \text{ ainsi } m = \rho \cdot V = n \cdot M \text{ soit } n = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V}{M} \text{ si le produit est pur à } 100\%$$

ici la pureté n'est que de 95% soit $n = \frac{d.p_{\text{eau}} \cdot V}{M} \cdot 0,95 = \frac{0,78 \cdot 1,000 \cdot 25}{74} \cdot 0,95 = 0,25 \text{ mol}$

- quantité de matière d'acide chlorhydrique :

par un calcul semblable $n' = \frac{d.p_{\text{eau}} \cdot V}{M} \cdot 0,35 = \frac{1,18 \cdot 1,000 \cdot 60}{36,5} \cdot 0,35 = 0,68 \text{ mol}$

A l'aide du tableau descriptif de l'évolution du système au cours de la transformation réalisée, puisque $n < n'$ alors le 2-méthylpropan-2-ol est le réactif limitant.

Le rendement est défini comme le rapport de la quantité de 2-chloro-2-méthylpropane obtenue sur la quantité maximale de 2-chloro-2-méthylpropane susceptible d'être obtenue, soit n , dans le cas d'une réaction totale.

2. Etude du protocole opératoire

- Comment distinguer la phase organique de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

En ajoutant un peu d'eau dans l'ampoule à décanter (de façon général un des deux solvants employés) et en observant : l'eau ajoutée vient augmenter le volume de la phase aqueuse.

- En vous référant au principe de la manipulation, pourquoi faut-il effectuer rapidement les lavages ?

La réaction est renversable, il s'agit d'éviter que la réaction inverse d'hydrolyse du dérivé halogéné n'ait lieu.

- Faire un bilan des espèces chimiques présentes dans la phase organique.

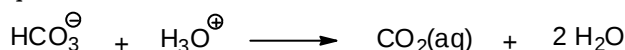
La phase organique contient le 2-chloro-2-méthylpropane peu soluble dans l'eau, des traces de 2-méthylpropan-2-ol n'ayant pas réagi et des traces d'acide chlorhydrique concentré.

- Quel est le rôle du premier lavage à l'eau ?

Éliminer en grande part les traces d'acide chlorhydrique concentré présentes dans la phase organique.

- Quel est le rôle du lavage à la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ? Quel est le type de réaction effectuée ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

Éliminer le reste d'acide chlorhydrique concentré encore présent dans la phase organique par une réaction acidobasique d'équation :



puis : $\text{CO}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ d'où la nécessité de dégazer.

- Pourquoi doit-on relever le pH de l'eau de lavage ?

Du fait de la présence de dioxyde de carbone dans l'air, le pH de l'eau de lavage n'est pas de 7 mais est acide par dissolution du dioxyde de carbone conduisant à une solution de $\text{CO}_2(\text{aq})$, acide donc.

- Justifier le lavage final à l'eau.

Pour éliminer l'hydrogénocarbonate de sodium qui a été ajouté en excès.

➤ Justification du choix de deux desséchants différents :

Un desséchant *a priori* ne peut pas être utilisé avec n'importe quel produit organique.

Le chlorure de calcium anhydre peut être employé avec les hydrocarbures et les dérivés halogénés mais pas avec les alcools, les acides, les phénols, les amides, les cétones, certains aldéhydes, certains esters. Sa capacité de séchage est élevée (le séchage est complet) mais son action est lente.

Le sulfate de magnésium anhydre est utilisable avec la plupart des composés organiques, sa capacité de séchage est élevée et son action est rapide (le séchage est presque complet).

Le coût du chlorure de calcium anhydre est moitié moins important que celui du sulfate de magnésium anhydre.

Dans cette synthèse le chlorure de calcium anhydre absorbe l'eau libérée au cours de la réaction alors que l'alcool disparaît. Son emploi dans la synthèse se justifie par son coût ; mais pour le séchage du 2-chloro-2-méthylpropane, avant distillation, il ne convient pas du fait de sa vitesse de séchage lente.