



THIERRY BRIERE

<http://www2.univ-reunion.fr/~briere>

 	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons</p> <p>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://www2.univ-reunion/~briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</p>
--	--

Ces travaux pratiques comportent deux séances de 4 h.

Ils sont destinés à montrer que la chimie est omniprésente dans notre vie quotidienne et qu'elle fortement contribué au progrès technique.

Six ateliers vous sont proposés :

Atelier 1 : Polymères

Manipulation N°1 : Préparation de feuilles de papier.

Manipulation N°2 : LE SLIME

Manipulation N°3 : Polymère biodégradable à base d'Amidon – Papier plastifié

ATELIER N°2 : COLORANTS

Manipulation N°1 : Séparation de colorants alimentaires par chromatographie sur papier

Manipulation N°2 : Polymérisation de l'éthanal

Manipulation N°3 : Synthèse de colorants azoïques

ATELIER N°3 : Synthèse d'esters odorants

ATELIER N°4 : Clou de girofle

- 1) hydrodistillation
- 2) extraction par solvant
- 3) caractérisation de l'eugénol
- 4) chromatographie sur plaque

ATELIER N°5 : SIROP DE MENTHE

- 1) Séparations des colorant par chromatographie sur colonne :
- 2) Spectroscopie U.V-Visible :
- 3) Caractérisation des sucres :
- 4) Fabrication d'un dentifrice au Fluor aromatisé au sirop de menthe :

**ATELIER N°6 : FABRICATION DE LA CELLULOSE DE BOIS POUR
PATE A PAPIER**

- 1) Hydrolyse des hémicelluloses
- 2) Délignification
- 3) Blanchiment

ATELIER N° 1 : Polymères

Manipulation N°1 : Préparation de feuilles de papier.

Produits et matériel :

- Robot mixer
- spatule
- Feuille de papier à recycler
- Bassines plastiques (2)
- Tamis (4)
- Eponge
- gros béchers 1 L (2)
- Farine
- Bécher 250 mL

1) Fabrication de la colle blanche :

- Dans un bécher introduire de la farine et un peu d'eau.
- Mettre sur la plaque chauffante en agitant avec une spatule.
- Laisser cuire quelques instant.
- On obtient une colle qu'on pourra essayer.

2) Fabrication du papier

- Découper des feuilles de papier (3 ou 4) à recycler en petit morceaux.
- Les mettre à tremper dans 1 L d'eau chaude.
- Laisser macérer jusqu'au lendemain.

Pour la suite, on utilisera la pâte à papier préparée à la séance précédente.

- Ajouter la colle blanche
- Transvaser dans le mixer et mixer quelques minutes pour obtenir la pâte à papier.
- Transvaser dans une grande bassine.
- Ajouter 3 L d'eau tiède.
- Bien mélanger la pâte.

- Prenez votre tamis et plongez-le jusqu'au fond de la bassine. Relevez-le délicatement, en effectuant des mouvements circulaires, afin que la pâte à papier s'y répartisse bien.
- Egoutter le tamis sur l'évier.
- Avec l'éponge enlever un maximum d'eau en l'essorant plusieurs fois.
- Sécher ainsi les deux faces du tamis.
- Mettre le tamis dans l'étuve.
- Après ½ h de séchage observer le résultat.
- Décoller avec précaution votre feuille de papier. Le plus simple est de taper le tamis sur un tabouret pour décoller le papier. L'enseignant vos fera une démonstration
- La laisser sécher à l'air libre.

Manipulation N°2 : LE SLIME

PRODUITS ET MATERIEL

Solution à 4% de PVA (alcool polyvinylique)

Solution à 4% de tétraborate de Sodium

Bécher 100 mL (3)

Spatule

Eprouvettes 25 mL (2)

MODE OPERATOIRE :

- Mettre dans un bécher 25 mL de la solution à 4% d'alcool polyvinylique.
- Ajouter lentement 5 mL de la solution de tétraborate de sodium à 4% à laquelle vous aurez ajouté un peu de colorant alimentaire.
- Mélanger avec une spatule.
- Le mélange devient assez rapidement visqueux.
- Retirer le produit. Le pétrir à la main jusqu'à ce qu'il devienne ferme.
- Constater les propriétés visco-élastiques du matériau obtenu.
- Faire une boule de Slime et l'abandonner sur la pailleasse. Observer.

Manipulation N°3 :

Polymère biodégradable à base d'Amidon – Papier plastifié

PRODUITS ET MATERIEL

- Amidon de pomme de terre
- HCl 0,1 M
- NaOH 0,1 M
- Solution de glycérol à 50 % dans l'eau
- Solution à 1% de rouge de cochenille
- Bécher 100 mL
- Agitateur magnétique chauffant + barreau aimanté
- Boîte de Pétri
- Eprouvette 25 mL
- Eprouvette 10 mL (2)
- Spatule
- Petit bécher 50 mL (6)
- sonde température

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

MODE OPERATOIRE

- Chauffer sur agitateur magnétique chauffant, dans le bécher, les réactifs suivants.
 - 5 g d'amidon
 - 5 mL de glycérol
 - 2 mL de solution de colorant (rouge de cochenille)
 - 3 mL d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹
 - 50 mL d'eau

Lorsque la température du mélange atteint 100°C, continuer d'agiter pendant environ 15 minutes jusqu'à formation d'un mélange homogène:

- A ce moment ajouter 6 mL de solution de soude à 0,1 mol.L⁻¹.
- On observe un changement de coloration du rouge au bleu violacé.
- Verser le mélange visqueux obtenu dans une boîte de Pétri dont au fond de laquelle on aura déposé une feuille de papier fabriqué en début de séance.
- Il est préférable de préparer deux feuilles de papier dans deux boites de Pétri différente et de partager le mélange entre ces deux feuilles.
- Bien étaler de façon uniforme le mélange en le faisant couler lentement sur le papier. Inclinez dans tous les sens votre boîte de pétri pour obtenir une répartition uniforme. Le mélange encore liquide s'étalera sans problèmes. Eviter d'atteindre le bord de la feuille de papier pour que le mélange ne puisse passer au dessous de la feuille de papier. En séchant cela collerait le papier a la boîte de Pétri et il sera alors difficile de sortir le papier plastifié sans le déchirer.
- Sécher à l'étuve (90°-100°C) pendant environ 1/2 h
- Au bout de ce temps sortir la boîte de Pétri de l'étuve.
- Détacher délicatement la feuille de papier.
- La remettre à l'étuve pendant 1 h.
- On obtient une feuille de papier plastifiée biodégradable.

ATELIER N°2 : COLORANTS

Manipulation N°1 : Séparation de colorants alimentaires par chromatographie sur papier

PRODUITS ET MATERIEL :

- Colorants alimentaires (Rouge-Vert – Jaune – mélange des trois)
- pipettes Pasteurs
- éprouvette 50 mL (4)
- eau distillée pissette
- alcool pissette
- Marqueur vert et Noir

MODE OPERATOIRE

- Découper une bande de papier filtre un peu moins large que l'éprouvette avec une extrémité taillée en pointe..
- Remplir le fond de l'éprouvette avec environ 5 mL d'eau distillée.
- Déposer avec un pipette pasteur une tache du colorant étudié 1 ou 2 cm au dessus de la base de la bande de papier.
- Immerger la pointe de la bande dans l'eau de l'éprouvette.
- Observer et conclure.

On procédera ainsi avec le colorant vert et le colorant marron.

Procéder de la même manière pour séparer les colorants des encres de marqueur. On remplacera l'eau par de l'éthanol et on tracera un trait au feutre noir ou vert en bas de la feuille de papier filtre.

