



جامعة ابن خلدون - تيارت

Université Ibn Khaldoun – Tiaret

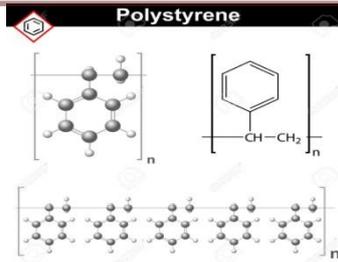
Faculté des Sciences de la Matière

Département de Chimie

كلية علوم المادة

قسم الكيمياء

## POLYCOPIE PDAGOGIQUE : Synthèse des polymères



*Présenté par : Dr Lamia BENNABI*

Année :2017-2018

# Sommaire :3

## *Préambule*

### *Hygiène et sécurité*

<b>TP 1 : Fabriquer un film biodégradable en amidon de maïs.....</b>	<b>14</b>
<b>TP2 : La Cellulose.....</b>	<b>17</b>
<b>TP3 : Suivi cinétique du polystyrène par mesure de viscosité(viscosimètre à chute de bille)</b>	<b>19</b>
<b>TP 4 : La réticulation dans quelques polymères étonnants.....</b>	<b>20</b>
<b>TP5 : Synthèse du GEL.....</b>	<b>25</b>
<b>TP 6 : Synthèse des citrates d'amidon.....</b>	<b>34</b>
<b>TP 7 : Préparation du glyptal.....</b>	<b>35</b>
<b>TP 8 : Synthèse du polyméthylméthacrylate (PMMA) .....</b>	<b>38</b>
<b>TP 9 : dépolymérisation du PMMA : réaction d'addition.....</b>	<b>40</b>
<b>TP 10 : Polymérisation du styrène .....</b>	<b>42</b>
<b>TP 11 : polymérisation du styrène par polymérisation ionique.....</b>	<b>45</b>
<b>TP 12 : Préparation de triacétate de cellulose.....</b>	<b>47</b>
<b>TP 13 : Le polyacrylamide .....</b>	<b>50</b>
<b>ANNEXE 1</b>	
<b>ANNEXE 2</b>	

<b>Titre</b>	<b>Synthèse des polymères</b>	
<b>Type d'activité</b>	<b>Travaux Pratiques</b>	
<b>Objectifs de l'activité</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mettre en œuvre des synthèses de film plastique à base d'amidon</li> <li>- Réaliser un suivi cinétique d'une polyestérification.</li> <li>- Préparer le triacétate de cellulose à partir du coton.</li> <li>- Mettre en œuvre des synthèses de polymères par polymérisation radicalaire</li> <li>- Synthèse des gels</li> </ul>	
<b>Références par rapport au programme</b>	Cette activité illustre des connaissances générales, sur les polymères et des notions générales la biodégradabilité.	
	<b>Notions et contenus</b>  <b>Réactions de polymérisation : du monomère</b>	<b>Compétences attendues</b> <b>Ecrire l'équation d'une réaction de polymérisation</b> <b>Distinguer un polymère biodégradable, d'un polymère non biodégradable .</b> <b>Réaliser la synthèse d'un film plastique, synthétique et d'un polymère à partir de substances naturelles(amidon, coton)</b>
<b>Conditions de mise en œuvre</b>	Prérequis : -savoir réaliser un montage à reflux -savoir réaliser une filtration sous vide -savoir laver un solide sur Büchner -dosage des groupements terminaux des polymères. .	
<b>Remarques</b>	Les réactions de synthèses choisies pour cette séance de travaux pratiques peuvent être mises en œuvre sans hotte, mais la préparation de certaines solutions doit impérativement être réalisée au préalable sous hotte ventilée.	

## *Préambule*

*Ce document représente les différents types de réactions polymérisations :*

*Radicalaires ou polycondensations*

*Cette synthèse du document permet à un étudiant de Master en Chimie Organique ou un Master en Chimie macromoléculaire ayant dans son cursus universitaire un module de travaux pratiques de synthèse des polymères d'acquérir l'essentiel pour effectuer une bonne polymérisation et respecter les conditions opératoires .*

*Ce polycopie donne un pré-requis pour poursuivre une spécialité en Chimie des polymères il apporte aussi quelques techniques utilisés pour purifier et recueillir bon produit. L'étudiant appliqué à la fin pourra assurer un travail de recherche pour son Master avec plus d'autonomie si il respecte la sécurité durant son travail expérimental.*

<i>Hygiène et sécurité</i>
----------------------------

## Sécurité:

- **Chaque étudiant doit se présenter à l'heure**
- **Port du tablier est obligatoire**
- **Utilisation des gants et lunettes où cela est demandé**
- Ne pas ingérer ou inhaler des produits chimiques, travailler sous hotte autant que possible Ne pas rejeter de gaz ou vapeurs toxiques, inflammables ou explosifs dans le laboratoire (des hottes sont installées à chaque laboratoires) Ne pas rejeter à l'évier des produits dans le cas où des récipients sont réservés à cet effet Ne pas laisser seule une manipulation en cours En cas d'incident, appeler un assistant **autres**
- Ne pas verser de produits dans les bouteilles à réactifs,
- ne pas y introduire de pipette : toujours utiliser un récipient intermédiaire
- **Symboles Utilisés sur les Étiquettes ou Les pictogrammes de danger :**

En chimie, la manipulation des espèces chimiques n'est pas toujours sans danger pour les utilisateurs mais aussi pour la nature. Les fabricants indiquent donc sur chaque flacon de produit chimique des pictogrammes pour indiquer les différents dangers

	<p>Toxique Je tue T ou T+</p>	<p>Les produits portant ce pictogramme empoisonnent rapidement, même à faible dose et peuvent provoquer des effets très variés sur l'organisme : nausées, vomissements, maux de tête, perte de connaissance ou d'autres troubles plus importants entraînant la mort. Toxicité par voie orale, cutanée ou par inhalation.</p>
	<p>Dangereux pour l'environnement Je pollue N</p>	<p>Substances nocives pour l'environnement aquatique et non aquatique (faune, flore, atmosphère) ou ayant un effet nuisible à long terme.  Notamment pour les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues...) ou pour la couche d'ozone.</p>



	Corrosif Je ronge C	Les produits corrosifs provoquent la destruction "non spécifique des tissus" (peau, muqueuses et yeux et voie digestive) par contact ou projection.
	Nocif Je nuis Xn ou Xi	Ce pictogramme signale lui aussi des dangers sur la santé. Les produits chimiques peuvent provoquer l'un ou plusieurs des effets suivants : empoisonnement à forte dose, irritation des yeux, de la gorge, du nez ou de la peau. Ils peuvent provoquer des allergies cutanées (type eczémas) et provoquer des états de somnolence ou de vertige.
	CMR Je conduis à la mort	Des produits cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques (CMR) et tous produits pouvant modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux, etc... Selon les produits, ces effets toxiques apparaissent si l'on a été exposé une seule fois ou bien à plusieurs reprises.
	Inflammable Je brûle F ou F+	Les produits peuvent s'enflammer au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique... Mais aussi sous l'effet de la chaleur, de frottements, au contact de l'air ou encore au contact de l'eau s'ils dégagent des gaz.
	Comburant Je fais brûler O	Les produits comburants (oxydants) qui peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion en présence de produits inflammables.
	Explosif J'explose E	Les produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements... Ce sont par exemple certaines matières explosives, auto-réactives ou certains peroxydes organiques.
		Ils peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit de gaz comprimés, de gaz liquéfiés et de gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures cryogéniques.
	Radioactif Je peux conduire à un cancer R	Substance émettrice de radiations ionisantes : X, Beta, Gamma, Alpha. Risque de contaminations.
	Biologique B	Substance susceptible d'être un agent pathogène ou pouvant induire des mutations génétiques. Éviter tout contact avec le corps humain



	<p><b>Corrosif</b> Je ronge C</p>	<p>Les produits corrosifs provoquent la destruction "non spécifique des tissus" (peau, muqueuses et yeux et voie digestive) par contact ou projection.</p>
	<p><b>Nocif</b> Je nuis Xn ou Xi</p>	<p>Ce pictogramme signale lui aussi des dangers sur la santé. Les produits chimiques peuvent provoquer l'un ou plusieurs des effets suivants : empoisonnement à forte dose, irritation des yeux, de la gorge, du nez ou de la peau. Ils peuvent provoquer des allergies cutanées (type eczémas) et provoquer des états de somnolence ou de vertige.</p>
	<p><b>CMR</b> Je conduis à la mort</p>	<p>Des produits cancérogènes, mutagènes, reprotoxiques (CMR) et tous produits pouvant modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux, etc... Selon les produits, ces effets toxiques apparaissent si l'on a été exposé une seule fois ou bien à plusieurs reprises.</p>
	<p><b>Inflammable</b> Je brûle F ou F+</p>	<p>Les produits peuvent s'enflammer au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique... Mais aussi sous l'effet de la chaleur, de frottements, au contact de l'air ou encore au contact de l'eau s'ils dégagent des gaz.</p>
	<p><b>Comburant</b> Je fais brûler O</p>	<p>Les produits comburants (oxydants) qui peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion en présence de produits inflammables.</p>
	<p><b>Explosif</b> J'explose E</p>	<p>Les produits peuvent exploser au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements... Ce sont par exemple certaines matières explosives, auto-réactives ou certains peroxydes organiques.</p>
		<p>Ils peuvent exploser sous l'effet de la chaleur. Il s'agit de gaz comprimés, de gaz liquéfiés et de gaz dissous. Les gaz liquéfiés réfrigérés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures cryogéniques.</p>
	<p><b>Radioactif</b> Je peux conduire à un cancer R</p>	<p>Substance émettrice de radiations ionisantes : X, Beta, Gamma, Alpha. Risque de contaminations.</p>
	<p><b>Biologique</b> B</p>	<p>Substance susceptible d'être un agent pathogène ou pouvant induire des mutations génétiques. Éviter tout contact avec le corps humain</p>

## ***1. Introduction[1]***

### **1.1. Définition**

Polymère : assemblage de monomères par liaison covalente formant une chaîne macromoléculaire.

1. Haut polymère : polymère de haute *masse molaire* (chaîne macromoléculaire longue, i. e. le nombre n
2. *monomère : éthylène polymère : polyéthylène*
3. Matière plastique : c'est, par abus de langage, le produit polymérique courant qui contient le haut polymères, d'éventuels résidus de catalyse et de synthèse, des adjuvants, voire des impuretés. On désigne aussi les matières plastiques par *résines synthétiques* ou encore simplement résines.

