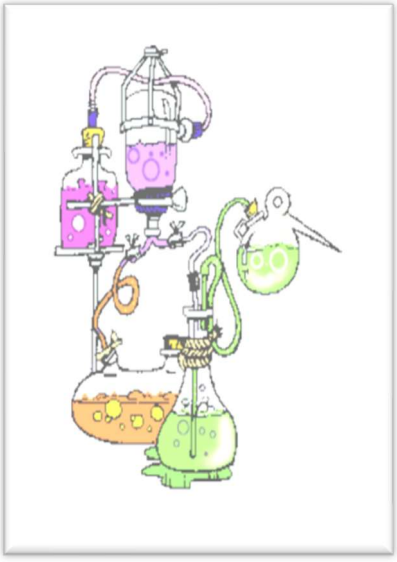
الكلية متعددة التخصصات تازة
FACULTÉ POLYDISCIPLINAIRE DE TAZA
جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

Département de Chimie

Travaux pratiques
DE
CHIMIE ORGANIQUE GENERALE
DU TRONC COMMUN PC
Semestre 2



Pr. Fatima Zahra AHJYAJE

Année universitaire : 2024/2025

TABLES DES MATIERES

QUELQUES RECOMMANDATIONS

- **Consignes de sécurité**
- **Produits dangereux et produits toxiques**
- **Les premiers soins aux victimes d'accident**
- **Précautions élémentaires**

QUELQUES DEFINITIONS

LES ETAPES D'UNE SYNTHESE EN CHIMIE ORGANIQUE

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

MATERIEL DE LABORATOIRE

COMPTE RENDU DE TP

- **Manipulation 1 : Recristallisation de l'acétanilide**
- **Manipulation 2 : Synthèse de l'acétate de n-butyle**

QUELQUES RECOMMANDATIONS EN GUISE D'INTRODUCTION

➢ Consignes de sécurité

La sécurité au laboratoire est un problème de tous les instants et ne doit pas quitter l'esprit. La plupart des composés organiques sont inflammables. Quelques uns dégagent des vapeurs irritantes et toxiques et certaines réactions peuvent devenir violentes. D'une manière générale, il est indispensable de suivre les consignes suivantes :

1. Par mesure d'hygiène, il est interdit de manger dans le laboratoire.

2. Le port de la blouse 100% coton est obligatoire. La blouse doit être delongueur raisonnable et à manches longues.

3. Les étudiants doivent toujours manipuler debout. Aucun objet ne doitencombrer les paillasses.

4. Les tabourets ou les chaises doivent être rangés sous les paillasses afin de nepas encombrer les allées.

5. Toute manipulation de produits chimiques présentant un risque doit êtreréalisée sous une hotte ventilée, avec vitres protectrices.

6. Le pipetage à la bouche est interdit. Utiliser les propipettes.

7. IL est interdit de regarder de près les récipients contenant des liquides enébullition.

8. Ne pas respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier à son odeur.Reboucher tout flacon immédiatement après usage.

9.Ne jamais prendre de produits solides avec les doigts, utiliser une spatule.

10. Utiliser des verreries résistantes aux hautes températures (verrerie Pyrex)lorsqu'il faut chauffer.

11.Éviter de faire subir des chocs thermiques à la verrerie (ne pas refroidirbrutalement un récipient chaud).

12 .Les paillasses doivent être nettoyées au cours de la séance et laisséesparfaitement propres et sèches en fin de séance.

13. Il est impératif de se laver soigneusement les mains après manipulation.

14. Il est recommandé de ne jamais jeter dans les éviers de laboratoires, lesproduits à risque : Verser les solutions dans les flacons de récupérationprévus à cet effet.

➢ Produits dangereux et produits toxiques

La grande majorité des substances, même celles "naturelles", peuvent être dangereuses suivantl'usage que l'on en fait. Dans un laboratoire, les risques qu'une substance peut engendrer sontsignalés sur l'emballage du produit par un pictogramme de risque.

La subdivision des produits chimiques en 5 classes de toxicité (de la plus forte, classe 1, à la plusfaible, classe 5) n'est plus en vigueur.

Les autres dangers que peut présenter une substance suivant qu'elle est explosible (E), inflammable (I), ou comburante (O) sont aussi représentés par des pictogrammes de risques.

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

➢ Les premiers soins aux victimes d'accident

1. En cas de projection cutanée :

- Rincer la peau longuement et abondamment à l'eau clairejusqu'à ce que le produit soit éliminé.
- Attention, ne pas chercher à neutraliser les produits acides oubasiques.

2. En cas de projection oculaire :

- Rincer immédiatement et abondamment à l'eau froide.
- Consulter systématiquement un ophtalmologue.

➢ Précautions élémentaires

1. Verrerie :

La verrerie utilisée en laboratoire est en général résistante aux chocs thermiques et très pratiques lorsqu'il s'agit de faire la vaisselle!!!
Elle comporte néanmoins quelques inconvénients qu'il s'agit de ne pas minimiser, tels que la fragilité aux chocs et une faible résistance à la pression. Elle peut provoquer des blessures par coupure.
Suivre les consignes ci-dessous afin de prévenir tout incident:

- Examiner la verrerie avant utilisation; mettre de côté toute pièce ébréchée ou fendue;
- Chauffer les béchers, ballons, erlenmeyers sur bec Bunsen par l'intermédiaire d'un grillage qui répartit la chaleur ;
- Chauffer les tubes à essai sur bec Bunsen en les "promenant" sur la flamme afin d'éviter toute projection due à une surchauffe locale ;
- Si une pièce est bloquée (bouchon d'un flacon, rodage, pipette graduée, etc..), ne pas essayerde forcer; appeler le professeur ou l'assistant.

2. Bec bunsen :

L'utilisation d'une flamme peut provoquer un incendie si des produits inflammables se trouvent à proximité, aucun bec Bunsen ne sera utilisé dans un laboratoire où l'on manipule des produits inflammables. Si l'on doit chauffer un produit inflammable, il faut utiliser une plaque électrique.
Un bec Bunsen doit être éteint après usage en fermant l'arrivée de gaz sur le robinet du réseau.