Manipulation N°2 : Polymérisation de l'éthanal

PRODUIT –MATERIEL

- Ethanal
- Lessive de soude
- Alcool
- Tubes à essais
- éprouvette 5 mL

MODE OPERATOIRE



- Dans un tube à essais, introduire 1 mL d'éthanal.
- Ajouter 1 mL d'alcool et agiter.
- Ajouter quelques gouttes de lessive de soude.
- Agiter

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

➤ Observer les changements d'aspect au cours du temps.
Au début le tube sera incolore puis virera au verdâtre, puis à l'orange puis au rouge de plus en plus foncé.

Manipulation N°3 : Synthèse de colorants azoïques

PRODUITS ET MATERIEL

- solution diluée aqueuse d'Aniline
- Nitrite de sodium solide
- HCl 6 M (ou 50%)
- β -naphtol
- Eugénol
- Lessive de soude
- Verre à pied
- Tube à essais (12) + portoir
- Spatule
- Bécher
- Bain de glace (bécher 100 mL)
- Eprouvette 5 mL (2)
- Pipette bâton 10 mL
- Pipettes Pasteur + poire caoutchouc

MODE OPERATOIRE :

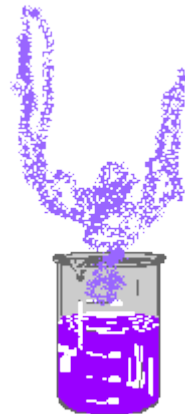
- Dans un tube à essais introduire 2 mL de solution à 6 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique.
- Mettre à refroidir au bain de glace et attendre quelques minutes que la solution soit bien glacée.
- Ajouter quelques gouttes de la solution aqueuse d'aniline et agiter le tube toujours maintenu dans le bain de glace.
- Dans un verre à pied rempli au 3/4 d'eau du robinet verser 1 ou 2 mL de lessive de soude, puis y dissoudre quelques grains de β -naphtol. Agiter à la spatule.
- Ajouter alors une petite pointe de spatule de nitrite de sodium solide dans le tube à essais.
- Verser quelques gouttes du mélange contenu dans le tube à essais dans le verre à pied et agiter à la spatule, une coloration rouge-orangée doit se développer.
- Procéder à une deuxième expérience en remplaçant le β -naphtol par quelques gouttes d'Eugénol.

ATELIER N°3 : Synthèse d'esters odorants



MATERIEL – PRODUITS

- alcool iso-amylique
- acide acétique
- éthanol
- méthanol
- acide salicylique
- acide butanoïque
- acide propanoïque
- alcool benzylique
- acide benzoïque
- pierre ponce
- tubes à essais + portoirs (12)
- pipettes pasteur ou pipettes compte gouttes (12)
- spatule
- Plaque chauffante
- Bêcher pour bain marie
- pipettes automatiques 1 mL et 0,5 mL + embouts adaptés



MODE OPERATOIRE

- Mettre dans un tube à essais les quantités indiquées d'alcool et d'acide.
- Agiter.
- Ajouter une goutte d'acide sulfurique concentré.
- Placer le tube pendant une minute dans un bain d'eau bouillante.
- Remplir à moitié le tube d'eau distillée. L'ester formé surnage.
- Tremper une languette de papier filtre et respirer délicatement.
- Identifier l'odeur si cela est possible.

ACIDES : 1 mL pour les liquides ou une pointe de spatule pour les solides

ALCOOLS : 0,5 mL

Soit 20 esters différents à préparer.
Les deux binômes en feront 10 chacun.

ATELIER N°4 : Clou de girofle

PRODUITS ET MATERIEL

- Montage entraînement à la vapeur (micro-manip)
- Valise micro-manip + petits ballons (2)
- Petit entonnoir
- Thermomètre
- Tubes à essais + portoir (12)
- Plaques de chromatographie
- Cuve chromatographie
- Capillaires
- Bêchers 50 mL (5)
- Verre à pied
- Tube à essais (12) + portoir
- Spatule
- Pipettes Pasteur + poire caoutchouc
- bêcher 200 mL (pour bain de glace)
- plaque à godets
- pipettes Pasteurs + poire caoutchouc
- Clou de girofle en poudre
- Eluant chromatographie : Dichlorométhane 60% – Ethanoate d'Ethyle 40%
- Alcool
- FeCl₃ solide
- Eugénol
- Nitrite de sodium solide
- HCl 6 M (ou 50%)
- Lessive de soude
- Chlorure d'aluminium anhydre
- Dichlorométhane
- Chloroforme
- Solution diluée de KMnO₄
- Acide sulfurique pur
- Formol
- Coton
- agitateur magnétique chauffant
- support « boy »
- éprouvette 10 mL
- agitateur magnétique
- solution diluée d'Aniline

MODE OPERATOIRE :

1) Hydro-distillation

- Préparer le montage « hydro-distillation » (voir figure)
- Dans le ballon introduire deux petites spatulées de clou de girofle en poudre et environ 6 mL d'eau.
- Mettre un petit turbulent (barreau aimanté)
- Calorifuger l'allonge droite en l'entourant de papier « essuie-tout ».
- Ouvrir l'eau du réfrigérant.
- Chauffer progressivement pour obtenir l'ébullition douce puis la condensation du distillat dans le ballon récepteur.
- On ne devrait pas dépasser la graduation 8 en température.

2) Extraction par solvant :

Principe :

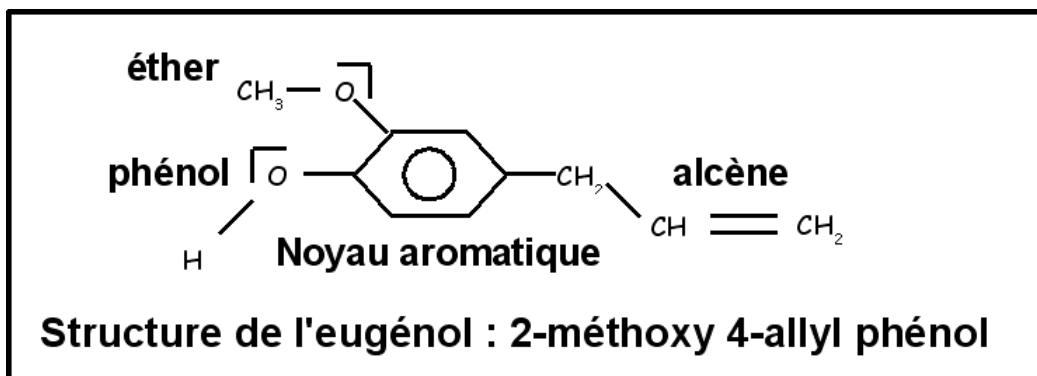
Pendant que l'hydro-distillation se fait procéder à l'extraction par solvant :

- Dans un petit bécher introduire 10 mL de dichlorométhane et deux spatulées de clou de girofle en poudre.
- Mettre sous agitation une dizaine de minutes.
- Filtrer sur entonnoir et coton et recueillir le filtrat dans un tube à essais.

Dans la pratique, un extrait de clou de girofle dans le dichlorométhane vous est fourni, vous ne réaliserez donc pas l'extraction vous même pour gagner du temps et éviter l'évaporation du solvant dans la salle. Vous utiliserez directement cet extrait pour les tests de caractérisation.

3) Caractérisation des produits :

Le clou de girofle contient essentiellement de l'Eugénol dont on caractérisera les trois fonctions chimiques principales :



3-1) Fonction alcène : Test au permanganate dilué

- Dans un tube à essais verser 2 mL d'alcool puis verser goutte à goutte la solution diluée de MnO_4^- compter le nombre de gouttes nécessaire pour que la coloration rose soit visible dans le tube à essais. Normalement trois à quatre gouttes suffisent pour que la coloration rose caractéristique du permanganate apparaisse. L'alcool ne décolore pas la solution de MnO_4^- .