### **1.2. Origine des polymères**

1. Polymères naturels : cellulose, caoutchouc naturel (poly isoprène – *vulcanisation* du latex de l'hévéa),  
silicates, protéines, ...
2. Polymères artificiels : acétate de cellulose (" bakélite "), ...
3. Polymères synthétiques : polychlorure de vinyle (PVC), polypropylène (PP), polyéthylène (PE),
  - polyéthylène à basse densité (PE-BD), polyéthylène à haute densité (PE-HD), polyamide (PA),
  - polytetrafluoréthylène (PTFE, " téflon "), polyéthylène téréphtalate (PET), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polycarbonate (PC), polystyrène (PS), polyuréthane (PU), polydiméthylsiloxane (silicone),

### **1.3 Polymérisation par addition (radicalaire)**

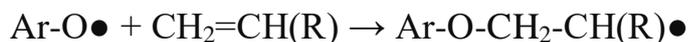
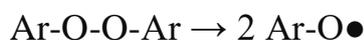
Une famille très importante de tels polymères est celle des *polymères vinyliques*.

La nature de ces matières plastiques les plus répandues est par ordre d'importance : les polyéthylènes (29 %), le chlorure de polyvinyle ou PVC (18 %), le polypropylène et le polystyrène (20 %).

Il y a ici simple addition d'unités monomériques les unes aux autres. Le monomère contient une double liaison  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})$  qui se saturera lors de la réaction d'addition. Un des mécanismes possibles est la *polymérisation radicalaire* initiée par la formation de radicaux libres (groupes possédant un ou plusieurs électrons non appariés) à partir d'un initiateur.

Si l'initiateur est le peroxyde de benzoyle,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-O-O-OC-C}_6\text{H}_5$  (que nous schématiserons par  $\text{Ar-O-O-Ar}$ ), les trois étapes de la polymérisation sont :

- l' *initiation* ou *amorçage* de la réaction où il y a formation des radicaux libres par rupture de la molécule de l'initiateur par la chaleur ou l'exposition à la lumière, et attaque de la première molécule du monomère.

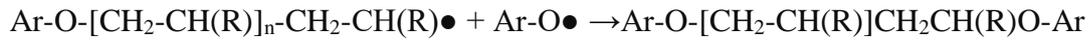


- la *propagation* qui consiste en l'allongement progressif de la chaîne par attaque des radicaux libres  $\text{Ar-O-CH}_2\text{-CH}(\text{R})\bullet$  sur d'autres unités monomériques.

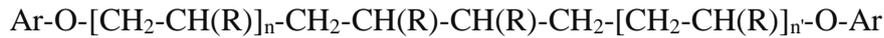


- la *terminaison* des chaînes peut survenir par recombinaison entre deux radicaux libres, soit  $\text{R-O}\bullet$  et une chaîne en croissance  $\text{R-O-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R})]_n\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{R})\bullet$ , soit entre deux chaînes en croissance. Elle peut aussi se produire par dismutation entre deux chaînes en croissance, auquel cas l'une des deux chaînes devient saturée et l'autre se termine par un groupe vinyle.

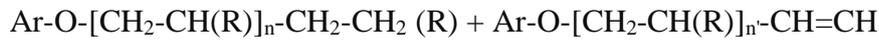
- *couplage radicalaire* :



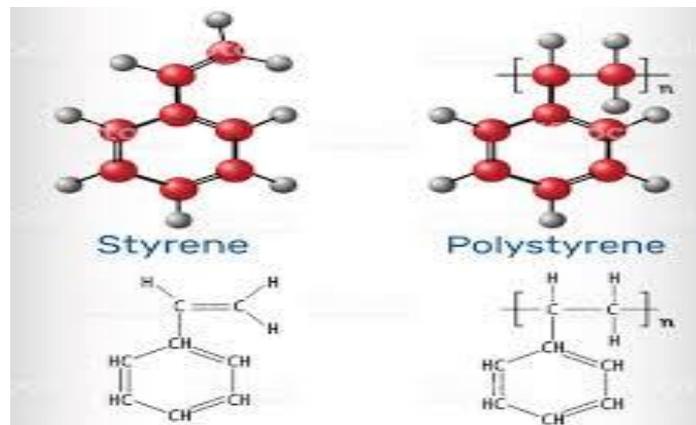
ou



- *dismutation ou disproportionnement* :



La tableau donne quelques exemples de polymères vinyliques industriellement importants.



### Principaux polymères vinyliques.

Monomère	Polymère	Utilisation principale
_____	_____	_____

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (éthylène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$ (polyéthylène ou polythène)	(feuilles et films, sachets, articles de ménage, jouets,..)
$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3$ (propène ou propylène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n-$ (polypropylène)	(fibres pour tapis, emballage, jouets, articles de ménage, articles moulés pour voitures)
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)}_2$ (isobutène)	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{]}_n-$ (polyisobutylène)	(adhésifs)
$\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$ (méthyl-butadiène ou isoprène)	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{]}_n-$ (polyisoprène ou caoutchouc)	(pneus, chambres à air, ...)
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (chlorure de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CHCl]}_n-$ (chlorure de polyvinyle ou PVC)	(tuyaux de plastique, sanitaire, carrelages, disques, revêtements)
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ (1,1-dichloroéthène ou vinylidène)	$-\text{[CH}_2\text{-CCl}_2\text{]}_n-$ (chlorure de polyvinylidène, ou PVDC)	(emballages de nourriture)
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (acrylonitrile)	$-\text{(CH}_2\text{-CH(CN))}_n-$ (polyacrylonitrile, Orlon, ...)	(fibres textiles)

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Ar})$ (styrène ou vinylbenzène)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(Ar)]}_n-$ (polystyrène)	(emballages, isolation, jouets, ameublement, mousses, lentilles)
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OOC-CH}_3)$ (acétate de vinyle)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(OOC-CH}_3)]_n-$ (acétate de polyvinyle)	(adhésifs, peintures)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO-CH}_3)\text{CH}_3$ (méthacrylate de méthyle)	$-\text{[CH}_2\text{-C(COO-CH}_3)\text{CH}_3]_n-$ (polyméthylméthacrylate, Plexiglas)	(objets transparents, vitres)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (tétrafluoroéthène)	$-\text{[CF}_2\text{-CF}_2]_n-$ (polytétrafluoroéthylène, Teflon)	(revêtements thermorésistants, joints auto-lubrifiants, isolement électrique, tuyaux, ustensiles de cuisine et de laboratoire)

---

[1][https://www.aclg.ulg.ac.be/Create/Modules\\_Evaluation1\\_CG/page\\_40](https://www.aclg.ulg.ac.be/Create/Modules_Evaluation1_CG/page_40).

<b>TP 1 : Fabriquer un film biodégradable en amidon de maïs</b>
---

## Fabrication d'un polymère biodégradable

1. **Sécurité** : pas de consigne particulière. La manipulation est ici décrite avec un montage conventionnel de synthèse pour éviter d'éventuelles projections lors du chauffage à reflux ; elle peut tout aussi bien être réalisée en bécher (avec les précautions qui s'imposent lors du chauffage), ou pourquoi pas dans une casserole, à partir de produits courants (Maïzena par exemple)

Durée : 1 heure (dont 30 minutes de chauffage), sans compter le temps de préparation des solutions.

### 2. Introduction :

- *Définition d'un polymère biodégradable*

Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique (les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible) et qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), nouvelle biomasse ou résidus

### 3. Objectifs :

- Fabriquer un polymère à partir de substances naturelles et obtenir un polymère biodégradable
- Mettre en œuvre des techniques de laboratoire propres à la synthèse (montage à reflux)
- Utiliser le polymère formé comme plastifiant
- Mettre en forme un polymère

Remarques : l'indicateur coloré sert ici de colorant (pour l'aspect esthétique). Il sert aussi à repérer le passage du milieu réactionnel en milieu basique peut-être nécessaire ensuite à la fixation du plastifiant sur le papier.

La structure du polymère obtenu n'est pas facile à identifier. L'amidon comportant de nombreuses fonctions hydroxyles, ainsi que le glycérol, la réticulation se produit probablement par formation de liaisons hydrogène. Cependant, des réactions de transacétalisation pourraient aussi se produire assurant alors une réticulation par liaisons covalentes (ce qui expliquerait le rôle du chauffage...)... Quoiqu'il en soit, l'expérience est assez parlante quant à la formation d'un polymère.

#### ✓ **Fabrication d'un polymère biodégradable**

##### 4. Principe :

Par réticulation des chaînes polymériques de l'amidon avec du glycérol, on peut obtenir un film plastique. Ce matériau, issu de produits naturels, peut ensuite être dégradé par la nature (par décomposition des chaînes d'amidon).

Le film plastique formé ici sera utilisé pour plastifier du papier. On utilisera un colorant pour l'aspect esthétique.

##### 5. **Mise en œuvre de la synthèse :**

###### ✓ Données :

- **Amidon** : solide à température ambiante  
Soluble dans l'eau
- **Glycérol (ou glycérine)** : liquide à température ambiante
- Soluble dans l'eau

##### 6. Mode opératoire :

- Dans un ballon, placer quelques grains de pierre ponce (ou un barreau aimanté si possibilité d'utiliser un agitateur magnétique chauffant), 5 g

d'amidon, 5 mL de glycérol, 1 goutte d'un indicateur coloré (rouge de cochenille par exemple ou bleu de bromothymol), 3 mL de solution d'acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et 50 mL d'eau.

- Equiper le ballon d'un réfrigérant à reflux.
- Chauffer environ 15 minutes à reflux, jusqu'à obtention d'un mélange homogène.
- Laisser refroidir un peu le milieu réactionnel, puis ajouter 6 mL de solution aqueuse de soude  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'indicateur coloré doit changer de teinte.
- Placer une feuille de papier au fond d'une boîte de Pétri et étaler dessus, à l'aide d'une spatule par exemple, un peu du milieu réactionnel.
- Faire sécher à l'étuve à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une trentaine de minutes. On obtient un papier plastifié.

Remarque : on peut utiliser de la Maïzena à la place de l'amidon.

#### 7. Compte rendu :

- Que signifie le mot « biodégradable » ?
- La glycérine est une molécule possédant trois groupements OH. Sa formule brute est  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ .
- Quel est le rôle de la glycérine ?
- Quel est le rôle de l'hydroxyde de sodium ?
- décrivez le comportement du polymère du début à la fin de l'expérience (jusqu'au' écoulement)
- Quel est l'aspect du film biodégradable : avant et après séchage ?

<b>TP2 : LA CELLULOSE</b>
---------------------------

## 1. Introduction

Dans ce travail, nous allons commencer par dépolymériser de la cellulose afin d'obtenir les monomères les molécules de glucose. Dans une deuxième étape, les monomères vont être réassemblés par polycondensation afin de réobtenir le polymère linéaire de départ, la cellulose.