QUELQUES DEFINITIONS

Solvant : Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Le terme solvant organique se réfère aux solvants qui sont des composés organiques qui contiennent des atomes de carbone. Habituellement, les solvants ont une température de fusion faible et s'évaporent facilement. Les solvants permettent de dissoudre les réactifs et d'amener les réactifs à se toucher. Ils ne réagissent pas chimiquement avec le composé dissout : ils sont inertes. Les solvants peuvent aussi êtres utilisés pour extraire les composés solubles d'un mélange. Les solvants sont souvent des liquides transparents avec une odeur caractéristique. La concentration d'une solution est la quantité de composé dissous dans un certain volume de solvant. Pour les solutions liquides (phase uniforme liquide contenant plusieurs espèces chimiques), si l'une des espèces est très largement majoritaire (au moins un facteur 100), on l'appelle le solvant. C'est le cas de l'eau pour les solutions aqueuses.
Réactif : Lors d'une réaction chimique, un réactif est une espèce chimique, présente dans lesystème réactionnel, qui tend à diminuer au cours du temps : les réactifs sont consommés, leurs atomes se réarrangent pour former de nouvelles molécules, les produits de cette réaction. En d'autres termes, les réactifs sont consommés par la réaction chimique, alors que les produits sont formés.
Masse : La masse est une propriété physique d'un objet qui mesure la quantité de matière et d'énergie contenus dans cet objet. Contrairement au poids d'un objet, la masse d'un objet resteconstante quel que soit l'altitude d'un objet sur terre, et en général quelle que soit sa position dans l'univers. L'unité de base de la masse est le kilogramme (kg) et non pas le gramme (g). On utilise également la tonne égale à 1 000 kg et l'unité de masse atomique.
Masse moléculaire : La masse moléculaire est le rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes : uma (équivalente à 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12).
Elle peut être obtenue par l'addition de la masse atomique de chaque atome de la molécule multipliée par leur indice numérique dans la formule brute ou mesurée expérimentalement par spectrométrie de masse.
La masse molaire est équivalente à autant de g qu'il y a d'unités dans la masse moléculaire.
Masse molaire : La masse molaire est la masse d'une mole d'un composé chimique exprimée en grammes par mole (g·mol-1 ou g/mol). Cette relation se traduit ainsi : n = m/Mavec : n : le nombre de moles ; m : la masse en grammes ; M : la masse molaire en grammes par mole.
Masse volumique : Pour toute substance homogène, le rapport de la masse m correspondant à un volume V de cette substance est indépendante de la quantité choisie : c'est une caractéristique du matériau appelée masse volumique : $\rho = m/V$
Densité : La densité est un nombre sans dimension, égal au rapport d'une masse d'une substance homogène à la masse du même volume d'eau pure à la température de 3,98 °C.
La définition de la densité permet sa mesure en laboratoire. Elle peut aussi se calculer en divisant la masse volumique de la substance par 1 000 kg/m^3, masse volumique de l'eau pure à 3,98 °C.
Volume : Le volume se mesure en mètre cube dans le système international. On utilise fréquemment le litre, notamment pour des liquides.
Point de fusion : Le point de fusion d'un corps représente la température à laquelle coexistentson état solide et son état liquide. Le point de fusion est une constante d'une substance périodique des éléments. Elle est habituellement calculée sous pression atmosphérique normale (1 atmosphère). Il est donc possible, en connaissant son point de fusion, dedéterminer la nature d'une substance.
Point d'ébullition : La température de vaporisation est la température à laquelle un matériau passe de l'état liquide à l'état de vapeur.

LES ETAPES D'UNE SYNTHESE EN CHIMIE ORGANIQUE

Une synthèse organique se déroule toujours en 3 étapes :

I. REACTION DE SYNTHESE

Avant de réaliser une synthèse, il est NECESSAIRE de :

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

$$\text{Réactif 1} + \text{Réactif 2} \xrightarrow[\text{T°C , Durée}]{\text{Solvant}} \text{Produit obtenu}$$

Choix du montage.

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

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

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

1. Chauffage.

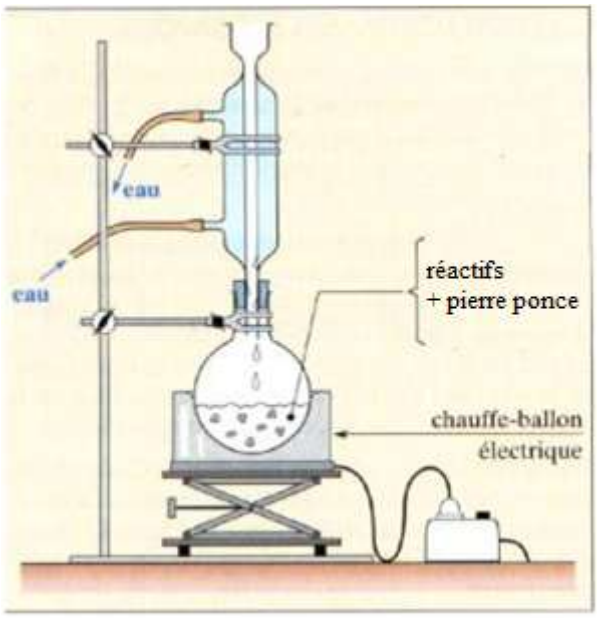
Le chauffage à reflux est utilisé pour accélérer et permettre une réaction chimique sans perte de réactifs ou de produits.

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

Pour réaliser un chauffage à reflux, on utilise

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

Pour porter le mélange réactionnel à la température désirée, on peut utiliser un :
Bain marie : c'est un bain d'eau bouillante ayant une température voisine de 100°C.
Autres : plaques chauffantes, bains d'huiles, bain de sable...ne seront pas utilisés dans ces TP.