Remarque : Si on attend quelques minutes, on observe la décoloration car il y a oxydation de l'alcool, mais cette réaction étant très lente elle n'est pas gênante pour ce test.

- Dans un tube à essais verser 1 mL d'alcool et 1 mL de votre extrait dans le dichlorométhane puis verser goutte à goutte la solution diluée de MnO_4^- . Normalement, même après avoir ajouté 20 gouttes, la coloration rose n'apparaît toujours pas. Arrêter l'addition. Cela montre qu'un composé présent dans votre extrait a la propriété de décolorer rapidement la solution de MnO_4^- , il s'agit de l'eugénol qui réagit grâce à sa fonction alcène. On obtient un diol, deux groupements OH se fixent sur la double liaison C=C.

3-2) Fonction Noyau Aromatique :

3-2-1) Test de Friedel et Kraft

Dans deux tubes à essais introduire 1 ou 2 grains de chlorure d'aluminium anhydre. Poser quelques instant chaque tube sur la plaque chauffante chaude en le tenant avec une pince en bois. On observe l'éclatement des grains de AlCl_3 avec formation de fumées blanches (sublimation de AlCl_3). Quand la fumée atteint la moitié du tube le sortir et le laisser refroidir.

NOTA : Si on dispose du chlorure d'aluminium anhydre en poudre fine, l'opération précédente est inutile, on peut procéder directement au test.

L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE FASCICULE DES MANIPULATIONS

Dans un tube à essais introduire 1 mL de chloroforme anhydre et 1 mL de votre extrait d'eugénol, verser dans un des tubes contenant AlCl_3 sublimé.

Faire de même pour l'autre tube en remplaçant votre composé par du dichlorométhane. Au bout de quelques instants, comparer l'aspect des deux tubes.

Ce test consiste en une triple réaction de Friedel et Craft entre le chloroforme et un noyau aromatique et conduisant à des produits colorés orangés ou rouges si le noyau aromatique est présent dans la molécule testée. Votre composé doit donner une coloration rouge ou orange des grains de AlCl_3 alors que le témoin doit rester négatif.

3-2-2) Test de Rosen



Ce test est un peu délicat à réaliser demander à l'enseignant présent de le réaliser avec vous.

- Prendre une plaque à godets
- Dans deux godets introduire quelques gouttes d'acide sulfurique pur avec une pipette Pasteur.
- Ajouter quelques gouttes de formol dans chaque godets
- Ajouter quelques gouttes de votre extrait dans un des deux godets.
- Une forte coloration rouge doit apparaître si le test est positif.
- Il faut parfois attendre quelques minutes pour que la coloration se développe.
- On pourra agiter délicatement avec une spatule pour homogénéiser.

3-3) Fonction Phénol

3-3-1) Test au chlorure ferrique :

Les phénols donnent des complexes colorés avec les ions Fe^{3+} .

- Dans un tube à essais introduire 2 mL d'alcool et 1 mL du votre extrait.
- « tremper » une spatule dans le chlorure ferrique solide. Du FeCl_3 doit adhérer à la spatule.
- Introduire la spatule dans le tube à essais et agiter
- Une coloration verte due au complexe formé doit se développer.
- Faire la même chose avec uniquement de l'alcool, la coloration est jaune ou marron.
- On testera également en fin de manipulation le distillat de l'hydro-distillation.

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

3-3-2) Test du colorant azoïque :



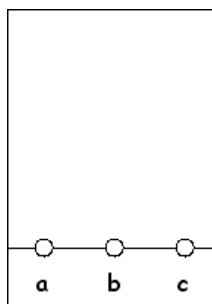
- Dans un tube à essais introduire 2 mL de solution à 6 mol.L^{-1} d'acide chlorhydrique.
- Mettre à refroidir au bain de glace et attendre quelques minutes que la solution soit bien glacée.
- Ajouter quelques gouttes de la solution aqueuse d'aniline et agiter le tube toujours maintenu dans le bain de glace.
- Dans un verre à pied rempli au $\frac{3}{4}$ d'eau du robinet verser 1 ou 2 mL de lessive de soude, puis y verser 1 mL de votre extrait dans le dichlorométhane
- Agiter à la spatule.
- Ajouter alors une petite pointe de spatule de nitrite de sodium solide dans le tube à essais.
- Verser quelques gouttes du mélange contenu dans le tube à essais dans le verre à pied et agiter à la spatule, une coloration rouge-orangée doit se développer.
- On testera également en fin de manipulation le distillat de l'hydrodistillation.

4) Chromatographie sur plaques : C.C.M

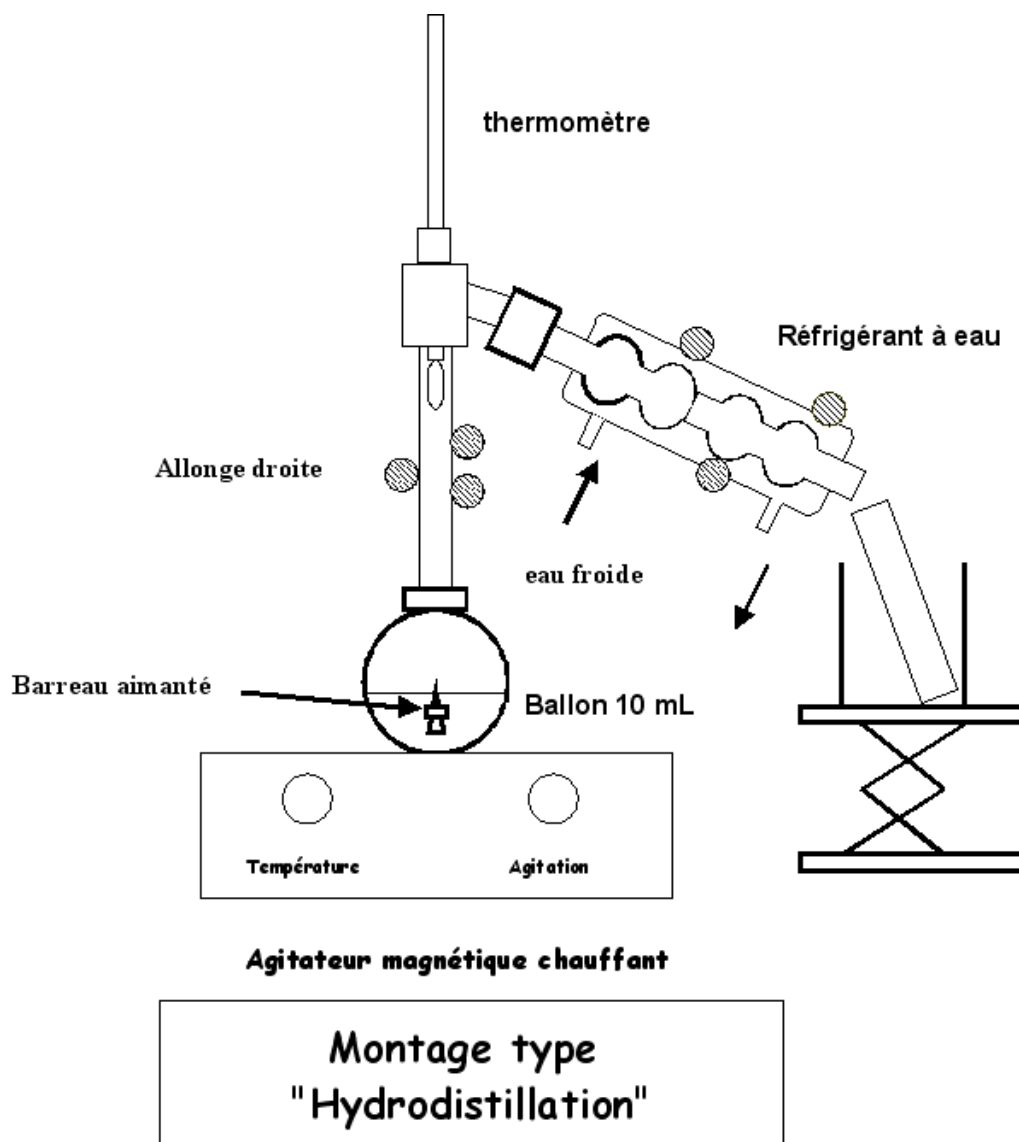
Préparer une plaque de chromatographie. Faire un trait au crayon à papier à 1 cm du bas de celle-ci. Déposer avec un capillaire une petite tache de chaque produit. Placer la plaque dans la cuve contenant l'éluant (Dichlorométhane 60% – Ethanoate d'Ethyle 40%). Laisser migrer. Sortir la plaque, la laisser sécher à l'air libre puis observer sous la lampe U.V. Entourer les taches au crayon à papier. Conclure.

