

TPO-01 : solubilité / miscibilité

Rappel des objectifs de la séance TPO-01

L'objectif de cette première séance, après une présentation du laboratoire et le rappel des règles de sécurité était de découvrir expérimentalement le lien entre les phénomènes de solubilité et de miscibilité et les structures moléculaires des solides et liquides utilisés. Ces observations ont été réinvesties dans des opérations d'extraction par décantation. Des mesures de masses et de volumes avant et après les mélanges ont été réalisées et (partiellement) interprétées.

Questions à se poser à l'issue de la manipulation

	Questions	Oui	Non	?
1	Sais-je définir la solubilité ?			
2	Sais-je définir la miscibilité ?			
3	Ai-je une idée du lien entre structure moléculaire et solubilité / miscibilité ?			
4	Sais-je prélever un liquide organique (travailler sous hotte, refermer le flacon le plus vite possible, ne pas souiller le flacon source) ?			
5	Sais-je manipuler une ampoule à décanter (fixation, dégazage, gestion du bouchon, agitation)?			
6	Sais-je identifier les différentes phases (organique / aqueuse) dans une ampoule à décanter ?			

On estime qu'à l'issue de ce TP, les compétences suivantes sont acquises :

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir mettre en place une extraction par décantation.			
2	Savoir reconnaître sur une molécule les sites protogènes (liaison hydrogène donneur, HD).			
3	Savoir reconnaître sur une molécule les sites protophiles (liaison hydrogène accepteur, HA).			
4	Savoir si une molécule est polaire ou pas (connaître le concept de moment dipolaire). Savoir si une molécule est polarisable ou pas (connaître le concept de polarisabilité)			
5	Connaître le concept qualitatif d'électronégativité et la notion de charge partielle			

TPO-02 : extraction liquide / liquide

Rappel des objectifs de la séance TPO-02

L'objectif de cette deuxième séance était de mettre en place un protocole proposé par les étudiants afin de séparer les trois espèces d'un mélange constitué de β -naphthol et d'acide benzoïque dissous dans de l'acétate d'éthyle. Les étudiants, dans l'ensemble, ont pu mener à terme, en 4h, le protocole mis au point en début de séance. La seule caractérisation réalisée est une CCM, la mesure des points de fusion et des indices de réfraction se faisant au TP suivant. La notation de ce TP est basée sur deux aspects : les rendements obtenus en fin de séance ($m_{\text{acide benzoïque}}$, $m_{\beta\text{-naphthol}}$, $V_{\text{acétate d'éthyle}}$) et le compte rendu dans lequel le protocole doit être rédigé.

Questions à se poser à l'issue de la manipulation (TPO 02)

	Questions	Oui	Non	?
1	Sais-je reconnaître la phase aqueuse de la phase organique dans une ampoule à décanter expérimentalement (la phase aqueuse n'est pas toujours en bas !)?			
2	Sais-je justifier la position de la phase aqueuse et de la phase organique dans une ampoule à décanter?			
3	Sais-je quand je dois m'arrêter lorsque je récupère les fractions d'une ampoule à décanter.			
4	Sais-je utiliser un Büchner (humidification du filtre, vérification de la mise sous pression réduite)?			
5	Sais-je effectuer la filtration sous pression réduite (filtration sans perte de solide dans la fiole, arrêt de l'aspiration et rinçage du solide, utilisation raisonnée de la fiole de garde)?			
6	Sais-je réaliser une CCM (saturation de la cuve, vérification de la taille de dépôts (ni trop concentrés, ni trop dilués), élution sans immerger la ligne de base, arrêt opportun de l'élution, qualité de la révélation et du dessin des taches)?			
7	Sais-je utiliser des bains de glace à bon escient?			

On estime qu'à l'issue de ce TP, les compétences suivantes sont acquises :

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir reconnaître la phase aqueuse de la phase organique dans une ampoule à décanter.			
2	Savoir quand on doit s'arrêter lorsque l'on récupère les fractions d'une ampoule à décanter.			
3	Savoir effectuer une filtration sous pression réduite à l'aide d'un Büchner. <ul style="list-style-type: none"> • humidification du filtre, • vérification de la mise sous pression réduite, • filtration sans perte de solide dans la fiole, • arrêt de l'aspiration, • rinçage du solide, • utilisation raisonnée de la fiole de garde 			
4	Savoir mettre au point un protocole d'extraction et le réaliser.			
5	Savoir effectuer une CCM. <ul style="list-style-type: none"> • saturation de la cuve, • vérification de la taille de dépôts (ni trop concentrés, ni trop dilués), • élution sans immerger la ligne de base, • arrêt opportun de l'élution, • qualité de la révélation, • qualité du dessin des taches. 			