Montage de chauffage à reflux

2. Réfrigération extérieure.

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

- l'eau froide
- la glace fondante (0°C)
- glace + sel (-10°C)

3. Agitation.

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

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

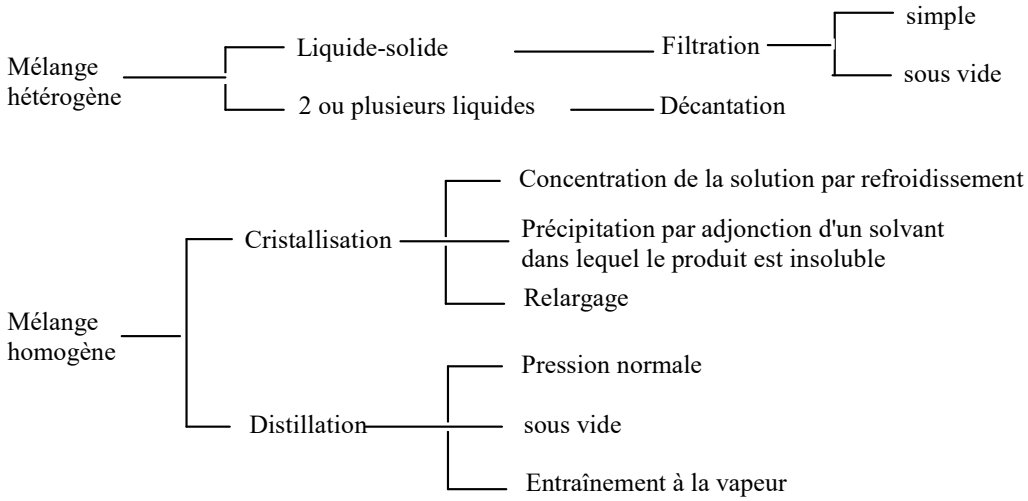
II. SEPARATION & PURIFICATION DES PRODUITS

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

A-Séparation des produits

En fin de réaction, **on sépare le produit formé** :

- des réactifs 1 et 2 qui n'auraient pas réagi,
- des produits secondaires formés
- du solvant de réaction



L'EVAPORATEUR ROTATIF

C'est un appareil qui permet d'éliminer le solvant d'un mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite. Pour que la vaporisation du liquide ait lieu, il faut que les molécules possèdent suffisamment d'énergie pour pouvoir s'échapper de la surface du liquide. La pression exercée par la vapeur d'un liquide en vase clos est appelée tension de vapeur. L'énergie cinétique augmente avec la température, la pression de vapeur doit donc augmenter également avec la température du liquide. Lorsque la tension de vapeur est égale à la pression atmosphérique, l'ébullition a lieu et la température à cette pression détermine le point d'ébullition. Puisque le point

d'ébullition dépend de la pression et diminue avec l'abaissement de celle-ci la température nécessaire à la distillation peut être réduite si on abaisse la pression à l'aide d'une trompe à vide.
La rotation du ballon au cours de l'évaporation a pour but d'homogénéiser la température de la solution, de régulariser l'ébullition et d'augmenter la surface d'évaporation (évaporation plus rapide). Le solvant vaporisé est condensé au contact de la spirale réfrigérante et recueilli dans le ballon récepteur (s'il est très volatile, il est entraîné dans la trompe à eau : cas de l'éther).
Les conditions d'utilisation sont les suivantes :

- vérifier que la trompe à eau est branchée (robinet d'arrivée d'eau ouvert au maximum). L'eau doit également circuler dans le réfrigérant.
- graisser le rodage mâle.
- fermer le robinet de l'évaporateur après avoir fixé le ballon que l'on continuera à maintenir jusqu'à ce que la pression réduite soit obtenue (aspiration du ballon).
- mettre en route le moteur d'entraînement (vitesse moyenne)
- chauffer le ballon avec le bain d'eau
- lorsque l'évaporation est terminée : arrêter le moteur d'entraînement
- abaisser le bain d'eau
- maintenir le ballon
- ouvrir doucement le robinet de l'évaporateur pour rétablir la pression atmosphérique.
- enlever le ballon
- fermer les robinets d'arrivées d'eau de la trompe à eau et du réfrigérant.

FILTRATION

Elle permet la séparation solide-liquide d'un mélange hétérogène. Cette opération s'effectue soit à la pression atmosphérique sur un filtre plissé, soit sous vide sur un entonnoir de Büchner.

a. Filtration sur filtre plissé.

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

b. Filtration sous vide.

On utilise une fiole à vide surmontée d'un entonnoir Büchner dans lequel on a placé un filtre rond et on aspire dans la fiole au moyen d'une trompe à eau. Pour récupérer le solide après un essorage sur Büchner, il faut débrancher le tuyau reliant la fiole à vide à la trompe à eau avant de fermer le robinet d'eau afin d'éviter un retour d'eau dans la fiole à vide.