On déposera :

- a. extrait obtenu
- b. 1 goutte d'eugénol commercial dilué dans 2 mL de dichlorométhane
- c. distillat de l'hydro-distillation



L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS



ATELIER N°5 : SIROP DE MENTHE

MATERIEL – PRODUITS

- Sirop de menthe
- Amidon de pomme de terre
- Fluorure de Sodium
- Silice
- Réactif de Fehling A et B
- AgNO_3 0,1 mol.L⁻¹
- NH_3 2 mol.L⁻¹
- Colorants alimentaires Vert et Jaune
- Colonne pour chromatographie
- Pissette d'eau et d'alcool
- Tubes a essais + portoir (12)
- Agitateur magnétique chauffant
- Bain marie
- Cuves spectro
- Petits béchers 100 mL (6)
- Pipettes Pasteur
- Lampe U.V
- Eprouvette 5 mL
- Eprouvette 25 mL
- spatule
- pipettes Pasteur

MODE OPERATOIRE :

1) Séparations des colorant par chromatographie sur colonne :

Préparation de la colonne chromatographique

Vous trouverez sur votre paillasse une colonne de chromatographie emplie de silice, votre premier travail va consister à nettoyer la silice et recharger votre colonne. Pour cela, sortir la colonne de sur son support, la retourner sur un bécher, adapter un tuyau caoutchouc relié au robinet de la colonne et à celui de l'évier, ouvrir le robinet de la colonne, ouvrir délicatement le robinet d'arrivée d'eau. L'eau pousse la silice et on peut la récupérer dans le bécher. Arrêter l'eau dès que la silice est sortie de la colonne. Rincer plusieurs fois votre silice à l'eau du robinet en procédant par décantation. Re-remplir votre colonne avec la silice.

Demander une démonstration à l'enseignant pour ces diverses opérations.

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

Mise en oeuvre de la séparation chromatographique :

- Faire couler jusqu'à ce que l'eau affleure à la surface de la silice.
- Fermer le robinet.
- Déposer délicatement 1 mL de sirop en haut de la colonne avec une pipette.
- Faire couler jusqu'à ce que le sirop affleure à la surface de la silice.
- Fermer le robinet.
- Verser délicatement avec une pipette Pasteur de l'eau distillée 2 cm environ au dessus de la surface de silice.
- Ouvrir le robinet, maintenir a peu près constant le niveau en versant délicatement avec une pipette Pasteur de l'eau distillée.
- Recueillir le liquide qui s'écoule goutte à goutte dans un tube à essais.
- On constate la descente progressive du colorant jaune le long de la colonne.
- Le haut de la colonne devient progressivement bleu. Une zone verte sépare le jaune du bleu.
- Essayer de recueillir une fraction de colorant jaune bien pur.
- Quand on a recueilli cette fraction jaune on continu l'élution en remplaçant l'eau distillée par de l'éthanol des pissettes.
- On recueille alors puis une fraction verte de mélange.
- Continuer l'élution et essayer de récupérer une fraction contenant uniquement le colorant bleu.

2) Spectroscopie U.V-Visible :

Tirer les spectres U.V-Visible du sirop de menthe. On fera un blanc avec de l'eau distillée puis on mettra 1 ou 2 gouttes de sirop dans la cuve pour tirer le spectre. On ajustera la dilution pour obtenir de « jolis » spectres, l'absorbance devant être inférieure à 1. L'enseignant vous montrera comment faire pratiquement.

Tirer comme précédemment les spectres U.V-Visible des trois fractions obtenues. Tracer les quatre spectres sur la même feuille pour pouvoir facilement les comparer. Conclure.

3) Caractérisation des sucres :

Le sirop contient du glucose et du fructose, deux sucres réducteurs qui donnent des test positifs au réactifs de Tollens et de Fehling, on va le vérifier.

4-1) Test de Tollens :

- Dans un tube a essais verser 2 mL de solution de nitrate d'argent AgNO_3 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Ajouter goutte à goutte avec une pipette Pasteur une solition d'ammoniaque 2 mol.L^{-1} .
- Les premières gouttes provoquent l'apparition d'un précipité blanc.
- Bien agiter après chaque adition.

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

- Le précipité doit se re-dissoudre au bout de quelques gouttes. On ne doit pas ajouter trop d'ammoniaque.
- Pour vérifier ajouter très peu de AgNO_3 , le précipité doit réapparaître.
- Ajouter alors goutte à goutte la solution d'ammoniaque pour être juste à la re-dissolution.
- Le réactif de Tollens est prêt.
- Ajouter une goutte du sirop et mettre au bain Marie.
- On observe la formation d'un miroir d'Argent.

4-2) Test de Fehling :

- Dans un tube à essais verser 1 mL de solution de Fehling A et 1 mL de solution de Fehling B.
- Ajouter une goutte du sirop et mettre au bain Marie.
- On observe l'apparition d'un précipité rouge brique d'oxyde de Cuivre (I) : Cu_2O

5) Fabrication d'un dentifrice au Fluor aromatisé au sirop de menthe :

- Dans un bécher de 250 mL introduire 20 mL d'eau avec l'éprouvette
- Ajouter 5 g de silice dans le bécher
- Ajouter 1 pointe de spatule de fluorure de sodium solide ou 5 mL de solution de fluorure de sodium.
- Porter à ébullition
- Peser 7 g d'amidon de pomme de terre dans un autre bécher.
- Délayer l'amidon avec 5 à 10 mL d'eau froide.
- Verser l'amidon dans le bécher à ébullition et sortir du feu.
- Bien mélanger avec une spatule
- Ajouter ensuite 1 ou 2 mL de sirop de menthe.
- Mélanger avec la spatule pour obtenir un gel.
- Le dentifrice est prêt.

ATELIER N°6 : FABRICATION DE LA CELLULOSE DE BOIS POUR PATE A PAPIER

Cet atelier se fera en commun entre trois binômes.
Vous vous répartirez le travail.

PRODUITS – MATERIEL

- Tubes à essais + portoir
- Agitateur magnétique chauffant + gros barreau aimanté.
- Sonde de température
- Acide sulfurique à 15 % (flacon 1 L)
- Lessive de Soude (flacon 1 L)
- Eau de Javel
- Réactif de Fehling A et B.
- Papier pH
- Copeaux de bois
- 3 Béchers 100 mL
- Eprouvette 100 mL

MODE OPERATOIRE

3) préparation de la cellulose de bois :

Peser 5 g de copeaux de bois dans un bécher 100 mL.