TPO-03 : caractérisation par utilisation d'un banc Kofler et d'un réfractomètre

Rappel des objectifs de la séance TPO-03

Cette séance vient à la suite du TP portant sur l'extraction liquide/liquide (TPO-02). Lors de ce TP, acide benzoïque, acétate d'éthyle et β -naphthol ont été séparés, avec plus ou moins de succès. Seule une CCM avait été réalisée pour mettre en évidence la qualité de la séparation. Restait à caractériser les produits par des propriétés physiques. Traditionnellement, les solides organiques sont caractérisés par leur température de fusion et les liquides par leur indice de réfraction. La séance TPO-03 a été dédiée à ces analyses.

L'objectif de cette séance était de faire rédiger par les étudiants des fiches d'utilisation du banc Kofler et du réfractomètre. Pour ceci, chaque groupe de TP a été décomposé en deux sous-groupes passant chacun la moitié de la séance à travailler sur un des appareils. Au bout de la moitié de la séance, ces activités étaient inversées. Un étudiant avait été désigné dans chacun des deux premiers groupes pour rédiger une fiche et l'envoyer par courrier électronique au professeur responsable.

Les deux fiches ont ensuite été relues et corrigées par l'ensemble de la classe, lors de la séance suivante.

Pendant la séance, les étudiants en charge du banc Kofler avaient comme tâche d'effectuer les opérations suivantes :

- mesurer le point de fusion d'un même produit sur plusieurs bancs Kofler étalonnés par le même étalon puis sur le même banc cette fois étalonné successivement par différentes substances étalon,
- réaliser des mesures de températures de fusion de mélanges d'étalons (mélanges de poudre homogénéisés au mortier et pilon).

Les étudiants en charge du réfractomètre étaient chargés, après avoir étalonné l'appareil¹, de mesurer les indices de réfraction de composés purs et de mélanges aux proportions variables. Ceci avec comme finalité de constater quelle conséquence peut avoir la présence d'une impureté sur la mesure de l'indice de différents mélanges.

Les étudiants étaient aussi chargés de vérifier la valeur de compensation de température indiquée par le constructeur, une loi empirique donnant la correction de température de l'indice de réfraction ($n^{20} = n^t + (20 - t) \times 4,5 \times 10^{-4}$). Un réfractomètre avait été réglé à 20°C, un autre refroidi à 13°C et un autre laissé en chauffe sous une lampe (35°C). Le même liquide était passé sur les trois appareils.

¹ Un réfractomètre démonté a été mis à la disposition des étudiants. Le principe de fonctionnement de l'appareil a été évoqué. Une réflexion a été initiée sur la phase d'étalonnage à l'aide d'une lame de verre d'indice calibré (et non d'un liquide comme de l'eau) notamment sur l'utilisation du bromonaphtalène comme liquide permettant d'assurer le contact entre le prisme du réfractomètre et la lame étalon.

Compétences acquises à l'issue du TPO-03

	Compétences acquises	Oui	Non	?
BANC KOFLER				
1	Savoir quel est le principe de fonctionnement d'un banc Kofler.			
2	Savoir quand un banc Kofler est utilisable (température stabilisée, absence de courants d'air etc.).			
3	Savoir choisir un étalon adéquat.			
4	Savoir étalonner un banc Kofler.			
5	Savoir nettoyer un banc Kofler.			
6	Avoir une idée des conséquences sur la mesure de la présence d'impuretés.			
7	Savoir mesurer le point de fusion d'un solide.			
8	Avoir une idée de la précision de la technique en fonction du T_{fus} mesuré et savoir conclure sur la pureté satisfaisante ou non d'un produit en comparant à la valeur tabulée.			
REFRACTOMETRE				
9	Savoir quel est le principe de fonctionnement d'un réfractomètre.			
10	Savoir étalonner un réfractomètre (bon positionnement de la lame, quantité de liquide employée, positionnement de l'éclairage etc.).			
11	Avoir une idée des conséquences sur la mesure de la présence d'impuretés.			
12	Savoir mesurer l'indice de réfraction d'un liquide (ne pas oublier de tenir compte de la température).			
13	Avoir une idée de la précision de la technique et savoir conclure sur la pureté satisfaisante ou non d'un produit en comparant à la valeur tabulée.			

TPO-04 : techniques de distillation

Rappel des objectifs de la séance TPO-04

L'objectif de la séance était de découvrir les différentes techniques de distillation. Le groupe avait été partagé en trois, chaque groupe travaillant sur une technique différente.