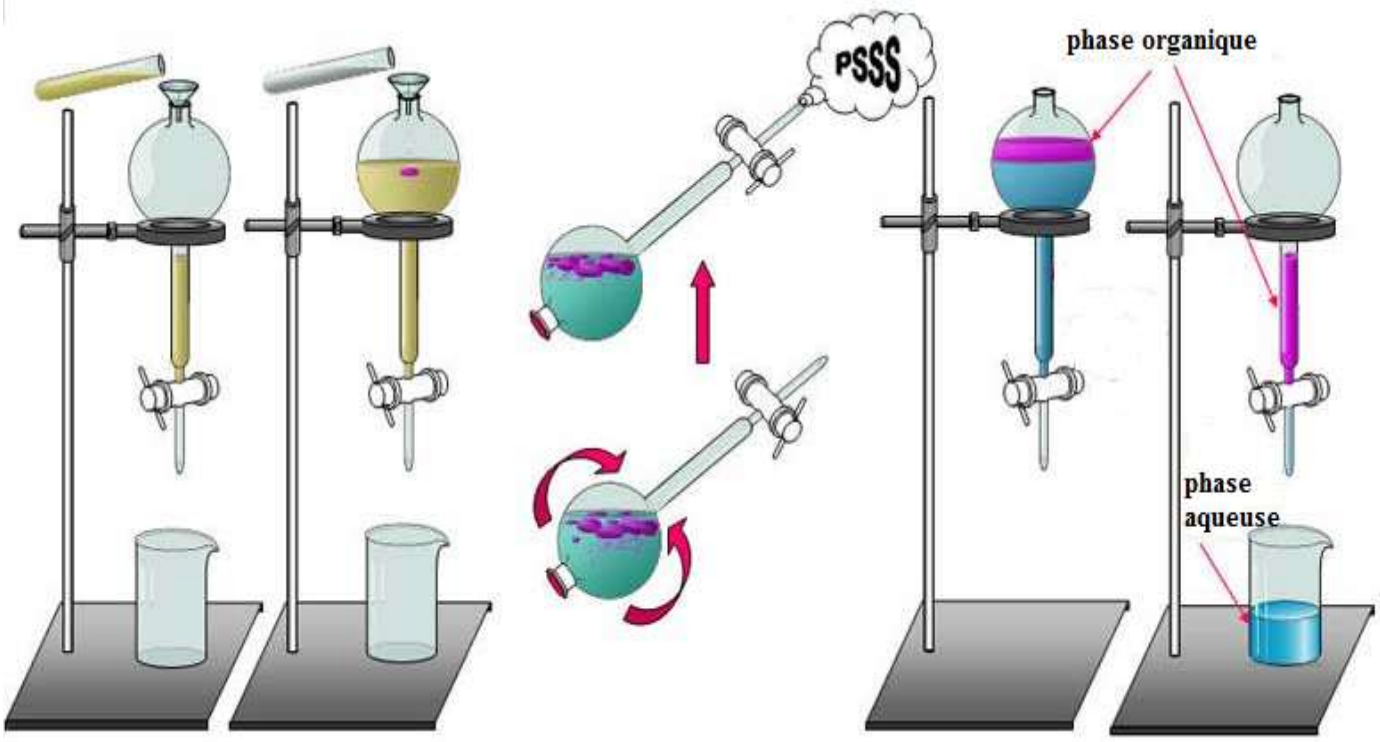
N.B : la fiole à vide doit toujours être maintenue par une pince fixée à un support par une noix.

DÉCANTATION

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

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

- Fixer un anneau à l'aide d'une noix sur un support et placer l'ampoule à décanter.
- Verser la solution à extraire dans l'ampoule puis ajouter le solvant d'extraction.
- Fermer avec un bouchon rodé pour éviter l'évaporation du composé volatil.
- Prendre l'ampoule à deux mains. Tenir le bouchon d'une main en le maintenant bien appuyé pour éviter toute fuite. Tenir le robinet de l'autre main.
- Renverser l'ampoule, l'orienter vers une paroi et ouvrir doucement le robinet afin d'éviter les surpressions. Agiter vigoureusement en laissant "dégazer" de temps en temps. Dans tous les cas, bien maintenir le bouchon avec le pouce.
- Vérifier que le robinet est fermé puis replacer l'ampoule à décanter sur son support et ôter le bouchon.
- Laisser les liquides non miscibles se séparer : les deux liquides **non miscibles** seséparent progressivement, jusqu'à ce qu'on observe deux phases bien distinctes.
- Isoler la phase organique dans un bécher.
- Recommencer l'opération deux fois.
- Les phases organiques réunies sont ensuite séchées (élimination des dernières traces d'eau), sous agitation ; puis filtrées et récupérées dans un bécher.



SÉCHAGE

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

Les desséchants chimiques sont des solides inorganiques qui fixent l'eaulorsqu'ils sont ajoutés au milieu humide. Ils sont choisis parmi des **sels anhydres** susceptibles de s'hydrater : **$MgSO_4$** (le plus efficace), **Na_2SO_4**, **$CaCl_2$** (pour les hydrocarbures et les dérivés halogénés).

- Placer une pointe de spatule de desséchant dans un erlenmeyer contenant le liquide. Agiter doucement.
- Continuer à ajouter le desséchant jusqu'à ce que les cristaux ne s'agglomèrent plus et forment une pluie de cristaux fins.
- Boucher l'erlenmeyer et agiter quelques minutes.
- La solution, après séchage doit être **limpide**.
- Le desséchant hydraté est éliminé par filtration, à l'aide d'un entonnoir posé sur un anneau et muni d'un filtre plissé.
- Le liquide organique est recueilli dans un erlenmeyer sec et bouché.

Le choix du desséchant tient compte des critères suivants :

- ❖ Il ne doit pas provoquer, de réactions chimiques avec le liquide organique à sécher…
- ❖ Il doit avoir un pouvoir desséchant efficace et rapide
- ❖ Il ne doit pas se dissoudre dans le liquide à sécher ;
- ❖ Il doit être aussi économique que possible.

B-Purification des produits

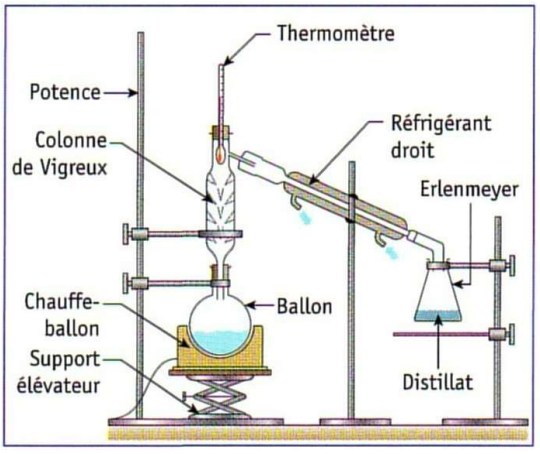
Après cette séparation, **on purifie le produit formé** : si le produit formé est un **liquide**, on procède à une **distillation** ; si c'est un **solide**, à une **recristallisation**.