1-1) Hydrolyse des hémicelluloses



- Ajouter 100 mL de solution d'acide sulfurique à 15 %.
- Mettre sur agitateur magnétique chauffant.
- Laisser à 60 °C pendant 1/2h.
- Laisser décanter
- On récupère un liquide surnageant d'une jolie couleur orange qu'on verse dans un autre bécher.
- Verser 1 mL de votre liquide surnageant dans un tube à essais.
- Neutraliser par quelques gouttes de lessive de soude.
- Dans le tube à essais ajouter 2 mL de solution de Fehling A, 2 mL de solution de Fehling B
- Mettre le tube au bain Marie et attendre.
- Il devrait se former un précipité rouge brique au bout d'un certain temps.

L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE FASCICULE DES MANIPULATIONS

- Avec l'enseignant, tirer le spectre U.V – Visible de votre filtrat (3 à 4 gouttes dans une cuve d'eau distillée). Il doit y avoir une bande d'absorption vers 280 nm.
- Rincer abondamment à l'eau distillée. On procédera par décantation, en laissant reposer pour que le solide tombe au fond du bécher. On jettera délicatement le liquide surnageant à l'évier. On recommencera l'opération jusqu'à ce que les eaux de rinçages soit neutres au papier pH.

1-2) Délignification



- Verser 80 mL d'eau et 20 mL de lessive de soude
- Mettre sur agitateur magnétique chauffant.
- Laisser à 90 °C pendant 1/2h.
- Le contenu du bécher devient noir.
- Enlever le barreau aimanté.
- Après décantation transvaser le liquide noir dans un autre bécher.
- Le liquide noir récupéré contient la lignine du bois.
- Par acidification la lignine précipiterait on pourrait la récupérer après filtration.
- Nous ne réaliserons pas cette récupération. Un flacon contenant de la lignine préparée de cette façon vous sera fourni.
- On pourra éventuellement tester la présence de la fonction phénol. Pour cela utiliser de la lignine de bois toute prête et faire avec l'enseignant le test de Rosen avec la lignine solide puis avec de la lignine dissoute dans un peu de dichlorométhane.
- Rincer abondamment le résidu à l'eau distillée. On procédera par décantation, en laissant reposer pour que le solide tombe au fond du bécher. On jettera délicatement le liquide surnageant à l'évier. On recommencera l'opération jusqu'à ce que les eaux de rinçages soit neutres au papier pH.

1-3) Blanchiment :



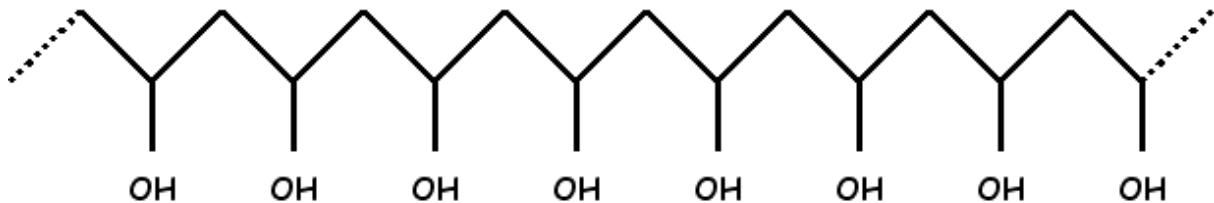
On peut éventuellement blanchir la cellulose obtenue par ébullition dans de l'eau de Javel. La cellulose obtenue peut normalement être ensuite utilisée pour la fabrication de pâte à papier. Dans la pratique, il faudrait faire un traitement plus énergique avec des solutions plus concentrées et pendant plus longtemps pour obtenir une cellulose de meilleure qualité. Nous feront du papier recyclé (voir TPN °1).

PARTIE THEORIQUE

ATELIER N° 1 : Polymères

Manipulation N°1 : LE SLIME

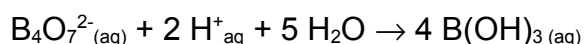
- L'alcool polyvinylique ou PVA est un polymère : une molécule d'un polymère est constituée par la répétition à l'identique d'un motif d'atomes appelé monomère.
- Les polymères sont des molécules très courantes: pour ne citer que les plus connues, le PVC, le polyéthylène, le polystyrène, le nylon et, en général, toutes les matières plastiques.
- Mais l'alcool polyvinylique a une particularité très intéressante et peu courante pour les matières plastiques : il est soluble dans l'eau.
- Cette propriété est utilisée dans les hôpitaux aux Etats Unis: le linge médical est enfermé dans des sacs en PVA que l'on met tels quels dans la machine à laver. On évite ainsi de manipuler ce linge.
- Le PVA est un polymère formé de longues chaînes de carbone qui portent des groupements alcool OH.



Ces fonctions alcools lui permettent d'être soluble dans l'eau et d'établir des liaisons Hydrogène avec celle-ci, la liaison O-H étant fortement polarisée.

En fait reportant au cours d'atomistique représentez schématiquement l'établissement de liaisons hydrogène entre molécules d'eau H₂O et d'alcool ROH.

Le tétraborate de sodium a pour formule Na₂B₄O₇, il est constitué d'ions Na⁺ et d'ions tétraborates B₄O₇²⁻. Sa structure est assez complexe mais nous retiendrons ici qu'il se dissocie dans l'eau en donnant l'acide borique de formule brute H₃BO₃ ou B(OH)₃.



D'après sa formule, cet acide comporte des fonctions OH on pourrait s'attendre à ce qu'il soit au contraire une base !

L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS

➤ Etablir sa structure de Lewis moléculaire et expliquer son acidité.

Il peut fixer un ion hydroxyde OH^- , pour donner sa base conjuguée $\text{B}(\text{OH})_4^-$

➤ Etablir la structure de Lewis moléculaire de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et expliquer sa formation par fixation de OH^- par $\text{B}(\text{OH})_3$.

$\text{B}(\text{OH})_4^-$ va pouvoir établir des liaisons hydrogène avec l'alcool polyvinyle.

Les molécules de P.V.A seront reliées entre elles.

Il se forme un gel réticulé qui va conférer ses propriétés élastiques étonnantes au Slime.

On appelle ce phénomène une réticulation.

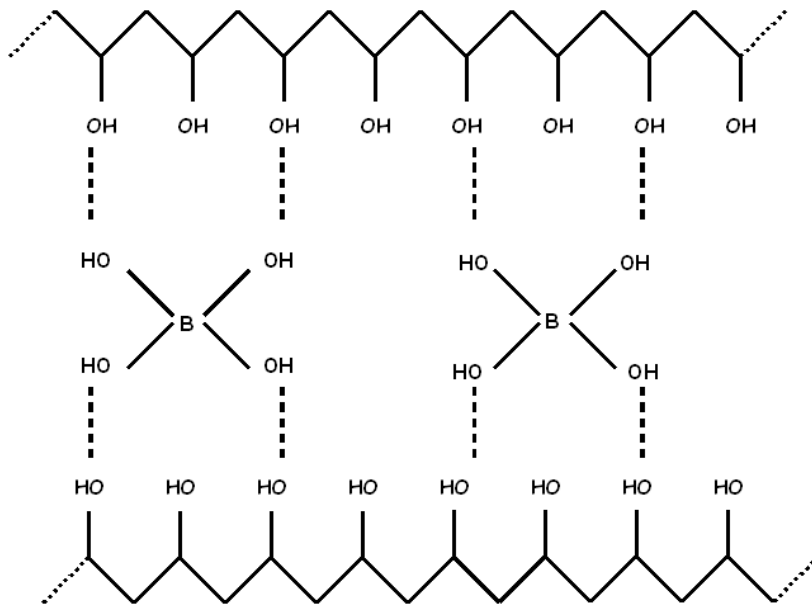


Schéma explicatif simple du phénomène de Réticulation
Les pointillés représentent les liaisons Hydrogène

L'eau est emprisonnée à l'intérieur de ce gel et forme des sortes de poches entourées de molécules de polymère.

