

CONCOURS REGIONAL DES OLYMPIADES DE LA CHIMIE

EPREUVE DE TRAVAUX PRATIQUES

Buts :

- **Première Partie :** extraire le limonène des écorces d'oranges par hydrodistillation
- **Deuxième Partie :** doser une solution de limonène
- **Troisième Partie :** caractériser le limonène extrait par chromatographie sur couche mince

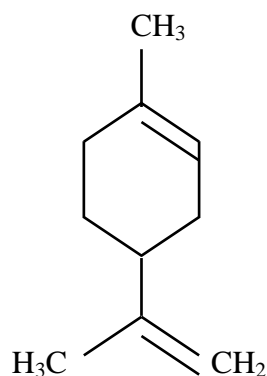
Données :

- **Limonène**

Formule :

Densité = 0,84

$\theta_{\text{ébullition}} = 178^{\circ}\text{C}$



Caractéristiques : soluble dans le dichlorométhane
peu soluble dans l'eau

- **Dichlorométhane :**

Formule : CH₂Cl₂

Caractéristiques : peu soluble dans l'eau

- **Brome :**

Ion bromure : Br⁻

Ion bromate : BrO₃⁻

Potentiel redox standard : $E^{\circ}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) = 1,50 \text{ V}$

$E^{\circ}(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = 1,09 \text{ V}$

Première Partie :

Extraction du limonène des écorces d'oranges par hydrodistillation :

Matériel :

- ballon de 250 mL
- écorce de deux oranges
- tête de colonne à distiller
- réfrigérant
- éprouvette de 100 mL pour recueillir le distillat
- thermomètre + joint
- chauffe-ballon avec élévateur et agitateur
- pinces et noix de fixation
- dichlorométhane
- éprouvette de 50 mL
- agitateur en verre
- ampoule à décanter plus support
- bécher de 50 mL
- sulfate de magnésium passé à l'étuve
- entonnoir muni de laine de verre plus support pour filtration
- entonnoir

Manipulation :

- Introduire la totalité des écorces fournies dans le ballon avec 150 mL d'eau distillée.
- Réaliser le montage :
=> Faire vérifier le montage par le professeur avant de continuer la manipulation
- => Question 1 : Dessiner et annoter le schéma de distillation**
- Réaliser la distillation pendant 1 h environ à partir du moment où le mélange commence à bouillir.
=> Question 2 : comment évolue la température jusqu'à la fin de la distillation ?

<p>On peut mettre à profit le temps de la distillation pour commencer une autre partie du TP</p>

- Arrêter la distillation après avoir recueilli environ 100 mL de distillat : celui-ci se compose de deux phases : une phase aqueuse et une phase organique essentiellement constituée de limonène
=> Question 3 : où se trouve la phase organique ? Justifier.

- Afin d'extraire le limonène, transvaser le distillat dans une ampoule à décanter et ajouter environ 10 mL de dichlorométhane (penser à rincer l'éprouvette) .Le limonène est très soluble dans le dichlorométhane .
- Boucher l'ampoule à décanter, la retourner et l'agiter en évitant que le bouchon ne parte ; de temps à autres, procéder à un dégazage en ouvrant le robinet, ampoule toujours retournée (attention aux projections !)
- Poser l'ampoule sur son support enlever le bouchon et laisser décanter

=> Question 4 : qu'observe-t-on ? Où se trouve le limonène : dans la phase du dessus ou du dessous ? Justifier.

=> Faire vérifier la réponse par le professeur avant de continuer la manipulation

- Recueillir la phase organique dans un petit bécher
- Recommencer l'extraction en rajoutant 5 mL de dichlorométhane dans l'ampoule. Recueillir la phase organique dans le même bécher.
- Y ajouter une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre et laisser agir quelques minutes.

=> Question 5 : à quoi sert le produit anhydre ?