DISTILLATION

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

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

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



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

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

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

RECRISTALLISATION

Les substances cristallisées, que l'on recueille, à l'état brut, à la fin d'une réaction, contiennent généralement des impuretés. **Une recristallisation sert à purifier un produit brut obtenu lors d'une synthèse**.

Faire recristalliser une substance brute, consiste dans les cas les plus simples à la dissoudre dans la quantité minimum d'un solvant choisi, à son point d'ébullition et à laisser refroidir la solution qui donne **des cristaux purs. La purification des solides par recristallisation** est basée sur leurs différences de solubilité dans un solvant bien choisi. Celui-ci doit :

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

III. ANALYSE & IDENTIFICATION DES PRODUITS

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

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

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

- ➢ son point de fusion si c'est un solide à l'aide d'un banc Köfler : La détermination d'un point de fusion sur un banc Köfler s'effectue par comparaison avec le point de fusion de substances étalons déterminés dans les mêmes conditions. Un banc Köfler se compose d'une plaque de métal chauffée par une lampe spéciale permettant d'obtenir une élévation de la température d'une extrémité à l'autre du banc. Un curseur fixé sur le devant de l'appareil porte deux index qui déterminent respectivement une position sur la plaque chauffante et une température sur l'échelle parallèle à la plaque. L'index de température est mobile, sa position doit être déterminée en étalonnant le banc.

- ➢ son **point d'ébullition** si c'est un **liquide**.

Puis on compare les résultats aux données de la littérature. Si les conditions du laboratoire le permettent on peut utiliser, l'analyse spectroscopique (UV, IR, RMN…),

MATERIEL DE LABORATOIRE

COMPTE RENDU DE TP

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

I. Introduction

Historique concernant la manipulation en cours.

II. But et principe

III. Description du travail réalisé

L'étudiant doit écrire les différentes étapes qu'il a suivi pour pouvoir réaliser sa manipulation (présentation des molécules organiques, reflux, changements de couleur, cristallisation, décantation, filtration, lavage, recristallisation, distillation…). Il doit montrer qu'il a bien compris le travail qu'il a entrepris au laboratoire.
Il est préférable d'écrire la manipulation par des schémas afin d'éviter les redites et les explications inutiles.

IV. Questionnaire

L'étudiant doit répondre aux questions posées

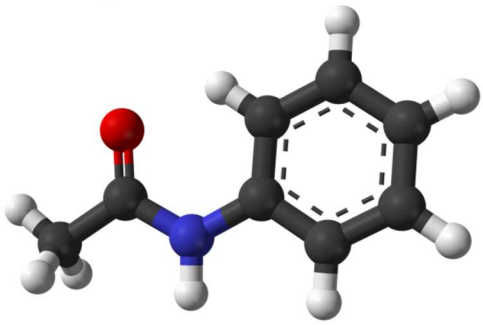
Remarque : l'étudiant doit répondre à ce questionnaire avant la séance de TP, dans la mesure du possible et rendre la feuille de résultat sur place !

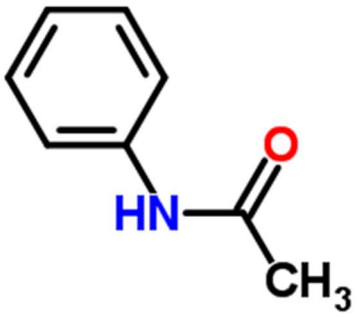
MANIPULATION1

Recristallisation de l'acétanilide

L'acétanilide **C_6H_5-NH-CO-CH_3** fut l'un des premiers fébrifuges (médicament combattant la fièvre) synthétisé par l'industrie chimique à partir de l'aniline et du vinaigre (solution aqueuse d'acide éthanoïque). C'est un solide blanc. L'acétanilide, aussi appelé acétylaniline ou acétylaminobenzène, a des propriétés analgésiques.

Elle se classe dans la même catégorie de médicaments que le paracétamol. Elle fut commercialisée sous le nom d'antifébrine®. En 1948, Julius Axelrod et Bernard Brodie ont découvert que l'acétanilide était beaucoup plus toxique dans ses utilisations que les autres médicaments, endommageant notamment le foie et les reins. C'est donc un médicament abandonné à ce jour. De plus, ce composé est souvent responsable de méthémoglobinémie mortelle (taux important d'une protéine dérivée de l'hémoglobine, la méthémoglobine, dans le sang). Il est toujours utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la chimie des colorants notamment.





II. PRINCIPE

Dans cette expérience, on se propose de faire unerecristallisation de l'acétanilide.

La recristallisation est une méthode de purification des composés solides. Elle agit surla différence de solubilité entre le produit et les impuretés. Un bon solvant devrait dissoudreimmédiatement ou pas du tout les impuretés, puis dissoudre seulement à chaud le produit. Finalement ildoit permettre d'obtenir des cristaux bien formés du produit purifié. La pureté du composé pourra alorsêtre déterminée grâce à la mesure du point de fusion.

Les impuretés sont séparées du produit à purifier en deux étapes :

- une filtration à chaud permet l'élimination des impuretés insolubles à chaud (généralement des impuretés inorganiques).
- les impuretés solubles à chaud restent en général en solution lors du refroidissement.