Le comportement mécanique du Slime® est particulièrement intéressant. Ce n'est pas un solide car il s'adapte à la forme du récipient dans lequel on le place. C'est donc un liquide très visqueux. Cependant, lorsqu'on tire dessus d'un coup sec il se coupe net car les liaisons hydrogène ne sont pas très fortes. Cependant, une fois cassé, on peut le reformer en un seul morceau car la cassure des liaisons hydrogènes est réversible. Lorsqu'on laisse évoluer le Slime® sous son propre poids ou lorsqu'on l'étire doucement il *flue* (coule) sans se rompre. Il n'adhère pas aux parois lisses. Laissez à lui même, il forme une flaque qui s'étale et donne un cercle quasiment parfait. Par son aspect de gélatine gluante, le Slime® est sûrement le genre de matière qui plaît le plus aux enfants !

Manipulation N°2 : Polymère biodégradable à base d'Amidon

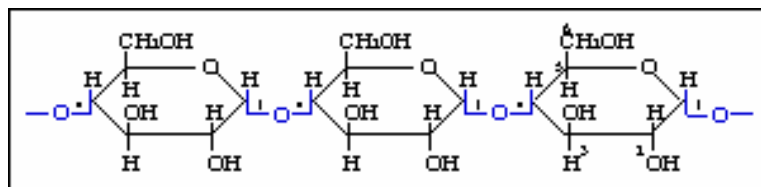
Un matériau est réputé biodégradable si des micro-organismes suffisent à le détruire.

Les films conventionnels, en polyoléfines, constituent 2 % des déchets domestiques. En 1989, par exemple, les Français avaient consommé 75 000 tonnes de plastiques sous forme de sacs d'emballage. Ces films deviennent des polluants s'ils ne sont pas recyclés ou incinérés. Dans ce contexte, le développement des films biodégradables a contribué de façon importante à la protection de l'environnement.

La préparation des films à base d'amidon est très prometteuse en effet, l'amidon est une matière première renouvelable on le trouve dans les plantes sous forme de grains dont la morphologie varie avec l'espèce végétale. Pour obtenir un film biodégradable, on préserve autant que possible la structure moléculaire de l'amidon, de telle sorte que la décomposition par des enzymes reste possible. Plusieurs tentatives industrielles sont à relever en 1990, le groupe Ferruzzi-Montedison a mis au point un matériau qui, même épais de plusieurs millimètres, disparaît en quelques mois. Ce matériau comprend plus de 60 % de matières premières agricoles, notamment des amidons de céréales (associés à un polymère exempt d'additifs) qui sont métabolisés par les micro-organismes du sol. De même, le groupe Barbier a produit des sacs biodégradables à base de polyéthylène et d'amidon de maïs, destinés à disparaître en quelques années.

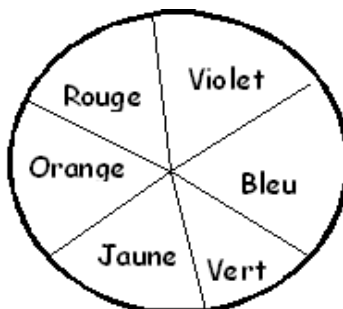
L'amidon est un produit naturel, il est essentiellement composé d'amylose, un polymère du glucose. Grâce à ses fonctions OH polarisées il pourra établir des liaisons hydrogène entre ses chaîne pouvant ainsi former un film de polymère biodégradable.

Structure de l'amylose



ATELIER N°2 : COLORANTS

Pour qu'une substance soit colorée, il faut qu'elle absorbe dans le domaine du visible. Elle apparaît alors de la couleur complémentaire de la couleur qu'elle absorbe. En effet elle nous renvoie la lumière non absorbée par elle.



Disque de Newton

Ainsi une substance qui absorbe dans le rouge apparaîtra comme bleue ou verte, et une substance absorbant dans le jaune ou l'orange nous apparaîtra comme bleue ou violette.

Les colorants organiques sont constitués de molécules comportant un nombre important de doubles liaisons conjuguées.

En effet, les électrons π des doubles liaisons peuvent, pour passer d'un niveau d'énergie moléculaire à un autre, absorber des photons du domaine de l'ultraviolet.

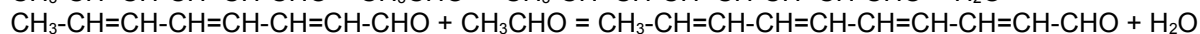
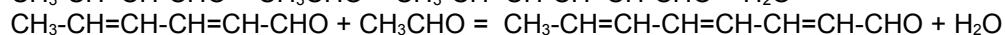
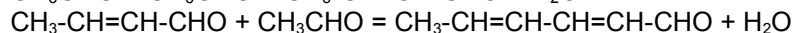
$C = C$: maximum d'absorption vers $\lambda_{\max} = 180 \text{ nm}$.

Si les doubles liaisons sont conjuguées entre elles on observe que les longueurs d'onde absorbées augmentent sensiblement avec le nombre de doubles liaisons conjuguées.

Butadiène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$: 2 doubles liaisons conjuguées : $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$

Carotène : 9 doubles liaisons conjuguées : $\lambda_{\max} = 496 \text{ nm}$

De plus le ϵ augmente également fortement avec la conjugaison ce qui fait que les substances possédant un grand nombre de doubles liaisons conjuguées sont très colorées. C'est ce phénomène que vous avez observé lors de la polymérisation de l'éthanal.



La réaction se poursuit ainsi et le nombre de doubles liaisons conjuguées continue à augmenter. Au début le produit est incolore, puis il commence à absorber dans le visible et devient coloré. Sa couleur évolue au fur et à mesure ; il est vert, puis vire au jaune, puis à l'orange, puis au rouge de plus en plus foncé. Simultanément, il devient de plus en plus visqueux et épais.

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

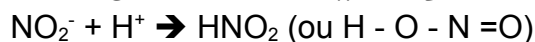
Formation des colorants azoïques :

La réaction est assez complexe et se déroule en plusieurs temps :

1) Fabrication "in situ" de HNO₂

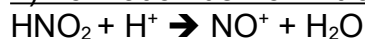
HNO₂ (acide nitreux) est très instable et ne peut être préparé à l'avance, on le fabrique donc à froid et "in situ" par action de HCl (en fait H⁺) sur l'ion nitrite NO₂⁻.

- Donner le schéma de Lewis de NO₂⁻.



- Compléter le schéma de Lewis de HNO₂.

2) Formation de l'ion nitrosonium NO⁺



- Donner le schéma de Lewis de NO⁺.

3) Nitrosation de l'amine



Compléter le schéma de Lewis de RNH₂.

C'est le doublet libre de l'azote de l'amine qui va attaquer l'azote positif de NO⁺.

On obtient finalement une "nitrosoamine" par perte d'un proton H⁺.

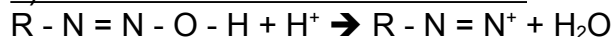


4) Réarrangement interne :



On obtient un "hydroxyazoïque".