La cellulose n'étant pas soluble dans l'eau, ni dans la plupart des solvants organiques, il faut utiliser un complexe de cuivre pour le solubiliser et pour que les réactifs puissent agir. "Il y a formation d'un complexe entre le cation métallique, le solvant et les fonctions hydroxyle de la cellulose", ce qui permet la solubilisation et donc l'action des réactifs

## 2. partie pratique :

### ✓ Matériel :

- Un système de filtration "Buchner"
- Un cristalliseur
- Une seringue
- Sulfate de cuivre sous forme solide
- Ammoniac
- Cellulose (nous avons utilisé un "kleenex")
- Acide sulfurique 0,5 M

### ✓ Mode opératoire

- Préparer une solution de sulfate de cuivre saturée (environ 20 g de sulfate de cuivre pour 60 ml d'eau).
- Rajouter au maximum 5 ml d'ammoniac gouttes à gouttes jusqu'à formation d'un précipité bleu-vert
- Filtrer pour récupérer le précipité avec le système de filtration "Buchner"
- Laver le précipité avec de l'eau déminéralisée
- Mettre le kleenex dans un bécher et y déposer le précipité

- Ajouter 100 ml d'ammoniac et mélanger pendant 10 minutes

#### FIN DE LA DEPOLYMERISATION

- Mettre l'acide sulfurique dans un cristalliseur jusqu'a 1 cm
- Mettre le produit obtenu lors de la dépolymérisation dans la seringue
- Faire des fils dans le cristalliseur avec la seringue
- Agiter tranquillement.

#### **Compte rendu**

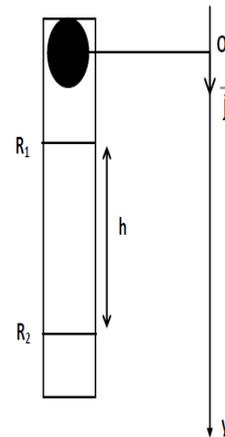
- 1- Quelles sont les observations notées ?
- 2 - Donner le domaine d'utilisation de la cellulose
- 3 - Donner le mécanisme de polymérisation
- 4 - Définir la dépolymérisation et dans notre cas quelle est le résultat de la dépolymérisation

## TP3 : Suivi cinétique du polystyrène par mesure de viscosité

### (viscosimètre à chute de bille)

But de la manipulation :

On place la solution dans un tube de longueur 40cm de 6mm de diamètre environ, On remplit le tube jusqu' au repère A .On bouche avec le pouce ou avec un bouchon évidé.On mesure le temps mis p la bulle pour passer de  $R_1$  à  $R_2$ . Vérifier avec plusieurs liquides la reproductibilité des résultats. O peut fixer le tout avec deux clips sur une planchette qui peut tourner autour d'un axe sur n support Cinétique



#### Materiel :

- 10 tubes à essais (erlen)
- 8 réfrigérants à air
- Viscosimètre

#### Produits :

- Styrène
- Toluène
- Peroxyde de benzoyle

La viscosité d'une solution de polymère est fonction de masse moléculaire .On peut donc suivre la progression une polymérisation en mesurant la viscosité du mélange au cours du temps , et connaissant la loi reliant viscosité et masse moléculaire d'un polymère

Au temps  $t=0$  un étudiant plonge les 8 tubes dans le bain marie avec le contenu du 9eme tube une autre mesure le temps et on note le résultat en utilisant un chronomètre .On retire le tube tous les 10minutes et on fait la même mesure

## Compte rendu

1. Remplir le tableau ci-dessous par les mesures des temps de chute ou de remontée de la bille
2. Tracer la courbe représentant le temps (sec)(viscosité)de remonté de la bille en fonction de( la concentration ) ou le temps de polymérisation
3. Est que cette méthode peut nous amenés à calculer la masse moléculaire du polymère ?

<b>Temps de la réaction</b>	<b>Mesures de tes temps de chute ou remontée de la bille</b>
0	
10	
20	
30	
40	
50	
60	
70	

**TP 4 : La réticulation dans quelques polymères étonnants.**

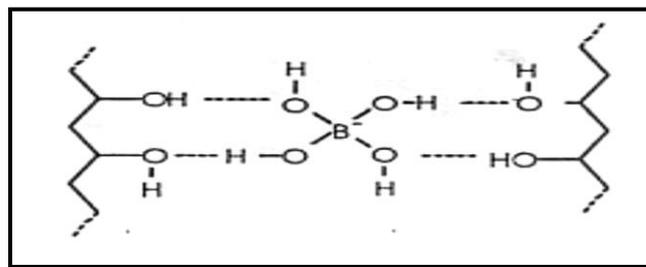
Il s'agit ici de mettre en relation les propriétés de deux polymères à l'existence de liaisons faibles ou fortes entre leurs molécules.

I) Premier exemple de polymère

On prépare ce polymère à partir de deux substances :

- L'alcool polyvinylique ou PVA. Il est employé pour la fabrication des colles à bois, comme apprêt dans l'industrie textile etc. C'est un polymère linéaire. En solution, il peut être comparé à de longs spaghettis microscopiques.

- Le borax ou tétraborate de sodium. C'est un antiseptique présent dans les bains de bouches. Il joue le rôle de liaison entre les chaînes de PVA, comme du gruyère entre les spaghettis. On appelle ceci une réticulation.



Les liaisons entre le borax et les chaînes de PVA sont des liaisons hydrogène, bien plus faibles que les liaisons covalentes

Sur le schéma ci-dessus :

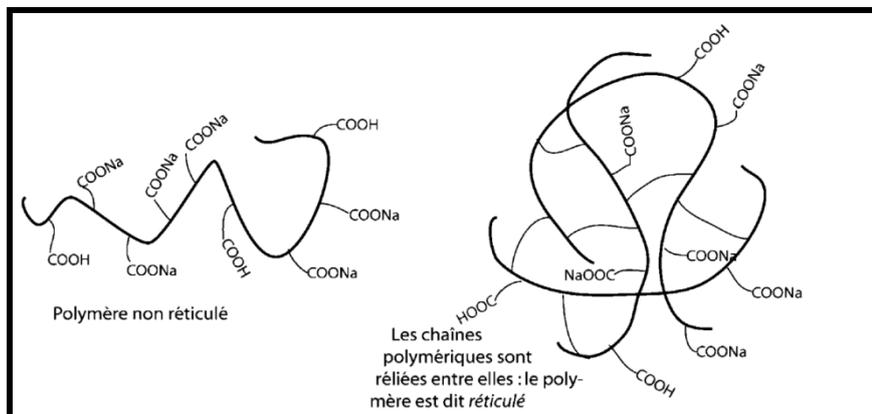
- Au crayon de papier, ajouter les atomes de carbone et d'hydrogène non représentés sur cette formule topologique.
- Repasser d'une couleur les chaînes d'alcool polyvinylique et d'une autre couleur l'ion tétraborate  $B(OH)_4^-$ .
- Entourer les liaisons hydrogène.

Pour obtenir le slime, ajouter progressivement entre  $6 \times 10^{-5}$  et  $10 \times 10^{-5}$  mol d'ions tétraborate de sodium à 4g d'alcool polyvinylique. Agiter longuement jusqu'à ce que l'on puisse prendre le slime avec les doigts. On peut le colorer.

- a) Que se passe-t-il lorsque vous chauffez le polymère entre vos mains ? Comment expliquer cette observation à l'aide de la structure de ce polymère ?
- b) Que se passe-t-il si on l'étire doucement ? Et si on recommence très rapidement ? Si on appuie dessus lentement ? Et si on recommence très rapidement (faire rebondir sur la paille) ? Comment expliquer cette observation à l'aide de la structure de ce polymère ?
- c) Peut-on reformer facilement un seul échantillon de slime® à partir de deux morceaux ? Comment expliquer cette observation à l'aide de la structure de ce polymère ?

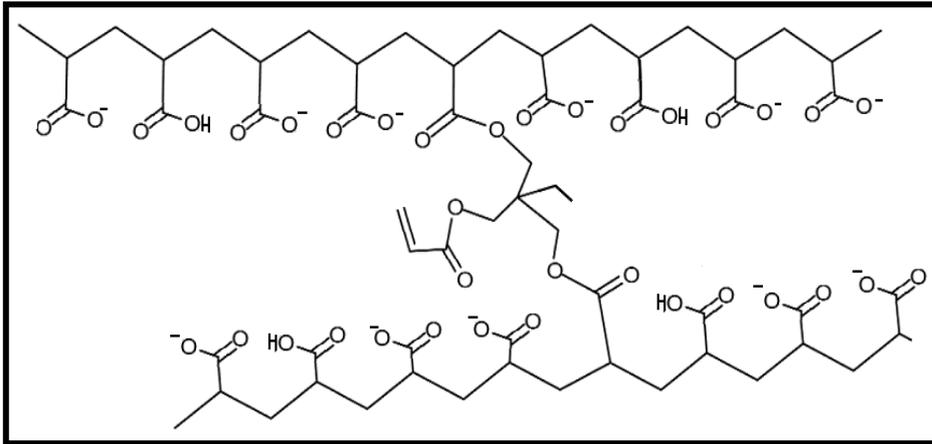
II) Second exemple, le polyacrylate: un polymère superabsorbant (SAP).

Les superabsorbants se sont peu à peu imposés comme seul composé absorbant des couches-culottes, les rendant à la fois plus fines et plus efficaces. Ces polymères forment un réseau tridimensionnel de chaînes carbonées du fait de la réticulation.



### 1) Les liaisons hydrogène dans le SAP :

Le polymère formé porte des groupes carboxyle (COOH) et carboxylate (COO<sup>-</sup>) responsables de l'absorption de l'eau.



a) Ci -dessus:

- Repasser d'une couleur les chaînes du polymère et d'une autre couleur les liaisons responsables de la réticulation.
- Entourer les groupements carboxyle et carboxylate.
- Identifier les groupes qui exercent entre eux une attraction/ une répulsion.

Lors de l'absorption de l'eau, le réseau se remplit progressivement de molécules d'eau qui se glissent entre les chaînes et se lient à elles par des liaisons hydrogène.

b) Sur le dessin, ajouter une molécule d'eau et représenter par des pointillés les liaisons hydrogènes qui la relie aux fonctions acide carboxylique et carboxylate.

## **2) Prédiction de ses propriétés :**

Relier les colonnes :

- |  |  |   |
|--|--|---|
| <p>Le polymère est plus réticulé</p> <p>Les carboxylates sont en plus grande proportion.</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪</li> <li>▪</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Meilleure absorption de l'eau.</li> <li>▪ Mauvaise absorption de l'eau.</li> </ul> |
|--|--|---|

## **3) Vérification expérimentale:**

Vous avez à disposition deux SAP : une poudre fine qui est vendue pour faire de la neige synthétique et celui contenu dans les couches pour bébé.

- a) Proposez une expérience pour déterminer lequel des deux polymères est le plus réticulé.
  
- b) Proposez une expérience pour déterminer lequel des deux polymères contient la plus grande proportion de carboxylates.

## TP5 : Synthèse du GEL

### **1. Objectif général :**

- Pratiquer une démarche expérimentale (proposer un protocole, interpréter des expériences)..
- Manipuler avec soin et en toute sécurité.
- Savoir lire un protocole.