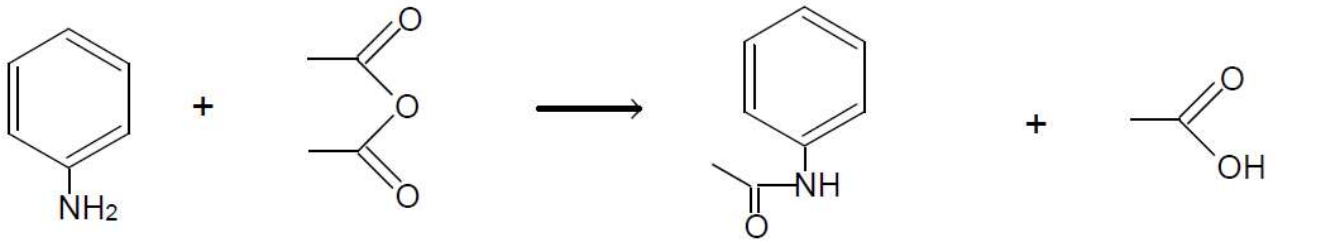
Les conditions expérimentales sont établies pour que, lors durefroidissement, seul le composé à purifier cristallise.

La qualité des cristaux obtenus dépend trèslargement de la vitesse de refroidissement de la solution :

- si le refroidissement est trop lent, les cristaux obtenus sont groset emprisonnent des impuretés et du solvant,
- si le refroidissement est trop rapide, les cristaux sont petits et contiennent des impuretés.

En pratique, il faut commencer par refroidir la solution àtempérature ambiante puis plonger le bécher dans un bain d'eaufroide dans lequel on ajoute progressivement de la glace et finir lacristallisation en plaçant le bécher dans la glace.
Les cristaux sont filtrés en utilisant un montage Büchner - fiole à vide. Le filtrat contient les impuretés solubles à froid et des tracesdu composé. Laver les cristaux avec une très petite quantité dusolvant de recristallisation glacé de façon à entraîner les impuretéssolubles à froid et éviter de dissoudre ces cristaux.

III. Equation de la réaction de synthèse



Aniline — anhydride éthanoïque — Acétanilide (N- phényléthanamide) — acide éthanoïque

IV. MODE OPÉRATOIRE

- Dans un ballon rodé propre et sec, introduire lentement 7,0 mL d'acide éthanoïque qui joue ici le rôle de solvant, 7,0 mL d'anhydride éthanoïque, 5,0 mL d'aniline, quelques grains de pierre ponce et un turbulent ;
- Adapter sur le ballon rodé un réfrigérant à boules ; chauffer modérément avec un chauffe ballon pendant environ 15 minutes ;
- Remplacer le chauffe-ballon par un agitateur magnétique et verser immédiatement par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement en faisant attention auxvapeurs chaudes et acides, agiter modérément ;
- Ajouter 50 mL d'eau froide et agiter à température ambiante jusqu'à apparition des cristaux,éventuellement utiliser un bain d'eau glacée ;
- Lorsque les premiers cristaux blancs apparaissent, ajouter 50 mL d'eau froide et refroidir le ballon dans la glace jusqu'à cristallisation complète ;
- Filtrer sur Büchner en lavant les cristaux à l'aide d'une partie de l'eau glacée ayant servi à refroidir le ballon (penser à rincer le ballon).
- Prélever une petite pointe de spatule de l'acétanilide que l'on gardera pour la mesure de la température de fusion.
- Faire chauffer 50 mL d'eau dans un bécher. Verser cette eau chaude dans le ballon et agiter jusqu'à dissolution complète.
- Verser la solution dans le bécher et mettre celui-ci à refroidir dans le mélange eau-glace.
- Attendre la recristallisation.
- Filtrer à nouveau sur Büchner.
- Sécher les cristaux sur papier filtre.
- Mettre à l'étuve l'acétanilide obtenu après recristallisation.

- Une fois sec, peser le produit obtenu après purification et mesurer la température de fusion de ces deux solides.

IV. COMPTE RENDU

1.Faire un schéma du dispositif de chauffage à reflux en indiquant le nom des pièces de verrerie ?
2.Dans quel sens l'eau circule-t-elle dans le réfrigérant? Pourquoi cela est il nécessaire?
3· Calculer les quantités de matière des réactifs utilisés ?
4·Quel est le réactif en excès ?
5· Calculer la masse théorique de l'acétanilide ?
6· Calculer le rendement de la réaction ?
7· Déterminer le point de fusion du produit brut et pur obtenu et le comparer au point de fusion théorique ?
8·Rappeler les principales étapes d'une recristallisation.
9.En utilisant les données ci dessous, proposer le solvant qui paraît le plus indiqué pour purifier par recristallisation, l'acétanilide.

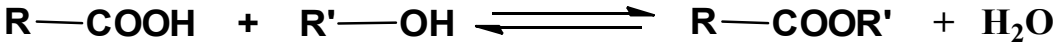
Données :

Espèce chimique	Aniline	Acétanilide	Anhydride éthanoïque	Acide éthanoïque
M en g/mol	93,0	135	102	60
Densité d	1,02	1,2	1,08	1,05
T fusion °C	- 6,3	115	- 73	16
Solubilité dans l'eau	Très faible à froid, assez bonne à chaud	Très faible à froid, bonne à chaud	Grande à froid et à chaud	Grande à froid et à chaud
Solubilité dans l'eau + acide éthanoïque	Bonne à froid et très bonne à chaud	Très faible à froid, bonne à chaud	Grande à froid et à chaud	Grande à froid et à chaud
Solubilité dans l'éthanol	Très bonne à chaud et à froid	Très bonne à chaud et à froid		
Solubilité dans l'éther	Bonne à froid et très bonne à chaud	Bonne à froid et à chaud		

MANIPULATION 2
ESTERIFICATION
Synthèse de l'acétate de n-butyle

I. INTRODUCTION

Une estérification est une réaction équilibrée entre un alcool et un acide carboxylique, ce qui a pour conséquence la synthèse d'un ester et d'eau. Dans notre cas, l'alcool utilisé est du butanol, l'acide carboxylique, et l'ester est de l'acétate de butyle. L'équation de la réaction est la suivante :



Afin d'accélérer la synthèse de l'acétate de butyle, il est possible d'une part d'augmenter la température du milieu (ce qui fournit un apport d'énergie), et d'autre part, d'ajouter un catalyseur tel que l'acide sulfurique.