5) Formation d'un cation diazonium :

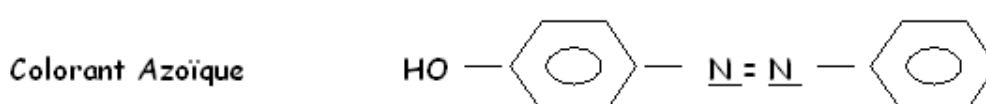


6) Réaction de copulation avec le phénol : (nous y reviendrons plus en détail plus loin)



Ici l'amine de départ est l'aniline et le groupement R est un noyau aromatique.

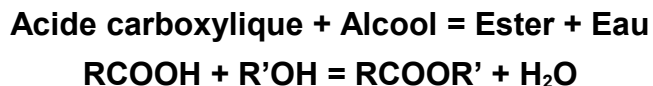
Le nombre de doubles liaisons conjuguées est suffisamment important pour que le produit obtenu soit fortement coloré.



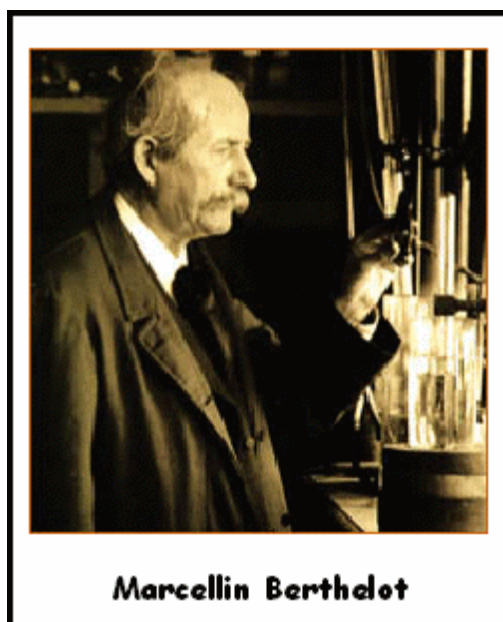
ATELIER N°3 : Synthèse d'esters odorants

Les esters apparaissent fréquemment comme composés essentiels dans des substances "odorantes" (arômes naturels ou artificiels,..).

Chimiquement un ester est le résultat d'une réaction de condensation entre un alcool et un acide avec départ d'une molécule d'eau suivant l'équation bilan :



D'un point de vue cinétique, la synthèse des esters est une réaction très lente.
D'un point de vue thermodynamique, la synthèse des esters est un équilibre chimique. C'est même le premier équilibre chimique qui fut historiquement étudié par **Marcellin Berthelot** (1827-1907) et son élève **Péan de Saint-Gilles** (1832-1863).



La valeur de l'enthalpie de la réaction d'estérification est toujours pratiquement nulle : $\Delta_R H^0 \approx 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on dit que cette réaction est "athermique".

- Pouvez-vous justifier cela en utilisant la notion d'énergie de liaison ?
- Quel est l'effet d'une élévation de température sur un tel équilibre ?
- Pourquoi chauffe-t-on le mélange réactionnel ?
- Pourquoi met-on un excès d'acide ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- En vous reportant à votre cours retrouvez les parfums des arômes synthétisés.

ATELIER N°4 : Clou de girofle

Mécanisme réactionnel du Test de Friedel et Kraft

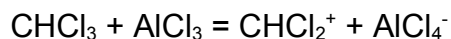
Ce test utilise le chlorure d'aluminium anhydre $AlCl_3$ comme catalyseur.

- Etablir le schéma de Lewis de cette molécule.
- Montrer qu'il s'agit d'un acide Lewis.

Cette molécule peut facilement fixer un ion Cl^- pour donner l'ion $AlCl_4^-$.

- Schématiser cette réaction à l'aide du modèle de Lewis.
- Quelle géométrie prévoyez-vous pour $AlCl_4^-$.

Le chloroforme a pour formule $CHCl_3$, il peut fournir un ion Cl^- à $AlCl_3$ et on obtient le cation $CHCl_2^+$.



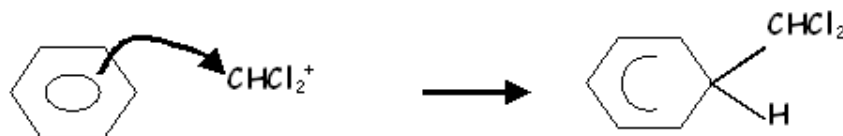
L'ion $CHCl_2^+$ est acide d'électron (il est électrophile) et il va pouvoir réagir sur le noyau aromatique qui inversement est lui nucléophile, c'est à dire qu'il a une grande affinité avec les charges positives.

Prenons comme exemple l'aromatique le plus simple : le benzène C_6H_6 .

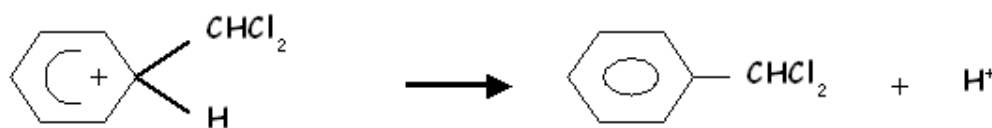
- Représentez le schéma de Lewis du Benzène.
- Prévoir sa géométrie.
- Montrer qu'il existe plusieurs formes mésomères.
- Quel est l'état d'hybridation du carbone dans cette molécule ?
- Expliquez par un schéma la délocalisation des électrons p.

Ce sont ces électrons p (ou π) qui "attaquent" l'électrophile $CHCl_2^+$.

On obtient un intermédiaire réactionnel instable selon la réaction schématisée ci-dessous :



Cet intermédiaire va chercher à se restabiliser par perte de H^+ .



L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS

- Quel est l'hybridation du carbone modifié dans l'intermédiaire réactionnel ?
- Le cycle benzénique est-il toujours entièrement conjugué ?

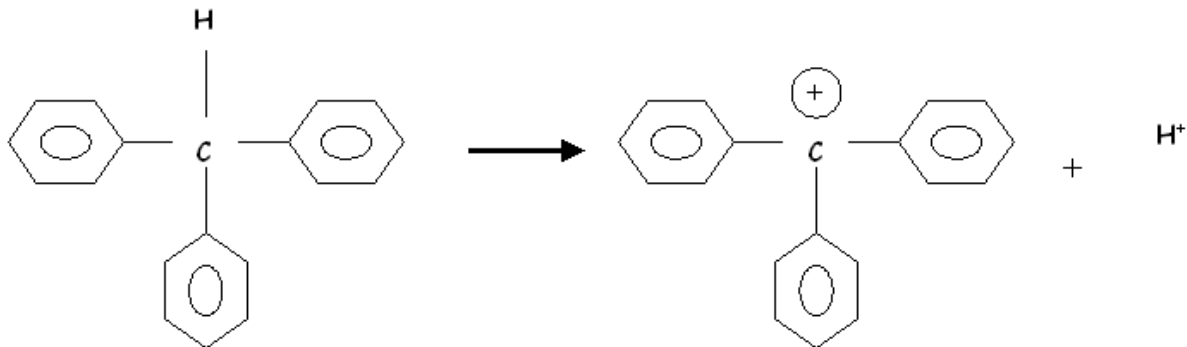
Cela explique l'instabilité de l'intermédiaire réactionnel.

Après perte de H^+ , on réobtient un cycle totalement conjugué très stable.

- Sachant que $AlCl_3$ est un catalyseur et doit donc être régénéré, écrire la dernière réaction qui va se produire.

Le même processus peut ensuite reprendre pour conduire finalement après une triple réaction au composé comportant trois noyaux aromatiques.

Ce composé perd facilement H^+ pour donner un cation triphényle qui comporte trois noyaux aromatiques conjugués entre eux. Ce genre de composé a grande conjugaison est généralement très coloré (voir le thème "synthèse des colorants azoïques"), ce qui permet la caractérisation visuelle des composés aromatiques..