### **2. Objectifs de 2nd:**

- Repérer la présence d'un groupe caractéristique dans une formule développée.
- Savoir que la concentration d'une solution en espèce dissoute peut s'exprimer en  $\text{g.l}^{-1}$  ou en  $\text{mol.l}^{-1}$
- Connaître et exploiter l'expression de la concentration massique ou molaire d'une espèce moléculaire ou ionique dissoute.
  
- Pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu dans lequel elle se trouve (nature du solvant, pH).

### **3. Objectifs de 1ère:**

- Recueillir et exploiter des informations sur les applications de la structure de certaines molécules (super absorbants, tensioactifs, alginates, etc.).
- Prévoir si un solvant est polaire.
- Interaction électrostatique. Interaction de Van Der Waals, liaison hydrogène.

### **4. Introduction**

Les polymères (histoire, utilisation, structure) :

L'histoire des polymères commence autour de 1830, mais celle des « matières plastiques » industrielles attendra 1900.

Les chimistes qui ont préparé le chlorure de vinyle (1838), l'isoprène (1879) ou le méthacrylate de méthyle (1880), se sont rendu compte que la lumière (et des traces d'oxygène)

solidifiaient ces substances, sans évidemment en comprendre le mécanisme puisqu'il faudra attendre Staudinger vers 1920 pour décrire les macromolécules.

Les matières premières accessibles au XIXe siècle sont naturelles : la cellulose, le latex d'hévéa, la caséine du lait. La vulcanisation du caoutchouc d'hévéa est réalisée par Goodyear en 1839. La nitration de la cellulose (1833) permet sa mise en solution et, plus tard, l'addition de camphre, la plastification en celluloid ; les premiers films de nitrocellulose sont utilisés en photographie. Le traitement par l'anhydride acétique (1865) permet à Chardonnet de filer en 1884 la première soie artificielle. La Galalit (formol et caséine) apparaît en Angleterre en 1897. Il faut attendre 1909 pour que Baekeland prépare les premières matières polymères de synthèse à partir de phénol et de formol. L'industrialisation de la Galalit et des phénoliques date de 1914. La première guerre mondiale aide au développement de ces matières plastiques dont on ne connaît pas la vraie structure ; elles utilisent comme matières premières des végétaux, des résines naturelles ou des distillats de houille.

Les soixante années qui suivent la guerre constituent la phase de croissance des polymères. Les matières premières vont être le pétrole, découvert abondant aux États-Unis, et le

charbon en Allemagne. Durant la seconde guerre mondiale, la situation économique et politique va dominer les développements des plastiques les plus anciens : PVC et polystyrène

avant 1939, polyacétate de vinyle, polyméthacrylate de méthyle et les grands élastomères de synthèse – Buna en Allemagne, GRS aux États-Unis – qui utilisent le butadiène, le styrène, puis l'acrylonitrile. Le polychloroprène est inventé à la même époque ainsi que les polyamides 6 et 66, le polytétrafluoréthylène (Teflon®). La synthèse directe du chlorure

de silicium ouvre la voie des silicones industrielles. C'est dès le début de la guerre que le polyéthylène de basse densité (procédé haute pression de ICI) va jouer un rôle déterminant dans la réalisation du RADAR.

Les années 50 sont celles de la reconstruction en Europe et au Japon, du développement universel de la pétrochimie et des plastiques classiques (PVC, PEBD, PEHD, PP, ABS,

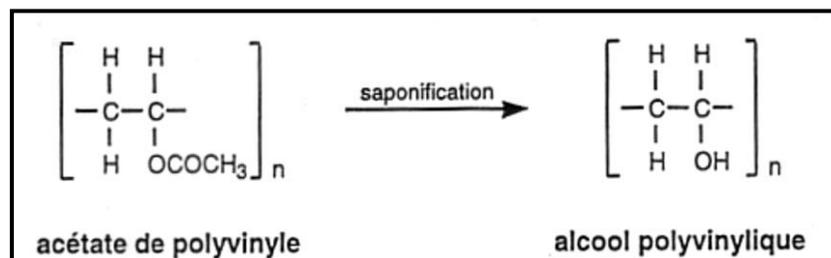
PA, PC, PBT, PET, PPO, etc.). Les années 60 sont dominées par la guerre froide et la

course à l'espace qui voient l'arrivée d'une multitude de polymères de haute performance : polysulfones, polyéthercétones, polymères cristaux liquides thermotropes et lyotropes (Kevlar®), et une multitude de polymères à la frontière des thermoplastiques et des thermodurcissables comme les polyimides (Kapton®). Cette période est riche en monomères nouveaux dont le prix au départ semble peu importer car on escompte des tonnages importants... qui ne viendront jamais.

### I) Premier exemple de polymère : le slime®

Les alcools polyvinyliques résultent de la polyaddition de monomères contenant une liaison éthylénique, tel l'alcool vinylique:  $n \text{ CH}_2=\text{CHOH} \rightarrow -[\text{CH}_2-\text{CHOH}]_n$

Toutefois, la fabrication industrielle de l'alcool polyvinylique s'effectue actuellement par saponification (totale ou partielle) de l'acétate de polyvinyle, de préférence en milieu alcalin:



Il en résulte des produits contenant d'autant moins de groupements acétyle que le degré d'hydrolyse est plus élevé. La principale caractéristique de cette série de polymères est leur grande solubilité dans l'eau, qui augmente avec l'indice d'hydrolyse et diminue avec le degré de polymérisation, la viscosité des solutions aqueuses étant déterminée, pour une même teneur en matière solide, par le degré de polymérisation.

Les solutions aqueuses concentrées ont même tendance à se gélifier, mais ce phénomène peut être supprimé par agitation et par chauffage.

Si l'on utilise des solutions aqueuses d'alcool polyvinylique, l'addition de méthanol, d'éthanol ou d'isopropanol cause une augmentation de viscosité.

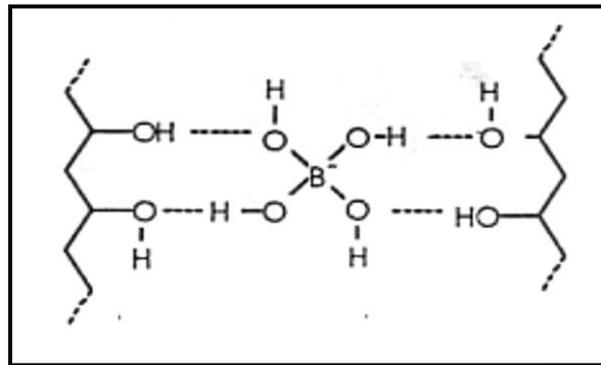
Les alcools polyvinyliques sont insolubles dans les solvants organiques courants, les huiles, les graisses et les cires.

- *Effet du tétraborate*

Lors de l'addition de faibles quantités de tétraborate de sodium à des solutions aqueuses d'alcool polyvinylique, on constate une augmentation de viscosité et, par suite, du collage humide.

On peut considérer qu'en solution aqueuse diluée, les ions tétraborate donnent naissance à des ions  $B(OH)_4^-$ . Il se forme alors des liaisons hydrogène entre les groupements OH de l'alcool et les ions  $B(OH)_4^-$  formés par le tétraborate.

Il se constitue ainsi un réseau tridimensionnel dans lequel les molécules d'eau sont immobilisées. Le gel formé contient environ 96% d'eau.



II) Second exemple de polymères : un polymère superabsorbant (SAP) : le polyacrylate.

Les polymères superabsorbants (SAP) ont fait leur apparition en 1938 grâce à KERN.

Par la suite, dans les années 1950, KUHN, KATCHALSKY et al. ont étudié en détail leurs propriétés physico-chimiques [1]. Du fait de leur coût élevé et de leur faible développe-

ment, il a fallu attendre le début des années 1980 pour les voir apparaître au Japon comme

constituants des couches pour bébé. La commercialisation de ces composés a débuté en

1983 aux États-Unis, puis en Europe dans la fin des années 1980 (1) . D'abord utilisés mélangés à la cellulose, les superabsorbants se sont peu à peu imposés comme seul composé absorbant des couches-culottes, les rendant à la fois plus fines et plus efficaces. De nos jours, ces matériaux ont des applications très diversifiées, allant de la lutte contre les incendies à l'industrie aéronautique. Les évolutions de la production de SAP restent cependant étroitement liées à la fabrication des produits d'hygiène corporelle, avec une consommation mondiale de l'ordre de 12 000 tonnes en 1985 et de 700 000 tonnes en 1999

Les polymères obtenus forment un réseau tridimensionnel de chaînes carbonées contenant des fonctions acide carboxylique (COOH) et carboxylate (COO<sup>-</sup>) dans des proportions contrôlées au moment de la polymérisation. On obtient alors une structure, présentant un polymère réticulé par le triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle.

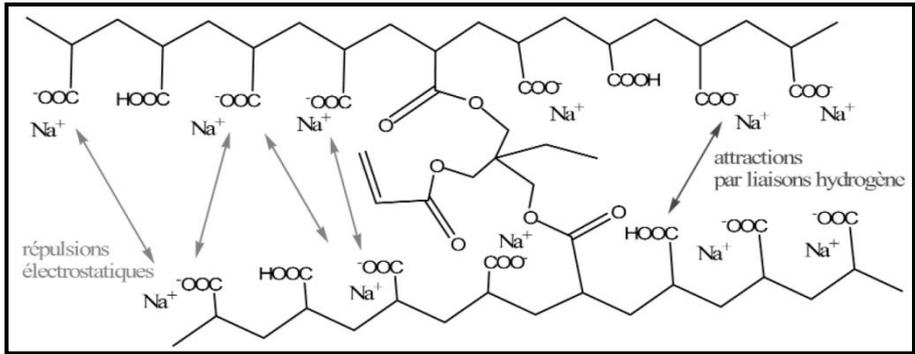
D'un point de vue macroscopique, l'aspect des polymères varie principalement selon leur degré de réticulation. Un matériau fortement réticulé se présente sous la forme

de minuscules billes, alors qu'un aspect poudreux est caractéristique d'une plus faible réticulation. Cet aspect structurel va conditionner les propriétés physico-chimiques du

polymère obtenu, notamment l'absorption de l'eau par cette matrice hydrosoluble. Nous allons donc étudier ce phénomène de « captage » de l'eau.

Les chaînes polymériques peuvent être reliées entre elles par des chaînes carbonées ;

on parle alors de réticulation. Les chaînes des polyacrylates sont d'autant moins mobiles et d'autant plus resserrées les unes par rapport aux autres que le polymère est réticulé.