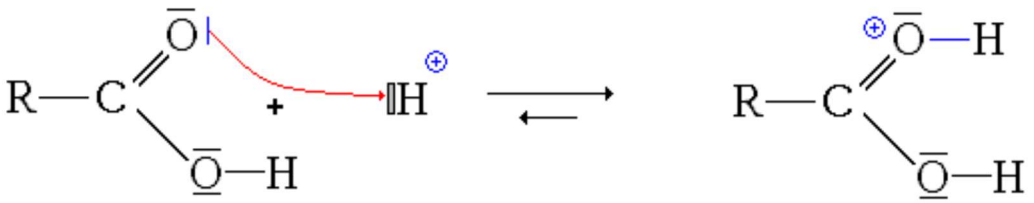
L'action du catalyseur acide a pour effet la diminution du temps de réaction, mais il ne modifie en aucun cas les proportions de l'équilibre. Ainsi peut –on envisager divers modes de déplacement de l'équilibre de façon à augmenter le rendement de la réaction :

- Opérer avec un excès de réactifs : on choisi alors un excès d'acide, moins coûteux que l'alcool.
- Procéder à l'enlèvement de l'un des produits formés au fur et à mesure de la réaction (on peut ainsi ajouter du benzène qui entraîne l'eau formée par distillation).

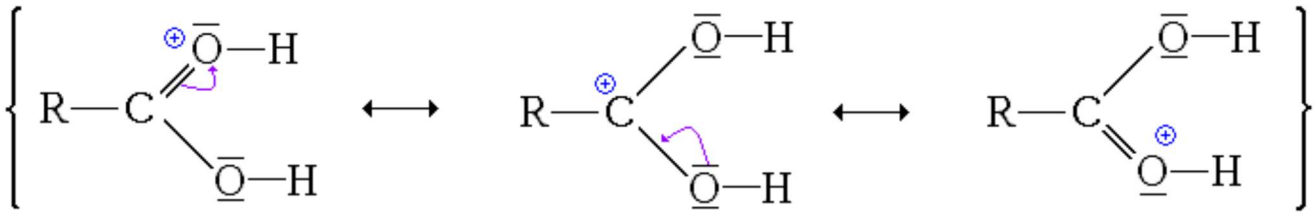
II. MÉCANISME DE LA RÉACTION

Le mécanisme comporte cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides).

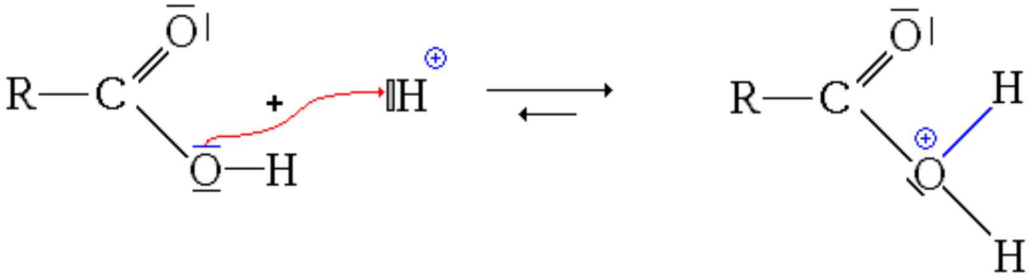
Première étape : protonation de l'acide carboxylique. Deux possibilités se présentent : la protonation du groupe carbonyle



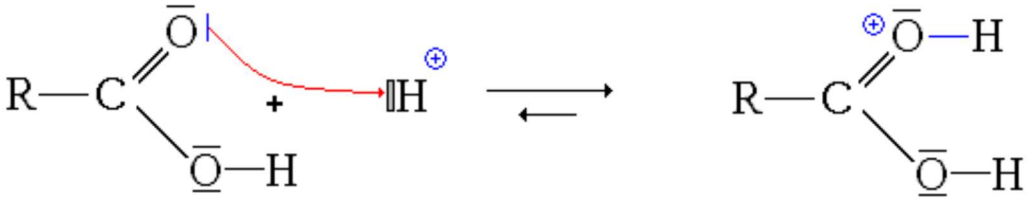
Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie *:*



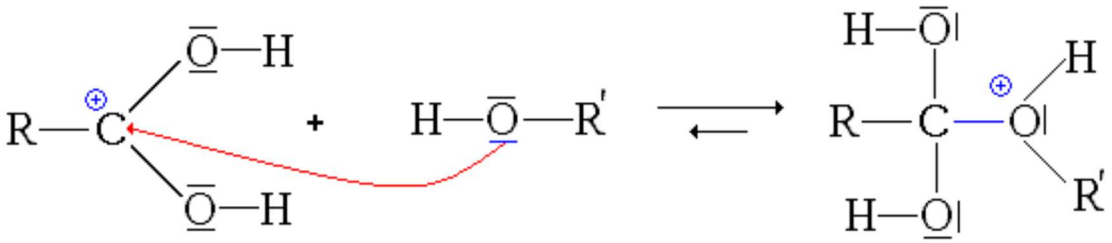
la protonation du groupe hydroxyle



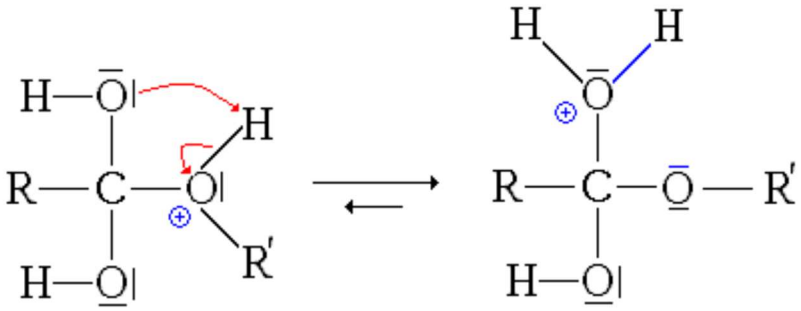
L'ion formé (ion acyloxonium) ne possède pas de formules mésomères qui le stabilisent, et de plus cet état ne permet pas de poursuivre la réaction. Comme en plus cette réaction est un équilibre, les éventuelles formes protonées au niveau du groupement hydroxyle sont consommées pour former l'autre forme protonée qui sera elle consommée par les étapes suivantes (déplacement de l'équilibre). La première étape est donc **la protonation du groupe carbonyle** (équilibre rapidement atteint):