- activité 1 : réalisation de distillations d'un mélange ternaire (éther diéthylique éthoxyéthane ($T_{\text{éb}} = 34^{\circ}\text{C}$), acétate d'éthyle ($T_{\text{éb}} = 77^{\circ}\text{C}$) et pentanol ($T_{\text{éb}} = 138^{\circ}\text{C}$) en proportions 1/3 en volume, sur trois dispositifs :
 - 1.1 en distillation simple en macrochimie,
 - 1.2. en distillation simple en semi-microchimie,
 - 1.3. en distillation fractionnée en macrochimie.

Les analyses des sous-groupes 1.1 et 1.2 se faisaient par CPG-SM (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Les analyses du sous-groupe 1.3 se faisaient par CPG ordinaire.

- Activité 2 : réalisation d'une distillation sous pression réduite d'un mélange 50:50 (V/V) d'alcool benzylique ($M = 108,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{éb}} = 205^{\circ}\text{C}$) et de benzaldéhyde ($M = 106,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{\text{éb}} = 179^{\circ}\text{C}$) avec caractérisation par spectroscopie infrarouge.
- Activité 3 : réalisation d'une extraction hétéroazéotropique par un Dean-Stark et prise en main d'un évaporateur rotatif. L'objectif de la première manipulation était de déterminer le taux d'hydratation d'un solide inorganique par distillation hétéroazéotropique de l'eau par du xylène pour une masse donnée de solide². L'objectif de la deuxième manipulation était d'extraire le composé le plus volatil d'un mélange constitué de dichlorométhane et de butan-1-ol (50:50 (V/V)). Les analyses de cette manipulation ont été menées par réfractométrie.

Cette séance a été aussi l'occasion pour les étudiants d'être initiés aux techniques de spectroscopie infrarouge, de CPG et de CPG-SM qualitative.

Dans cet esprit, les étudiants du groupe 1 devaient analyser isolément chacun des constituants du mélange éther diéthylique, acétate d'éthyle et pentanol, le mélange, ainsi que les différentes fractions par CPG, ou directement par CPG-SM.

Les étudiants du groupe 2 devaient réaliser les spectres IR de chacun des constituants du mélange d'alcool benzylique et de benzaldéhyde purs, du mélange de départ, du distillat et du résidu de distillation.

Compétences acquises à l'issue du TPO-04

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir quelle technique de distillation utiliser en fonction de l'opération à réaliser, c'est-à-dire, savoir distinguer : <ul style="list-style-type: none">• la distillation simple (distillation d'un composé à basse température d'ébullition),• la distillation en continu (distillation avec un ballon de faible capacité),• l'hydrodistillation (distillation d'un composé formant un azéotrope avec de l'eau),• la distillation fractionnée (distillation d'un mélange composé de plusieurs produits de températures d'ébullition proches (écart de $T_{\text{éb}} < 20^{\circ}\text{C}$ environ),• la distillation sous pression réduite (distillation d'un composé à haute température d'ébullition ($T_{\text{éb}} > 150-180^{\circ}\text{C}$)),			

² La masse d'eau récupérée dans le tube décanteur permettant de remonter au nombre de molécules d'eau par ion métallique dans le solide inorganique.