**Déroulement de la séance (1.30 à 2h) et correction des questions posées :**

I) Le slime :

- a) Que se passe-t-il lorsque vous chauffez le polymère entre vos mains ?  
Connaissant sa structure, comment l'expliquer ? 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, d'autant plus que la température est grande
- b) Que se passe-t-il si on l'étire doucement ? Et si on recommence très rapidement ? Si on appuie dessus lentement ? Et si on recommence très rapidement (faire rebondir sur la paille) ? Connaissant sa structure, comment l'expliquer ? Cependant, lorsqu'on tire dessus d'un coup sec il se coupe net car les liaisons hydrogène ne sont pas très fortes.
- c) Peut-on reformer facilement un seul échantillon de slime® à partir de deux morceaux ? Connaissant sa structure, comment l'expliquer ? Cependant une fois cassé on peut le reformer en un seul morceau car la cassure des liaisons hydrogènes est réversible

Conclusion : Ce sont les liaisons faibles qui donnent ces propriétés au slime.

II) **Les SAP :**

Prévision des propriétés du SAP :

Plus réticulé => diffusion plus lente de l'eau évite la formation de poches d'eau et une absorption plus efficace et retient mieux l'eau si on appuie dessus (couches culottes)

Plus de répulsion entre les carboxylates => plus d'absorption car les chaînes sont « ouvertes »

Plus de charges sur les chaînes (moins protonées) => plus d'absorption de l'eau par liaisons hydrogène et par pression osmotique (l'eau cherche toujours à passer du milieu le moins chargé en ions à celui qui est le plus chargé)

a) Proposer des expériences pour déterminer le SAP le plus réticulé :

- Recueillir ou prélever les deux SAP (environ 0.3g). Pour la couche, ouvrir, enlever coton et faire tomber les billes de SAP collées dans une passoire. (tamis).
- Les élèves proposent de tester l'absorption de volume d'eau de plus en plus grands jusqu'à ce que l'un ne puisse plus le faire. Le SAP de la couche n'absorbe plus à partir de 60ml environ. Ils en concluent que c'est le SAP de la couche qui est le plus réticulé (et demandent pourquoi on met pas de neige dans la couche alors... c'est parce qu'il faut une certaine réticulation pour éviter que l'urine ne ressorte).

Il faut alors discuter pour montrer que deux causes permettent d'expliquer la moindre absorption... donc on ne sait pas qui est plus réticulé.

b) Proposer des expériences pour déterminer le SAP le plus protoné

- Les élèves proposent d'utiliser un réactif pour détecter les carboxylates... mais à défaut, ils proposent d'utiliser une substance qui réagit avec COO-. On peut alors leur faire préciser que c'est une substance chargée positivement... On propose alors l'acide chlorhydrique et le vert de bromocrésol comme indicateur coloré. Les élèves trouvent quasiment aucune différence entre les deux. C'est aussi l'occasion de voir qu'une réaction peut être totale mais lente (acide et SAP de couche), c'est long mais pas un problème pour faire le dosage. On peut en profiter pour montrer une burette et son intérêt.

=> Les deux SAP sont aussi protonés c'est donc celui des couches qui est le plus réticulé.

Rem habituellement dosé en retour pour plus de précision (l'acide réagit lentement avec les carboxylates).

Idées pour prolonger le TP:

Comment rendre le gel à cheveux liquide ?

=> chauffer comme le slime

=> mettre des ions (sel) pour limiter les liaisons entre les chaînes du gel ?

=> Impossible de dissoudre du sel donc seulement possible de chauffer. Une recette de mousse de stroumph consiste à les chauffer avec du jus de citron et à ensuite y incorporer du bicarbonate. Ça permet d'obtenir une mousse bleue...

Evaluations possibles :

- Proposer un protocole
- Interprétation des observations.
- Soins de manip

<b>Matériel pour le Slime:</b>	
<u>Par groupe</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 2 béciers de 50ml</li> <li>✓ éprouvette de 15ml</li> <li>✓ tige de verre</li> </ul>	<u>Au laboratoire</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ solution saturée de Teraborate de sodium à 0.065mol/l environ</li> <li>✓ solution d'Alcool polyvinylique à 80 g/l (préparée avec gants et lunettes sous hotte ?)</li> <li>✓ pipette plastique</li> <li>✓ éprouvette de 25ml</li> <li>colorants alimentaires.</li> </ul>
<b>Pour le SAP</b>	
<u>Par groupe</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ 2 béciers de 200 ml</li> <li>✓ 2 tige de verre ou de quoi agiter</li> <li>✓ pipette plastique (compte goutte de qqe ml) pissette</li> </ul>	<u>Au bureau</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Réserve eau distillée</li> <li>✓ Vert de bromocresol</li> <li>✓ 2 couches Pampers (il y a plus de SAP que d'autres marques)</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Neige artificielle (en vente sur le site « le dindon »)</li> <li>✓ Solution d'acide chlorhydrique à <math>5 \times 10^{-1} \text{M}</math></li> </ul>
<b>Pour le reste</b>	
<u>Par groupe</u>	<u>Au laoratoire</u> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Gel à cheveux en pot</li> <li>✓ Sel</li> <li>✓ Jus de citron et bicarbonate</li> <li>✓ Four .</li> <li>✓ Becher de 50 ml</li> </ul>

## TP 6 : Synthèse des citrates d'amidon

**1. But du TP :** préparer un polymère par suivi cinétique afin de contrôler la polymérisation par dosage de groupement acide

### **2. Mode opératoire :**

#### **1. Synthèse**

- Dans un mortier, broyer 2 d'amidon et 1g d'acide citrique.
- Déposer le mélange, dans une boîte de pétrie, puis introduire dans une étuve à 50, 100, 190°C pendant 10 min.
- Broyer les produits et purifiés par dissolution dans l'eau distillée (100 ml / 1 g du produit) à 55°C pendant 15 min.
- Récupérer l'ester par filtration sous vide.

#### **2. Dosage des ester d' amidon**

- Introduire une masse de 0.1 g de l'ester d'amidon dans 50 ml d'eau, puis laisser sous agitation rigoureuse pendant 15 mn,
- le mélange a été dosé avec une solution hydro alcoolique d'hydroxyde de sodium NaOH  $10^{-2}$  M.

#### **3. compte rendu**

- par quelle méthode a été préparé le polymère ?
- donner la réaction de polymérisation
- dans quel domaine on utilise ce type de polymère ?
- par quel paramètre on a essayé de contrôler la polymérisation ?

## TP 7 : Préparation du glyptaL

### 1. Introduction

On est là dans le cadre d'une véritable polymérisation, partant de monomères de faible

Masses molaires qui vont s'assembler en longue chaîne répétitive, la formation du polymère se fait dans plus d'une dimension, on va obtenir un matériau plus rigide.

Le but du TP : préparation d'un polymère rigide

### 2. Protocole

(anglais) pour habituer les étudiants à lire une manipulation et déchiffrer en anglais

- *Preparation of Glyptal Resin*

1. Place 0.3g of Phthalic Anhydride (This is used instead of Terephthalic Acid because the Anhydride is more reactive.) and 0.1g of Anhydrous Sodium Acetate (a reaction catalyst) into a 15-cm disposable test tube.
2. Add 0.1 mL of Glycerol.
3. Clamp the test tube to a Ring Stand above a Bunsen Bruner. Put the clamp near the top of the test tube and angle it at 45°. Flame the test tube gently with a light Yellow Flame, periodically moving the flame away so as to not overheat the reaction mixture. While heating, stir the mixture with a stirring rod until the Phthalic Anhydride dissolves and the solution appears to boil. (As Water is eliminated during the Condensation reaction, the evolved gas is steam.) If the solution is overheated, it will char and become dark. Additionally, the solution may be ejected from the test tube. (While carrying-out this reaction, be sure not to point the test tube in the direction of your lab mates.)

### **3. Matériels et verrerie:**

- Tube à essai
- Pince en bois
- Bec bunsen

### **4. Produits**

- Glycérol
- anhydride phtalique
- Acétate de sodium anhydre

### **5. Compte rendu**

- Donner le mécanisme réactionnel de cette polymérisation
- Quelle est le rôle d'acétate de sodium dans la polymérisation ?
- De quel type de réaction de polymérisation s'agit-il ?

Quels sont les domaines d'utilisation du glyptal?

***PARTIE 2* : POLYMERISATION RADICALLAIRE**

## TP 8 : Synthèse du polyméthylméthacrylate (PMMA)

- **But du TP :**

Synthèse du PMMA , par réaction radicalaire (en chaîne)

- **Polymérisation**

Le monomère fourni par l'assistant a été déjà été débarrassé de l'inhibiteur ajouté pour le stockage, par lavage et distillation sous vide.

Préparer dans de petits flacons de 4 mL les mélanges de monomère (méthacrylate de méthyle ou MMA), d'amorceur (bis-azo-isobutyronitrile ou AIBN) ou peroxyde de benzoyle

selon le tableau suivant :

Mélange	Monomère (MMA)	Amorceur
A	2 mL	0
B	2	2 mg
C	2	8 mg

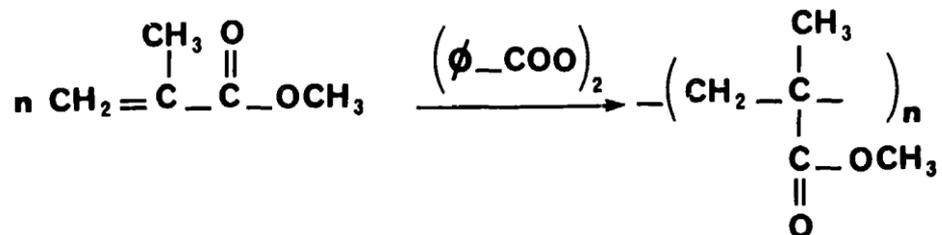
Bien mélanger l'amorceur avec le monomère et attendre que tout soit complètement dissout ! Pour homogénéiser le mélange aussi bien que pour dégazer l'oxygène dissout (l'oxygène est un très bon capteur de radicaux, disposer les flacons dans un récipient thermostaté à 60°C et noter la viscosité de la solution chaque 30 min. Au bout de 2 heures, sortir les flacons B à C et précipiter le polymère en versant dans un bécher contenant env.50 mL d'éthanol. Nettoyer le polymère précipité avec de l'éthanol, puis laisser sécher sous la chapelette avant de peser la quantité de PMMA produit.

## COMPTE RENDU

- 1) Dessiner le schéma réactionnel avec les quatre étapes de la polymérisation radicalaire.
- 2) Décrivez vos observations en se basant sur la cinétique de la réaction
- 3)- donnez le mécanisme réactionnel
- 4)- calculer le rendement de la réaction

## TP 8 : dépolymérisation du PMMA : réaction d'addition

**1. But de la manipulation** : une dépolymérisation du plexiglas commerciale



Polymère thermoplastique

Le méthacrylate de méthyle subit une polymérisation radicalaire pour donner un polymère, le polyméthacrylate de méthyle, connu sous le nom de plexiglas ou verre organique.