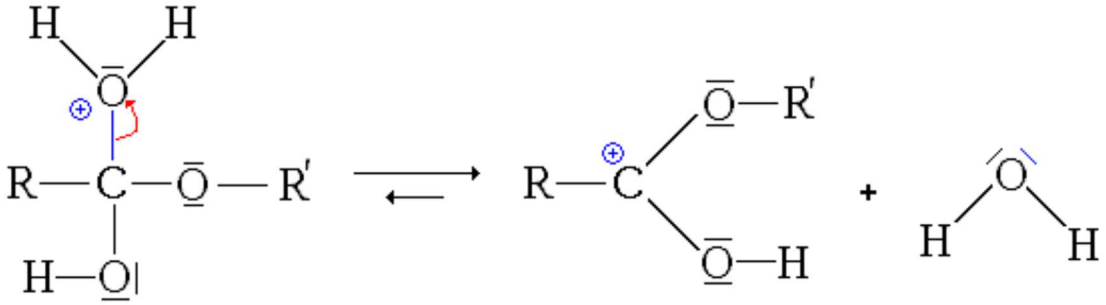
Deuxième étape : **attaque nucléophile** de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné *:*



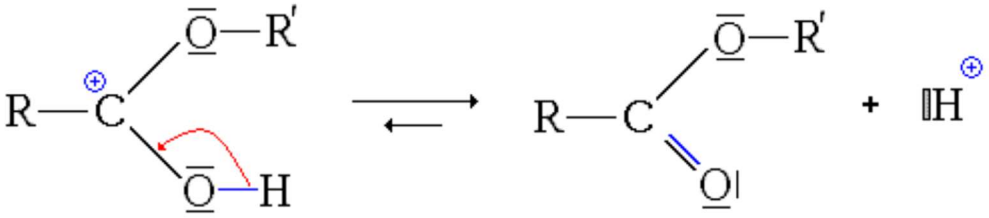
Troisième étape : transfert du proton (H+)(= protrotropie) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.



Quatrième étape : *cinétiquement limitante, et* ***départ d'une molécule d'eau*** *(H2O).*



Cinquième et dernière étape : ***déprotonation*** *(restitution du catalyseur)*



A température d'ébullition et en présence du catalyseur, les réactions sont rapides, et le système atteint l'équilibre en quelques minutes. Bien que ce soit les deux ions oxonium qui entrent rapidement en équilibre, ils ne sont pas représentés dans l'expression de la loi d'action de masse de l'équilibre global :

$$K = \frac{(\text{ester})(\text{eau})}{(\text{acide})(\text{alcool})}$$

Le tableau ci-dessous donne des exemples de la valeur de K , valeurs mesurées expérimentalement, pour plusieurs esters de l'acide acétique **CH_3COOH** et différents alcools **R'OH.**

R'	K	R'	K	R'	K
Méthyle	5.24	n-butyle	4.24	3-pentyle	2.01
Ethyle	3.96	Allyle	2.18	Tert-butyle	0.0049
n-propyle	4.07	Iso-propyle	2.35	Phényle	0.0089

D'après ce tableau on remarque que les alcools primaires sont plus facilement estérifiés que les alcools secondaires et beaucoup plus aisément que les alcools tertiaires.

III. MODE OPERATOIRE

Première étape : estérification

Préparer un montage à reflux avec refroidissement à eau.

Introduire dans un ballon de 150ml 7 ml d'acide acétique, 5 ml de n-butanol, ajouter quelque goutte d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.

Chauffer à reflux (au minimum 30 min) à l'aide d'un chauffe-ballon.

Laisser refroidir le ballon à l'air puis dans un cristallisoir d'eau glacée.

Deuxième étape : séparation de l'ester, lavage et séchage de la phase organique

Séparation

Après refroidissement, verser le contenu du ballon dans un grand bécher contenant environ 25 ml d'eau ; agiter, puis laisser reposer. Séparer les deux phases liquides à l'aide d'une ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse.

Lavage de la phase organique

Ajouter à la phase organique, dans l'ampoule à décanter, environ 7 ml de solution d'hydrogénocarbonate de sodium : on observe immédiatement un fort dégagement gazeux.

Après un dégazage progressif éliminer à nouveau la phase aqueuse.

Séchage de la phase organique

Récupérer la phase organique et la sécher à l'aide de sulfate de magnésium anhydre filtrer dans un ballon propre et sec.

V.COMPTE RENDU

1. Faire un schéma du dispositif de chauffage à reflux en indiquant le nom des pièces de verrerie ?
2. Ecrire l'équation de la réaction ?
3. Pourquoi réaliser l'expérience à chaud ?
4. Rôle de l'acide sulfurique ?
5. calculer les masses et les quantités de matière de chacun des réactifs. Dire s'il y a un réactif en excès et si oui, lequel ?
6. Quelle est la masse théorique maximale d'ester que l'on peut obtenir ? Calculer le rendement. ?
7. Quelle est la nature du gaz formé lors de l'opération de lavage de la phase organique ? Ecrire l'équation de la réaction de sa formation à partir des ions hydrogénocarbonate, HCO_3^-. Quel est le rôle de ce traitement lavage ?
8. Pourquoi l'opération de séchage est importante ?

Les données

M (acide acétique) = 60 g/mol M (n-butanol) = 74 g/mol

D (acide acétique) = 1.05g/l d (n-butanol) = 0.81 g/l

$t_{éb}$ (acide acétique)= 118°C $t_{éb}$ (n-butanol) = 117°C