	<ul style="list-style-type: none"> la distillation avec utilisation d'un Dean-Stark (distillation d'un composé formant un azéotrope avec un co-solvant avec nécessité d'utiliser un tube décanteur (suivi cinétique, recyclage de co-solvant etc.)), la distillation avec utilisation d'un évaporateur rotatif (nécessité d'extraire d'un milieu liquide un composé à basse température d'ébullition). 			
2	Savoir si, avant de réaliser un montage, les volumes des pièces de verreries sont adaptés aux quantités utilisées (de façon à ne pas trop les remplir, ou au contraire à limiter les pertes par mouillage).			
3	Savoir reconnaître et nommer : <ul style="list-style-type: none"> une colonne Vigreux, un Claisen, un Claisen-Vigreux, une tête de distillation, une allonge de distillation. 			
4	Savoir, avant de réaliser un montage, quelles pièces de verrerie doivent être exemptes de traces d'eau (ballons, têtes de distillation et colonnes, réfrigérant, flacon(s) de récupération du distillat etc.).			
5	Savoir où positionner le thermomètre pour suivre la température des vapeurs en cours de distillation.			
Distillation simple, hydrodistillation et distillation fractionnée				
6	Savoir réaliser ces trois types de montage (montage des pièces de verrerie, points de fixations, graissage à bons escient).			
7	Savoir quels gestes à effectuer en cas de problème rencontrer au cours de la distillation (départ de feu, engorgement, emballement...).			
8	Savoir conduire ces trois types de distillation (éviter les emballements dus à un chauffage trop fort, élimination judicieuse des fractions non désirées, ne pas distiller à sec, etc.)			
9	Savoir piéger quand il le faut les distillats dans de la glace.			
10	Envisager l'utilisation d'un système pour calorifuger la colonne.			
Distillation sous pression réduite				
11	Savoir réaliser le montage (vérifier l'absence de fuite, utilisation de graisse de silicone).			
12	Savoir déterminer la pression dans le montage au cours de la distillation.			
13	Utilisation d'un nomographe (abaque $T_{eb} = f(P)$) ou de la loi d'Antoine.			
14	Savoir tracer une courbe de suivi de température lors d'une distillation.			
Montage de Dean-Stark				
15	Savoir réaliser un montage de Dean-Stark.			
16	Connaître l'intérêt du tube décanteur (préremplissable éventuel avec un solvant).			
17	Savoir quand arrêter une distillation hétéroazéotropique.			
Évaporateur rotatif				
18	Savoir utiliser un évaporateur rotatif (mise sous vide, graissage à la graisse de silicone, choix de la température du bain, conduite de la distillation (éviter les emballements, éviter les projections de solide), savoir quand arrêter la distillation).			
19	Savoir nettoyer un évaporateur rotatif.			
Spectroscopie IR				
20	Savoir réaliser le spectre d'un liquide sur pastille de chlorure de sodium (vérification de l'absence d'eau dans l'échantillon à analyser, nettoyage des pastilles).			
21	Savoir analyser le spectre obtenu : <ul style="list-style-type: none"> à l'aide de logiciels d'aide à l'interprétation (spectrothèques en base de données, outils d'analyse spectrale), à l'aide de tables (classement par nombre d'onde ou classement par fonction). 			

TPO-05 : recristallisation

Rappel des objectifs de la séance TPO-05

L'objectif de la séance était de découvrir les différentes techniques de recristallisation. Pour l'occasion, un « faux brut réactionnel » avait été créé et pollué de différentes façons. Le brut provenait de la réaction de nitration de l'acétanilide : il contenait donc la 4-nitroacétanilide ainsi que des traces d'acétanilide. Nous y avons également ajouté un polluant, au choix, du sulfate de cuivre ou du rouge de méthyle. Les étudiants devaient trouver le meilleur solvant de recristallisation pour minimiser les pertes lors de l'opération et garantir une pureté la plus élevée possible.

Compétences acquises à l'issue du TPO-05

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir choisir un solvant (ou mélange de solvant) de recristallisation.			
2	Savoir conduire une recristallisation : <ul style="list-style-type: none">• choix de la quantité de solvant• de l'ordre d'introduction des solvants quand il s'agit d'un mélange,• isolement du solide en minimisant les pertes.			
3	Savoir calculer les différents rendements <ul style="list-style-type: none">• rendement de séchage ou taux d'humidité,• rendement en produit brut,• rendement de recristallisation,• rendement de synthèse.			

TPO-06 et TPO-07 : conception de protocoles

Rappel des objectifs des séances TPO-06 et TPO-07

L'objectif de ces séances était de mettre au point un mode opératoire pour réaliser la synthèse d'un ester à partir de benzonitrile. Les étudiants disposaient des ressources de la bibliothèque de chimie.

Compétences acquises à l'issue des séances TPO-06 et TPO-07

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir lire de la documentation en français et en anglais (livres de données et de chimie organique expérimentale).			
2	Savoir mettre au point un protocole de synthèse simple en tenant des contraintes de sécurité, de coût, de toxicité.			
3	Savoir exploiter les propriétés des hétéroazéotropes.			
4	Savoir tenir un cahier de laboratoire.			
5	Savoir critiquer un protocole, interpréter des observations, proposer des explications si le mode opératoire proposé ne donne pas les résultats attendus			

TPO-08 : Techniques chromatographiques

Rappel des objectifs des séances TPO-08, TPO-09 et TPO-10

L'objectif de ces séances était de découvrir les techniques de chromatographies et d'apprendre à être autonome sur un chromatographe de CPG et de CLHP.

TPO-08 : analyse par CCM d'un mélange et transposition de la séparation sur colonne de silice.

TPO-09 : mise en évidence des paramètres intervenants lors d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse (les étalons et les mélanges étant préparés par les étudiants).