- Filtrer la solution sur laine de verre .Presser éventuellement la laine de verre.
- Evaporer lentement et en agitant le bécher le dichlorométhane avec un sèche -cheveux. On obtient l'extrait B.

Deuxième Partie :

Dosage d'une solution de limonène par le brome :

Matériel :

- burette de 25 mL
- solution mélange de bromure de potassium KBr à 0,03 mol/L et bromate de potassium KBrO_3 à 0,00500 mol/L
- alcool
- acide chlorhydrique assez concentré (solution commerciale diluée au tiers)
- indicateur coloré : hélianthine
- solution de limonène dans l'alcool de concentration inconnue C_L
- agitateur magnétique
- pipette jaugée de 10 mL
- éprouvette de 25 mL
- erlen de 250 mL

Principe du dosage :

En milieu acide l'ion bromure et l'ion bromate réagissent ensemble pour former du dibrome. Celui-ci peut alors s'additionner sur les doubles liaisons du limonène.

Lorsque toutes les doubles liaisons du limonène ont réagi, le dibrome réagit avec l'indicateur coloré qui vire du rose à l'incolore indiquant l'équivalence du dosage du limonène.

Manipulation :

- prélever 10 mL de la solution de limonène dans l'alcool fournie (L)
- ajouter 20 mL d'alcool absolu
- ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique au tiers
- ajouter quatre gouttes d'hélianthine
- doser par la solution de bromate et bromure jusqu'au début du virage du rose à l'incolore.

=> Faire vérifier la chute de burette à l'équivalence par le professeur

Troisième Partie :

Identification du limonène par chromatographie sur couche mince :

Matériel :

- limonène pur :A
- une plaque d'aluminium recouvert de silice avec indicateur de fluorescence
- une lampe à UV
- une cuve de chromatographie contenant un mélange de toluène et de dichlorométhane dans des proportions de 60 pour 40 respectivement .
- des capillaires pour dépôts sur plaque de chromatographie
- deux compte-gouttes

Manipulation :

- sur la plaque de silice, tracer un trait léger à 1,5 cm du bord le plus étroit de la plaque avec un crayon à papier
- sur ce trait effectuer à l'aide des capillaires fournis deux dépôts : un de A et l'autre de B qu'on identifiera clairement.

Technique pour déposer les produits : plonger le capillaire dans le liquide. Appliquer le capillaire un court instant sur la plaque de façon à ce que la tache n'excède pas 2 mm de diamètre. On effectue une seconde application au même endroit pour avoir plus de produit déposé.

- introduire délicatement la plaque dans la cuve à chromatographie et surveiller la montée du liquide le long de la plaque
- lorsque le liquide arrive à environ 1 cm du bord supérieur, retirer délicatement la plaque et la sécher au sèche-cheveux.
- Observer la plaque sous la lampe UV .Entourer au crayon les taches observées.

=> **Faire vérifier l'observation sous UV par le professeur**

=> **Question 6 : a-t-on mis en évidence la présence de limonène dans l'extrait B ? Commenter l'aspect de la plaque et comparer les produits A et B. Expliquer.**

⇒ **Exploitation du résultat du dosage :**

1. **Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation redox relative au couple Br_2/Br^- .**
2. **Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation redox relative au couple $\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2$.**
3. **Ecrire l'équation bilan de 1 et 2.**
4. **Quel est le réactif limitant de cette réaction dans les conditions opératoires données ? Justifier.**
5. **Ecrire les relations entre les quantités de matières du réactif limitant et du dibrome.**
6. **Ecrire l'équation de réaction d'addition du dibrome sur les doubles liaisons du limonène.**
7. **Ecrire la relation entre les quantités de matière de limonène et de dibrome à l'équivalence.**
8. **En déduire la relation donnant la concentration en limonène C_L en fonction du volume prélevé V_L , de la concentration de la solution titrante C , du volume équivalent V_E .**
9. **Application numérique : $V_E =$ mL
Calculer C_L .**