### 2. Matériel et produits

- Tubes à essais
- 1 tube de verre coudé
- 1 bouchon liège troué
- bain marie
- bec bunsen
- Quelques petits morceaux de plexiglas
- Peroxyde de benzoyle

### 3. Mode opératoire

**Durée : 1h 00**

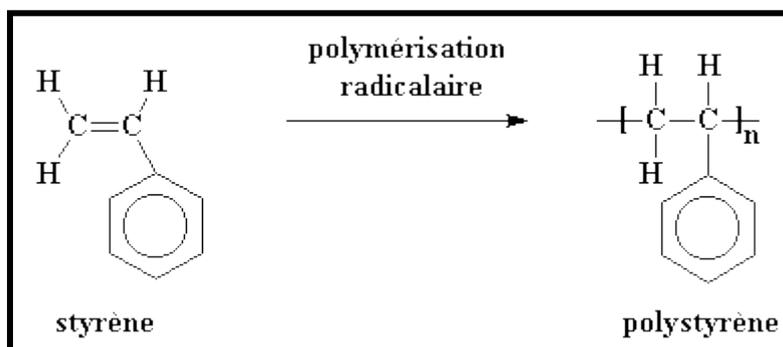
Dépolymérisation : introduire les morceaux de plexiglas dans un tube à essais et réaliser le montage ci-dessous : chauffer à la flamme le tube contenant le

plexiglas, celui-ci se dépolymérise et le monomère se condense dans le tube plongé dans l' eau froide .on peut si on dispose d' un four , réaliser une dépolymérisation mieux contrôlée(environ 200C°)

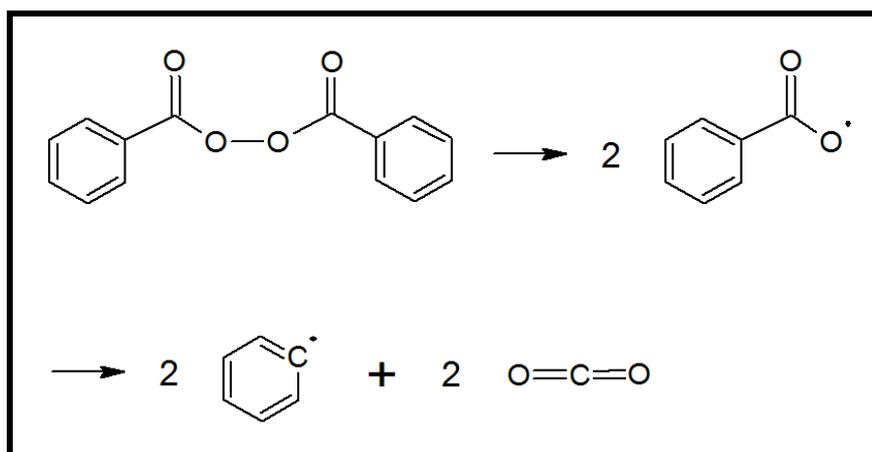
## TP 10 : Polymérisation du styrène

### 1. But du TP :

Nous vous proposons dans ce TP la synthèse du polystyrène à partir du styrène et de peroxyde de benzoyle. L'équation bilan de la réaction est la suivante :



L'amorceur qui forme des radicaux libres pour déclencher la réaction est le peroxyde de benzoyle selon la réaction suivante :



### **2. Extraction du styrène**

- Dans l'ampoule à décanter, verser les 10 mL de styrène préparé dans un pilulier placé sur votre paillasse.
- Verser environ 10 mL de soude de concentration 1 mol/L.

- Boucher, agiter l'ampoule, dégazer puis laisser décanter.
- Eliminer la phase aqueuse ( en laisser un peu dans l'ampoule pour éviter la perte de styrène ).
- Laver le styrène avec 20 mL d'eau distillée ( agiter l'ampoule, dégazer puis laisser décanter ).

Récupérer la phase aqueuse dans un bécher et mesurer le  $\text{pH}_1$  de cette solution à l'aide de papier pH

- Jeter la phase aqueuse à l'évier et laver votre bécher.
- Recommencer le lavage du styrène avec 20 mL d'eau distillée.

Récupérer la phase aqueuse ( lors de cette séparation, laisser couler **un peu** de styrène) ; mesurer de nouveau le  $\text{pH}_2$

- Placer le styrène extrait dans un erlenmeyer ; placer 4 à 5 grains de chlorure de calcium sec.
- Boucher et agiter manuellement quelques minutes.

#### **SOUS UNE HOTTE COLLECTIVE :**

- Filtrer le styrène à l'aide de papier filtre et d'un entonnoir.

Placer le styrène dans le pilulier qui contenait le produit commercial

#### 4. Mode opératoire

4.1 en masse : dans un petit tube à essai introduire environ 2 ml de styrène ,le chauffer doucement à la flamme puis ,sans chauffer , y ajouter une pointe de spatule de peroxyde de benzoyle ,laisser quelques minutes puis refroidir le tube

il se forme une masse transparente de polystyrène

4.2 en solution : dans n erlenmeyer de 50ml, placer 10ml de toluène et 3ml de styrène ,ajouter 2 points de spatule de peroxyde de benzoyle .Y fixer un long tube de verre comme réfrigérant à air et chauffer pendant 10mn à ébullition douce.

Refroidir l' erlen et verser son contenu dans 50ml de méthanol contenu du becher de 100ml .Le polystyrène précipite sous forme d' une poudre blanche la filtrer sous vide

## Compte rendu

1. Observez les changements de couleur des deux phases et noter vos observations (étape d'extraction)

Noter les valeurs du pH dans le compte rendu et expliquer la différence du pH noté dans le styrène commercial

2. conclure
3. Quelle abréviation associe-t-on au polystyrène ?
4. Calculer le rendement de la réaction
5. Donner le mécanisme de réaction
6. conclure

## TP 11 : polymérisation du styrène par polymérisation ionique

Dans ce cas l'amorceur est l'acide de Lewis comme  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{SnCl}_4$

### 1. Matériel et produits

- 1 erlenmeyer de 50ml
- 2 1 éprouvette graduée de 25ml
- 3 Pipette de 10ml
- 4 Spatule
- 5 Fiole à vide
- 6 Bouchon
- 7 Styrène
- 8 Cyclohexane
- 9  $\text{AlCl}_3$  anhydre
- 10 méthanol

### Sécurité :

La réaction es très exothermique ce qui provoque l' évaporation du solvant

Opérer loin de toute flamme

### 2. mode opératoire :

mettre dans un erlen de 50ml ,environ 3ml de styrène et 5ml de cyclohexane ,y ajouter doucement une pointe de spatule de  $\text{AlCl}_3$  anhydre .Il se produit une coloration rouge brique et la température d mélange s' élève nettement.

Quand la réaction vive est terminée , ajouter 25ml d méthanol la coloration disparaît en temps que précipité une masse blanche visqueuse de polystyrène

Eliminer le liquide surnageant

On peut transvaser ce polymère dans une fiole à vide que l'on bouche. En tirant sous vide doucement au début, on élimine le solvant et la masse gonfle. On illustre ainsi la possibilité de formation de polystyrène expansé

### **3. Compte rendu**

1. Définir que veut dire le polystyrène expansé
2. Donner le mécanisme réactionnel
3. Comment on peut contrôler la polymérisation ?
4. Définissez une polymérisation radicalaire contrôlée

## TP 12 : Préparation de triacétate de cellulose

### 1. Introduction

L'histoire des polymères industriels commence il y a moins de 140 ans, à Nancy, avec la découverte de la nitrocellulose, le premier polymère artificiel. La nitrocellulose a été utilisée, entre autre, pour fabriquer des boules de billard, du verre sécurit, des pellicules photographiques ou encore des fibres textiles. L'inconvénient majeur de ce polymère était son inflammabilité et il fut bientôt remplacé par l'acétate de cellulose. L'acétate de cellulose a d'abord été utilisé pour fabriquer des vernis pour l'aviation. Il a permis le remplacement de la nitrocellulose dans la plupart de ses applications et en particulier entre dans la fabrication des fibres textiles de rayonne.

La manipulation consiste en la synthèse du triacétate de cellulose à partir de cellulose facile à trouver en tant que constituant quasi-unique du coton).

Acétate et sport :

**Propriétés :** l'acétate et le triacétate ont une surface légèrement brillante. Ils ressemblent beaucoup à la soie naturelle. Ils ne se déforment pas et se froissent peu. L'acétate n'absorbe que très peu d'humidité (env. 6 %), mais sèche vite. L'acétate est très sensible à la chaleur (il fond à env. 210°) et se dissout dans l'acétone. Le triacétate absorbe encore moins d'humidité que l'acétate, mais il résiste mieux à la chaleur (il fond à 300°) et se prête au plissage permanent.

### 2. Mode opératoire

- *Consignes de sécurité*

- Le port de blouse et de lunettes est obligatoire.

- L'acide éthanoïque ( $M = 60,04 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $E_b = 117-118^\circ\text{C}$ ) est corrosif, ses vapeurs sont irritantes. Il est très soluble dans l'eau.

- L'anhydride éthanoïque ( $M = 102,09 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,08 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $E_b = 140,0^\circ\text{C}$ ) est lacrymogène, ses vapeurs sont irritantes. Il réagit avec l'eau en formant de l'acide éthanoïque selon la réaction suivante:

$\text{H}_3\text{C-CO-O-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{-COOH}$  (*cette réaction exothermique peut être violente*)

- L'acide sulfurique 95% en solution dans l'eau ( $M = 98,07 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$ ) est très corrosif ; en cas de contact avec la peau laver abondamment. Il provoque de graves brûlures par contact ; sa réaction avec l'eau est très exothermique.

- La cellulose est un polymère du glucose qui se rencontre dans pratiquement tous les végétaux.

Le coton est de la cellulose pratiquement pure. Sa formule générale est  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  ( $n$  de l'ordre

de 3000) ;  $M = n \times 162,10 \text{ g.mol}^{-1}$ . La cellulose est insoluble dans l'eau.

- L'acétate de cellulose  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}_2\text{C-CH}_3)_3]_n$  est un solide blanc, amorphe.

1. Dans un ballon bicol de  $250 \text{ cm}^3$  équipé d'un thermomètre, introduire  $2,5 \text{ g}$  de coton (cellulose) mis en petites boules. Ajouter  $12 \text{ cm}^3$  d'acide éthanoïque pur et deux gouttes d'acide sulfurique à 95 %.

2. Adapter un montage à reflux autour du ballon chauffer doucement en veillant à ce que la température du milieu se situe entre  $60^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$  pendant 30 min.

3. Refroidir avec de l'eau froide à l'aide d'une charlotte.

4. Préparer  $12 \text{ cm}^3$  d'anhydride éthanoïque. Introduire par le haut du réfrigérant l'anhydride éthanoïque par petite quantité.

5. Chauffer de nouveau le milieu réactionnel entre  $60$  et  $70^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que tout le coton ait disparu (environ 10 min).