TPO-10 : mise en œuvre d'une analyse quantitative en CLHP appliqué au dosage de la caféine dans une boisson au cola.

Compétences acquises à l'issue des séances TPO-08, TPO-09 et TPO-10

	Compétences acquises	Oui	Non	?
Thème CCM				
1	Savoir interpréter dans les cas simples, l'ordre d'élution en CCM.			
2	Savoir réaliser une séparation sur colonne.			
3	Savoir transposer un protocole de CCM à une colonne (mettre au point un éluant de décrochage).			
Thème CPG				
4	Savoir injecter en CPG.			
5	Savoir se servir du logiciel de pilotage de la CPG.			
6	Savoir relier les temps de rétention aux caractéristiques physico-chimiques des analytes et à la nature de la colonne.			
7	Mettre en évidence la relation de proportionnalité pourcentage surfaciques / pourcentage molaire ou massique.			
8	Savoir interpréter les conditions d'analyse (gaz vecteur, type de détecteur).			
9	Connaître l'influence de la rampe de température sur les temps de rétention.			
10	Connaître l'influence de la présence d'un solvant sur les pourcentages surfaciques.			
11	Savoir appliquer la méthode de dosage par normalisation interne (calculs des pourcentages massiques et molaires).			
12	Savoir programmer une feuille de calcul permettant d'effectuer les calculs de dosage par normalisation interne			
Thème CLHP				
13	Savoir injecter en CLHP.			
14	Savoir valider le domaine de linéarité.			
15	Savoir effectuer les calculs de dilution et de rétrodilution adéquat.			
16	Savoir appliquer la méthode de dosage par étalon interne (calculs des pourcentages massiques et molaires).			
17	Connaître l'influence de la proportion de solvant polaire / apolaire sur le chromatogramme.			
18	Connaître l'influence du débit sur le chromatogramme.			
19	Connaître l'influence de la température sur le chromatogramme.			
20	Savoir programmer une feuille de calcul permettant d'effectuer les calculs de dosage par étalon interne			

TPO-11 et TPO-12 : mise en œuvre de protocoles en anglais

Rappel des objectifs des séances TPO-11 et TPO-12

L'objectif de ces séances était de mettre en œuvre des protocoles expérimentaux en anglais (Synthesis, Procedure, Analysis, Safety, Cautions, Results, Final Report, Post Lab Questions, Proton Nuclear Magnetic Resonance, Mass Spectrometry, FTIR). Les étudiants pouvaient, s'ils le souhaitaient, rédiger le compte-rendu en anglais.

TPO-11. Bromation au NBS. TP axé sur la lecture du texte en anglais et quelques questions d'analyse de spectres.

TPO-12. Déshydratation du 2-méthylcyclohexanol. TP axé sur la CPG quantitative et la réalisation d'une IR.

Compétences acquises à l'issue des séances TPO-11 et TPO-12

	Compétences acquises	Oui	Non	?
1	Savoir mettre en œuvre un protocole rédigé en anglais			
2	Savoir rédiger un compte rendu d'expérience et répondre à des questions en anglais			
3	Savoir justifier la succession des opérations d'un protocole			
4	Savoir proposer les mécanismes réactionnels associés aux réactions mises en jeu en vue de prévoir la nature des produits parasites potentiellement formés			
5	Savoir interpréter des spectres de RMN du proton et du carbone 13.			
6	Savoir interpréter des spectres de masse par impact électronique			
7	Savoir réaliser de façon autonome un spectre IR			
8	Savoir réaliser de façon autonome une injection en CPG			
9	Savoir calculer les pourcentages massiques et molaires par CPG, en utilisant la méthode de la normalisation interne (étalon + échantillon)			

TPO-13, TPO-14 : évaluation de la pratique expérimentale en synthèse organique

Rappel des objectifs des séances TPO-13 et TPO-14

L'objectif de ces séances était triple :

- mettre à profit les connaissances accumulées en cours de chimie organique (interprétation des observations expérimentales en termes d'interactions intermoléculaires et mécanistiques),
- avoir une vue d'ensemble sur la maîtrise des techniques expérimentales de façon à préparer au mieux les étudiants au stage,
- commencer à acquérir de la rapidité dans l'exécution de protocoles en vue de la préparation à l'examen.

TPO-13. Substitutions compétitives sur le butanol. Analyse quantitative par CPG.

TPO-14. Nitration d'un aromatique. Analyse quantitative par CLHP.

TPO-15 : dernier TP de l'année

TPO-15. Au choix : préparation et utilisation d'un organomagnésien (protocole en anglais) ou réaction de Diels-Alder.