Cation tri phénylméthane très coloré

- Montrer que seul le cation triphényle est entièrement conjugué.

Test au chlorure ferrique :

Les phénols donnent des complexes colorés avec les ions Fe^{3+} .

Réaction qu'on symbolise par : $Fe^{3+} + n \text{ Phen} = Fe(\text{Phen})_n^{3+}$

Sachant que le numéro atomique du Fer est $Z = 26$:

- Etablir la structure électronique du Fer.
- Justifier la formation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Etablir la structure électronique du Fer (III) : Fe^{3+} .
- Etablir son schéma de Lewis atomique avec les cases quantiques.

Le complexe se forme par mise en commun d'électrons.

Le Phénol grâce aux doublets libres de l'oxygène forme des liaisons de coordination avec les cases quantiques vides de Fe^{3+} .

Pour former le complexe avec les phénols, l'ion Fe^{3+} utilise donc les cases quantiques vides des niveaux 3d 4s et 4p.

- Combien de liaisons devrait-il établir dans son état fondamental ?

**L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS**

➤ Quelle serait alors la formule du complexe formé ?

En réalité le complexe formé est $\text{Fe}(\text{Phen})_6^{3+}$.

Montrer que l'utilisation d'un état excité de Fe^{3+} permet de justifier cette formule.

Ce complexe possède une géométrie octaédrique.

➤ Donner une représentation spatiale.

➤ Déduire l'hybridation de l'atome de fer dans ce complexe.

ATELIER N°5 : SIROP DE MENTHE

Caractérisation des sucres :

Le glucose et le fructose sont deux sucres isomères de même formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Le glucose possède une fonction aldéhyde et sera symbolisé par R - CHO.

Test de Tollens :

Sachant que la réaction se fait en milieu basique et que les deux couples concernés sont : $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ (\text{aq}) / \text{Ag}(\text{s})$ et $\text{RCOO}^- (\text{aq}) / \text{R-CHO} (\text{aq})$

On prendra pour simplifier $\text{R} = \text{H}$.

➤ Déterminer les schémas de Lewis de RCOO^- et R-CHO .

➤ En déduire les nombres d'oxydation du Carbone dans ces deux composés.

➤ Identifier pour ce couple l'oxydant et le réducteur.

➤ Équilibrer la 1/2 réaction de chaque couple.

➤ Écrire et équilibrer la réaction entre les deux couples.

Test de Fehling :

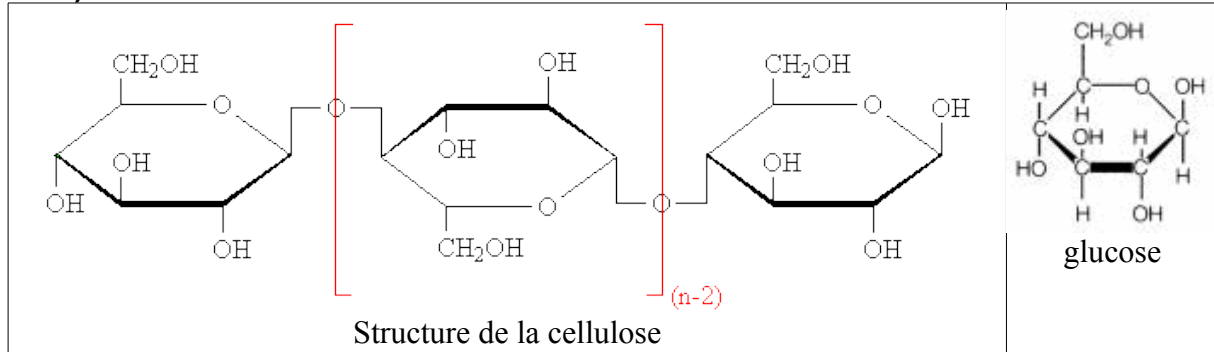
Sachant que la réaction se fait en milieu basique et que les deux couples concernés sont : $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) / \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ et $\text{RCOO}^- / \text{R-CHO}$

Écrire et équilibrer la réaction entre les deux couples.

ATELIER N° 6 : FABRICATION DE PAPIER

Structures de quelques molécules présentes dans le bois :

1) La cellulose

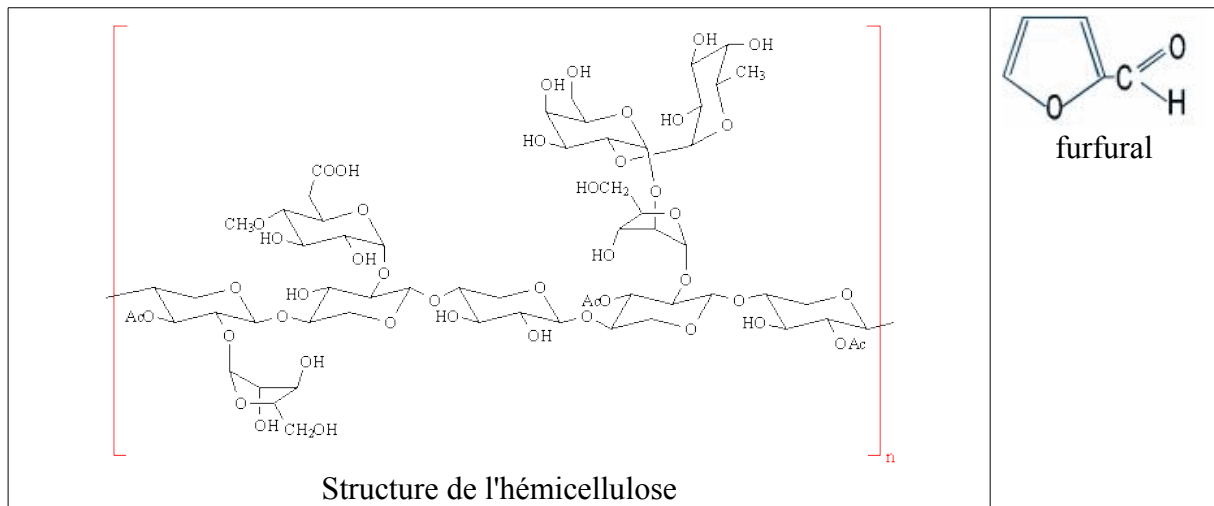


La cellulose est un polymère naturel du glucose, elle est très stable et difficilement hydrolysable. Par hydrolyse complète elle conduirait à une solution de glucose.

De part ses fonctions OH des liaisons Hydrogènes se forment et unissent les chaînes entre elles, c'est ce qui assure la cohésion du papier. Si on met le papier dans l'eau, les liaisons Hydrogène sont rompues (remplacées par des liaisons avec l'eau). Par séchage elles se reforment et on peut donc recycler le papier.

2) Hémicellulose

Structure de l'hémicellulose



L'hémicellulose est un polymères de sucres à 5 atomes de carbone (pentoses), elle est beaucoup moins stable et s'hydrolyse facilement en milieu acide.

Les pentoses obtenus ne sont pas très stables et se transforment en furfural.

Le furfural est un aldéhyde et donne donc un test positif à la liqueur de Fehling.

L1-S1 - CHIM 111 – T.P « CHIMIE AU QUOTIDIEN » -Thierry BRIERE
FASCICULE DES MANIPULATIONS

3) Lignine :

La lignine constitue le ciment du bois, elle est soluble en milieu basique, on obtient du lignate de sodium, c'est la "liqueur noire des papetier". Cette lignine constitue un excellent compost, et peu par ailleurs être transformée en vanilline de synthèse.