6. Dégager le bain marie et ajouter par le haut du réfrigérant  $5 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque à 20 % en volume (solution prête à l'emploi). Chauffer à nouveau le milieu entre  $60$  et  $70^\circ\text{C}$  pendant 10 min.

7. Laisser refroidir et verser le contenu du ballon dans un bécher de  $400 \text{ cm}^3$ .

(ATTENTION AUX VAPEURS D'ACIDE ÉTHANOÏQUE)

8. Ajouter lentement, en agitant constamment 50 cm<sup>3</sup> d'eau chaude. Le triacétate de cellulose précipite.
9. Après refroidissement complet, filtrer le contenu du bécher sur Büchner.\_
10. Laver le solide avec 100 cm<sup>3</sup> d'eau très froide.\_Relever le pH en début et fin de lavage et consigner vos observations dans la fiche questionnaire.
11. Déterminer la masse du produit obtenu (consigner cette masse dans la fiche questionnaire).
12. Placer le produit dans une étuve réglée à 60 °C.\_
13. Peser le produit sec.

### **3. Compte rendu**

1. Comment nomme-t-on la réaction chimique permettant d'obtenir l'acétate de cellulose ?
2. Quel est le rôle de l'acide éthanoïque dans la synthèse de l'acétate de cellulose
3. Pourquoi utilise-t-on de l'acide éthanoïque pur ?\_
4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans la synthèse de l'acétate de cellulose
5. Le milieu réactionnel est chauffé par un bain–marie à 60-70°C. Dans ces conditions, peut-on dire que le mélange réactionnel est chauffé à reflux ? Pourquoi ?
6. À l'étape 5 du protocole expérimental, on ajoute une solution aqueuse d'acide éthanoïque dans le ballon. Quel est le rôle de l'eau à cette étape de la réaction ? Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'eau pure ?\_
7. Après ajout de 50 cm<sup>3</sup> d'eau le triacétate de cellulose précipite. Expliquer pourquoi.
8. Noter les valeurs du pH avant lavage et après lavage. Quelle conclusion en tirez-vous ?
9. Noter la masse du produit obtenu : (m)\_Calculer le rendement de la préparation.Commenter la valeur du rendement.[2]

[2][http://www.acetateworld.com/s11\\_Newsletters/290704/GN0180503x\\_Site.htm](http://www.acetateworld.com/s11_Newsletters/290704/GN0180503x_Site.htm)

## TP 13 : Le polyacrylamide

### 1.Introduction :

Il existe différentes méthodes de fabrication de polymères. Les synthèses mises en œuvre ci-après illustrent des polymérisations par réactions d'addition, de condensation et par réticulation.

- **Consignes de sécurité :**

Les manipulations ont été choisies pour pouvoir être réalisées sans hotte à condition que certaines solutions aient été préparées au préalable sous hotte.

Il est vivement recommandé de manipuler les polymères synthétisés avec des gants lorsque des réactifs nocifs ou toxiques ont été utilisés lors de la synthèse (ces réactifs pourraient être insérés entre les chaînes de polymère).

- **Gestion du temps, choix des manipulations :**

Les synthèses du **polyacrylamide** et du **SLIME** sont principalement des **manipulations de démonstrations**, relativement rapides et ne nécessitant pas la mise en œuvre de montages particuliers. Les synthèses du **polyester** (impérativement) et du **polymère biodégradable** (comme décrite ici) impliquent en revanche l'utilisation de montages plus spécifiques. En fonction des besoins, on pourra donc choisir d'en illustrer une seule ou plusieurs...

Compte tenu de la durée de séchage nécessaire pour le polymère biodégradable (III. 2), il serait judicieux de commencer par cette manipulation, si l'on souhaite la mettre en œuvre.

## I – Synthèse d'un polymère par polyaddition

**Sécurité** : manipuler l'acrylamide commercial sous hotte ventilée.

Durée : environ 20 minutes, sans compter le temps de préparation des solutions.

**Objectifs** :

- Mettre en œuvre une synthèse rapide et facile d'un polymère par polyaddition radicalaire
- Sensibiliser les élèves aux conditions opératoires que peuvent nécessiter des conditions de synthèse radicalaires (nécessité d'initiateur de radicaux, présence éventuelle d'inhibiteurs qu'il faut éliminer par exemple) ;
- Sensibiliser les élèves aux conditions de stockage de certains composés organiques (présence de stabilisants par exemple...)
- Obtention d'un polymère hydrosoluble

**Résultats obtenus** :



a) Mélange liquide initial    b) Début de la prise

c) Polymère obtenu

Remarque : cette manipulation peut être réalisée sur un rétroprojecteur pour être projetée en même temps.

### **3.Compte rendu:**

La réaction mise en œuvre est une polyaddition radicalaire.

- ✓ Rappeler ce que signifient les termes :
  - Polyaddition
  - Radicalaire
- ✓ Cette addition nécessite un initiateur de radicaux. A quoi sert-il ?
- ✓ Les contenus des deux boîtes ont-ils permis la formation d'un polymère ?  
Si non, quelle boîte a-t-elle conduit au polymère ? Pourquoi ?.
- ✓ Quel est l'aspect du polymère obtenu ? [3]

[3]CROUZET-DEPROST D., Chimie dans la maison, Cultures et techniques, 1996, pp371-377

## Synthèse du polyacrylamide

### Principe

L'acrylamide sera utilisé en solution aqueuse. La riboflavine (ou vitamine B<sub>2</sub>) sera utilisée comme initiateur de radicaux (sous irradiation lumineuse) et l'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique) sera utilisé pour piéger les ions cuivre (II), inhibiteurs de radicaux.

### Données :

- **Acrylamide :** solide à température ambiante

Très soluble dans l'eau (2155 g.L<sup>-1</sup> à 30 °C)

*Produit commercial :* toxique par inhalation, contact avec la peau ou ingestion et irritant pour la peau et les yeux. Toxique pour l'environnement. A MANIPULER AVEC DES GANTS, SOUS HOTTE VENTILEE. NE PAS JETER A L'EVIER.

*Solution aqueuse :* toxique par contact avec la peau ou ingestion ; irritante pour la peau et les yeux. A MANIPULER AVEC DES GANTS. NE PAS JETER A L'EVIER.

- **Riboflavine (ou vitamine B<sub>2</sub>) :**

Solide à température ambiante

Soluble dans l'eau (37,6 g.L<sup>-1</sup> à 25 °C)

- **Sel disodique de l'Acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA) :**

Très soluble dans l'eau

- **Polyacrylamide :**

Solide à température ambiante

Soluble dans l'eau

Non toxique en lui-même, mais peut contenir des traces d'acrylamide. Il faut donc manipuler le polyacrylamide synthétisé ici avec des gants.

- **Mode opératoire :**

- Dans deux boîtes de Pétri notées A et B, placer 10 mL d'une solution aqueuse à environ 50 % en masse en acrylamide.
- Dissoudre une pointe de spatule (environ 0,01g) de sel disodique de l'EDTA dans un peu d'eau (le minimum). Ajouter la solution obtenue au contenu de la boîte de Pétri A seulement. Bien mélanger.
- Ajouter ensuite environ 6 mg (ou une pointe de spatule) de riboflavine dans chacune des boîtes A et B. Homogénéiser doucement.
- Placer les deux boîtes sous une lampe éclairant en lumière blanche.
- Noter l'aspect des contenus des boîtes toutes les cinq minutes pendant un quart d'heure environ ainsi que les aspects finaux des milieux réactionnels.

• **Compte rendu :**

1. Les contenus des deux boîtes ont-ils permis la formation d'un polymère ?  
Si non, quelle boîte a-t-elle conduit au polymère ? Pourquoi ?
2. Quel est l'aspect du polymère obtenu ?
3. Imaginer le mécanisme réactionnel

## **ANNEXE 1 :**

### **Comment rédiger un compte rendu de Travaux Pratiques**

Un compte rendu de TP doit permettre à quelqu'un qui n'a jamais le TP de comprendre ce que vous avez fait et pourquoi vous l'avez fait.

#### **N°1 : titre du TP**

Commencez par mettre un titre à votre TP, en général ce titre est déjà présent sur le polycopié donné par l'enseignant.

#### **N°2 : objectif du TP**

Ecrire en quelques mots ce que vous allez chercher dans ce TP.

#### **N°3 : hypothèse(s) retenue(s)**

Ecrire le plus clairement possible vos idées permettant de répondre à l'objectif du TP. Prévoyez dans cette étape les expériences permettant de vérifier vos idées, vous pourrez ainsi lister le matériel dont vous aurez besoin.

#### **N°4 : liste du matériel**

Rédiger la liste du matériel dont vous avez besoin.

#### **N°6 : expérience**

Faire attentivement les expériences.

#### **N°5 : schéma de l'expérience**

Faire le ou les schémas des expériences que vous avez faites afin de vérifier vos hypothèses. Expliquer les étapes s'il y en a (dans ce cas commencer chaque étapes par un verbe à l'infinitif).

#### **N°6 : observation et interprétation**

Vos expériences vous ont-elles permis de conclure quant à vos hypothèses ?  
Expliquez

Remarque : Vous pouvez rectifier vos hypothèses si besoin. Avoir une hypothèse fautive n'est pas une erreur mais laisser une hypothèse fautive en est une ! Attention à ne pas confondre observation et interprétation : j'observe que ... (c'est l'observation) donc j'en conclus que ... (c'est l'interprétation).

## **N°7 : conclusion**

Faire une conclusion, elle représente un résumé de ce que l'on a découvert en TP.

Elle doit être courte et doit répondre aux objectifs fixés dans le n°1.

## Annexe 2 : Techniques du laboratoire

### 1. Principe de la distillation

#### Identifier dans un système complexe les éléments constituant la distillation.

La **distillation** est un procédé de séparation d'un mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur ou d'une faible pression (loi des gaz parfaits), les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

#### a. Distillation simple :

La séparation se fait grâce à la différence de volatilité (capacité à s'évaporer selon la température) entre les constituants.

- **Le bouilleur** porte à ébullition le mélange ;
- Les vapeurs du composé le plus volatil montent plus facilement ;
- **Le condenseur** transforme les vapeurs en liquide par condensation ;
- **Le distillat** a une concentration plus élevée en composé le plus volatil.

#### b. Distillation fractionnée

On utilise aussi le terme de rectification.

La séparation s'effectue par fractionnement. Le principe est le même que la distillation simple mais se distingue par l'utilisation d'une **colonne de séparation**, qui permet une meilleure discrimination des constituants du mélange.

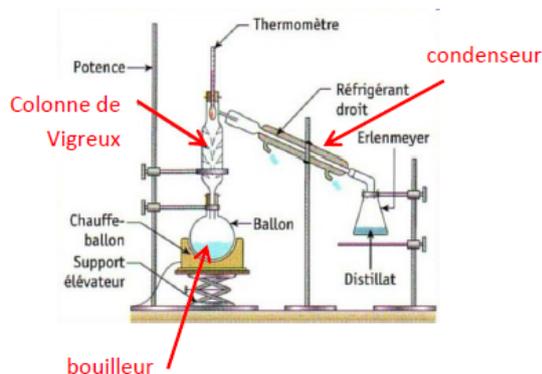
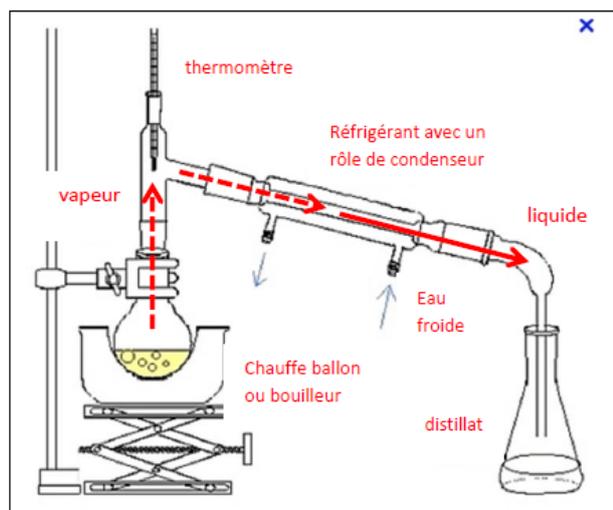
Lorsque les vapeurs montent dans la colonne leur température diminue (éloignement de la source chaude).

Elles ont tendance à se reliquéfier au contact des pointes de **la colonne de Vigreux**.

Le mélange étant devenu plus riche en composé volatil qu'à l'origine, sa température d'ébullition diminue.

Le mélange entre à nouveau en ébullition et les vapeurs continuent à monter dans la colonne.

La colonne à distillée est le lieu d'un équilibre liquide-vapeur où il y a une succession de vaporisation-liquéfaction. En haut de la colonne le mélange contient beaucoup plus de composé le plus volatil.



Tsp1.3-0a crs distillation/ D. Galy Lycée Borde Basse

[5]

# La recristallisation.

## I. Introduction

La recristallisation est une technique de base pour purifier les solides. Elle repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et ses impuretés dans le solvant choisi. Par hypothèse, nous supposons que les impuretés sont en concentration bien plus faible que le produit à purifier. La solubilité d'un composé augmente généralement avec la température. Ainsi, on dissout le composé à purifier dans le minimum de solvant porté à ébullition. Par refroidissement, la solution se sature en composé à purifier (notons que selon l'hypothèse la solution n'est pas saturée en impuretés).

Les impuretés sont séparées du produit final en deux grandes étapes :

- une filtration à chaud (verser la solution encore bouillante sur un filtre) de la solution permet l'élimination des impuretés insolubles à chaud
- les impuretés solubles restent alors en solution. Une simple filtration permettra de séparer le solide pur de la solution.

## II. Le délicat choix du solvant

La recristallisation dépend majoritairement du choix du solvant. Malheureusement, il n'est possible de dire avec certitude quel solvant sera utilisé pour tel produit. Nous ne pouvons dégager que quelques règles empiriques (qui valent donc ce que valent...)

- Le solvant de recristallisation doit posséder sensiblement la même polarité que le produit à purifier. On ne tentera donc pas de dissoudre un halogénure d'alkyle dans de l'eau.
- Le solvant doit avoir une température d'ébullition inférieure à celle de fusion du composé à purifier.
- Le solvant ne doit dissoudre que très peu du composé à froid mais doit être en revanche un bon dissolvant à chaud. Il est tout à fait possible de tester cela dans un tube à essai : on place une petite quantité du composé dans le tube, on ajoute le minimum de solvant. Si le composé ne se dissout pas de façon notable, on chauffe le tube. Si à ébullition, le composé est totalement solubilisé, c'est dans la poche !
- Autant que possible, les impuretés doivent être insolubles dans le solvant.
- Le solvant de recristallisation doit être totalement inerte vis-à-vis du composé à purifier. Il serait dommage qu'après une synthèse en 20 étapes vous perdiez votre produit lors de la recristallisation... (par exemple on ne recristallisera pas un halogénure d'alkyle dans de l'éthanol pour éviter la formation d'un éther).

- Des mélanges de solvants peuvent être employés : en général un bon solvant mélangé à un moins bon de façon à moduler la solubilité du composé. Un rapide test est réalisé pour évaluer les proportions de chaque solvant à utiliser : on solubilise à chaud le solide dans le bon solvant, puis on ajoute goutte à goutte le second solvant chaud jusqu'à l'apparition d'un trouble qui ne disparaît pas au chauffage. On redissout alors le volume minimum du premier solvant.

On obtient ainsi les pourcentages, approximatifs, des solvants à utiliser.

Notons que la cristallisation du produit doit s'effectuer lentement. En effet, si la cristallisation est trop brusque, les cristaux se formeront en emprisonnant les impuretés que l'on a justement cherché à séparer.

Ainsi, on ne placera pas la solution encore chaude dans un bain d'eau ou dans un mélange eau-glace pour hâter la cristallisation car le produit ne sera pas alors vraiment purifié.

De même, si la cristallisation est trop lente, des impuretés se retrouveraient piégées dans le réseau cristallin.

Il est possible d'éliminer les impuretés dans la solution chaude par ajout de noir de carbone (noir animal) à raison de 2g pour 100 ml de solvant. Ce solide fixe les matières en suspensions et certaines impuretés.

On filtre alors à chaud et on laisse recristalliser.

### III. Conduite de la manipulation

Tout d'abord, d'un point de vue théorique, on peut tenter de calculer la quantité minimale de solvant à utiliser. Pour cela, il suffit de connaître les quantités de produits que peut dissoudre le solvant à chaud.

Par une rapide règle de trois, il est possible de connaître le volume de solvant à ajouter.

Le solide brut (un minimum sec) est placé dans un ballon rodé, sur le quel on adapte un réfrigérant à eau.

On ajoute le solvant de façon à juste recouvrir le solide, puis on porte le solvant au reflux.

On ajoutera le solvant par le haut du réfrigérant, en veillant à laisser le reflux se rétablir entre chaque ajout.

Une fois la dissolution totale, on laisse à l'ébullition.

On peut parfois noter au fond du ballon une couche de consistance huileuse. Il s'agit du composé à purifier qui s'est liquéfié. Cela peut arriver si le chauffage est trop fort ou bien si la quantité de solvant ajoutée n'est pas suffisante.

La solution est filtrée à chaud pour éliminer les impuretés insolubles.

Notons que si le récipient recevant le filtrat n'est pas lui-même chaud, une brusque cristallisation risque de s'opérer ce qui élimine l'intérêt de la manipulation.

Lorsque la solution chaude a été filtrée, on la laisse refroidir lentement.

On peut alors assister au très joli spectacle de la formation des cristaux...

Une fois la cristallisation terminée à température ambiante, il est possible de placer le récipient dans un bain eau-glace pour abaisser encore la solubilité dans produit dans le solvant.

Notons toutefois que cette opération est impossible si l'on a un solvant dont le point de fusion est supérieur à 0°C (tel l'hexane) sous peine de voir le solvant se prendre en masse.

Si la cristallisation n'a toujours pas eut lieu après quelques dizaines de minutes (la solution doit être alors à température ambiante), il faudra l'amorcer :

- en frottant les parois internes du ballon avec une baguette de verre. Les micro-éclats de verre ainsi créés serviront de points de germination des cristaux.
- par ajout d'un minuscule cristal du produit que l'on cherche à purifier. Ce cristal servira de point de germination et peut être le produit pur ou à défaut, le solide à purifier.
- par refroidissement énergétique dans un bain eau-glace.

Il n'y a à priori que deux raisons pour lesquels ces manipulations ne déclenche pas la cristallisation :

- le produit à purifier n'est pas en excès par rapport aux impuretés. Quelles que soient les techniques employées, il n'est alors possible de récupérer le solide pur sans autre manipulation.

Il faut alors pour confirmer cette possibilité faire une analyse par CPG (chromatographie en phase gazeuse) pour vérifier quels composés sont présents et dans quelles proportions.

Si le produit cherché est bien en excès, passez au point suivant ; sinon, la purification du produit doit être revue (une rapide chromatographie sur colonne peut convenir)

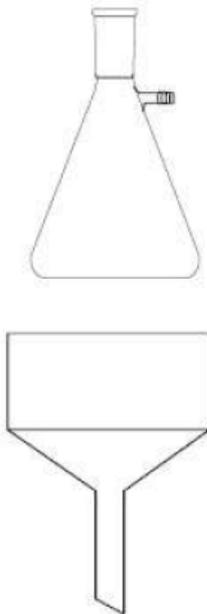
- le solvant choisi n'est pas bon... Il faudra donc en changer...

Lorsque la cristallisation est terminée, le solide est récupéré par simple filtration.

L'efficacité de la recristallisation est en général testée par prise des points de fusion du produit brut et purifié. La présence d'impuretés abaissant la température de fusion, il est facile de conclure sur l'efficacité de la purification

[6] <http://www.exchem.fr/recristallisation.htm>

## Fiche d'évaluation des techniques opératoires filtration sous vide

mode opératoire	remarques	Points évalués	Qualité de la manipulation
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Relier la trompe à eau au robinet.</li> <li>- Maintenir la fiole à vide (appelée également fiole de kitasato) à l'aide d'une potence.</li> <li>- Relier les deux parties du système à l'aide d'un tuyau souple.</li> <li>- Imbriquer l'entonnoir Büchner dans la fiole à vide, après avoir posé au préalable le joint caoutchouc assurant l'étanchéité de la jonction fiole-entonnoir</li> </ul>	<p>fiole à vide</p>  <p>Entonnoir Büchner</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Branchement correct</li> <li>- Utilisation de la trompe à eau (ouverture et fermeture de l'eau dans la trompe)</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ouvrir le robinet d'eau afin de créer une dépression dans la fiole et ajuster le débit d'eau.</li> <li>- Poser le papier filtre sur l'entonnoir Büchner et l'humidifier.</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de la trompe à eau (ouverture et fermeture de l'eau dans la trompe)</li> <li>- Utilisation du filtre</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verser la solution à filtrer dans l'entonnoir.</li> <li>- Rincer le récipient dans lequel se trouvait la solution précédente avec de l'eau distillée qu'on fait couler ensuite dans le système de filtration.</li> <li>- Lorsque le liquide a été entièrement aspiré, il suffit d'arrêter l'opération de filtration.</li> <li>- Avant toute pesée, il convient de sécher le solide à l'aide d'une étuve.</li> </ul>	<p>On a ainsi séparé la partie solide, restée sur le papier filtre, de la partie liquide, appelée filtrat, recueillie dans la fiole de kitasato, de manière bien plus efficace qu'une filtration simple, c'est-à-dire sans système d'aspiration</p>	<p>Aspect du filtrat (couleur attendue)</p>	