

PCSI CHIMIE

FICHES METHODES TP

Recueil de méthodes pour réviser aux concours



P. Ganivet

Table des matières

<i>Fiche 0</i>	<i>Sécurité</i>	<i>3</i>
<i>Fiche 1</i>	<i>Conductimétrie</i>	<i>11</i>
<i>Fiche 2</i>	<i>Spectrophotométrie</i>	<i>15</i>
<i>Fiche 3</i>	<i>Utilisation du Handbook</i>	<i>19</i>
<i>Fiche 4</i>	<i>Extraction, séchage</i>	<i>21</i>
<i>Fiche 5</i>	<i>Filtration et essorage</i>	<i>25</i>
<i>Fiche 6</i>	<i>Montage à reflux</i>	<i>28</i>
<i>Fiche 7</i>	<i>Evaporateur rotatif</i>	<i>29</i>
<i>Fiche 8</i>	<i>Point de fusion</i>	<i>30</i>
<i>Fiche 9</i>	<i>CCM</i>	<i>31</i>
<i>Fiche 10</i>	<i>Réfractomètre</i>	<i>35</i>
<i>Fiche 11</i>	<i>Recristallisation</i>	<i>37</i>
<i>Fiche 12</i>	<i>Potentiométrie</i>	<i>39</i>
<i>Fiche 13</i>	<i>pH-métrie</i>	<i>42</i>
<i>Fiche 14</i>	<i>Indicateurs colorés</i>	<i>44</i>
<i>Fiche 15</i>	<i>Titrages</i>	<i>48</i>
<i>Fiche 16</i>	<i>Polarimétrie</i>	<i>52</i>
<i>Fiche 17</i>	<i>Verrerie de laboratoire</i>	<i>55</i>
<i>Fiche 18</i>	<i>Rendement en chimie organique</i>	<i>60</i>

Sécurité au laboratoire de Chimie - Règles à suivre

Les règles de sécurité à respecter au laboratoire relèvent du bon sens et sont donc très simples : elles concernent tant le comportement de chacun que l'organisation générale de la salle de TP et des paillasses.

De plus, plusieurs groupes sont amenés à utiliser successivement la salle, le matériel et les flacons contenant les solutions : il est donc impératif que vous laissiez à votre sortie une salle de TP en parfait état.

Avant de commencer toute manipulation

- Porter une blouse fermée (de préférence en coton, car non inflammable) et des lunettes de protection **EN PERMANENCE**. Les lentilles de contact ne protègent pas des projections (risque d'adsorption sur les lentilles de vapeurs irritantes qui se dissoudraient dans le liquide lacrymal) : il faut tout de même porter des lunettes !
- Attacher les cheveux longs
- Préférer les pantalons longs aux jupes. Retirer bagues et bracelets
- Le port de gants souples est obligatoire pour la manipulation de produits caustiques. En revanche, les gants doivent être **IMPERATIVEMENT** enlevés pour manipuler à proximité d'une source de chaleur. Il est aussi **INUTILE** de les garder en permanence par exemple pour écrire au tableau, toucher les robinets, les poignées de porte...car on risque de tout contaminer.
- Placer les sacs et cartables sous les paillasses de manière à faciliter la circulation. (Évite les chutes)



Utilisation du matériel et gestion de l'espace

- Dans une salle de manipulation, l'ORDRE doit régner en MAITRE : libre circulation (pas de sac au milieu des allées), paillasse organisée et verrerie bien disposée :
 - Eprouvettes, flacons : hors de la zone de balayage des avant-bras et loin du bord
 - Pipettes rangées
- Les burettes ne devront jamais quitter les potences, même pour être rincées.
- La verrerie sale sera **rincée à l'eau** et déposée avec précautions dans l'évier ou dans les bacs prévus à cet effet.

- Les produits à utiliser sont déposés en début de TP sur la paillasse centrale et devront y rester. Cette dernière doit être propre et rangée tout au long du TP.
- Les flacons ne doivent jamais rester ouverts.
- Ne pas laisser les pipettes sales, les béchers sur cette paillasse.
- Comment éviter la contamination des solutions ?

-Ne jamais prélever une solution à la pipette directement dans les flacons.

-Verser approximativement la quantité nécessaire de solution dans un verre à pied sur lequel on indiquera grâce à un feutre, la nature du produit qu'il contient. (Il n'y aura qu'un seul verre à pied pour chaque produit et pour tous les groupes. Il est donc impératif d'en connaître le contenu.) Prélever le produit qui sera directement versé dans le bêcher ou erlenmeyer dans lequel se fera la réaction ou le dosage.

-Ne pas se déplacer dans la salle de TP avec une pipette pleine car du produit pourrait s'en écouler et se répandre (risques de taches, brûlures).

Manipulation des produits chimiques

- L'ingestion est la voie la plus directe d'intoxication donc :

-Ne jamais goûter un produit chimique

-Ne jamais consommer ou conserver d'aliments dans le laboratoire

-Ne jamais prélever un produit à la pipette en aspirant avec la bouche : utiliser une poire propipette.



- Les gaz peuvent aussi s'avérer très toxiques :

-Travailler sous hotte lors de l'utilisation de solvants et produits volatils. Travailler dans une pièce bien aérée

-Conduire les expériences délicates sous une hotte bien ventilée

-Ne jamais tenter de reconnaître un produit à son odeur

Si vous recevez des projections d'un produit chimique, il faut immédiatement ôter le vêtement éventuellement souillé et rincer durant au moins un quart d'heure à l'eau les parties du corps touchées. Pendant ce temps, le camarade le plus proche doit au plus vite prévenir le professeur de l'incident.

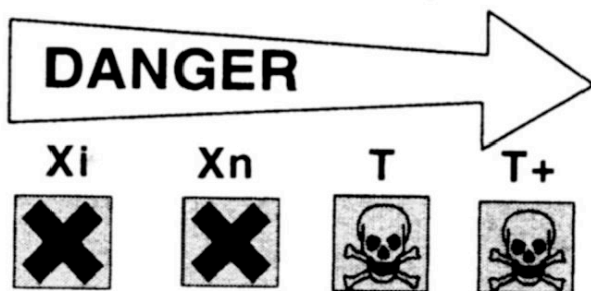
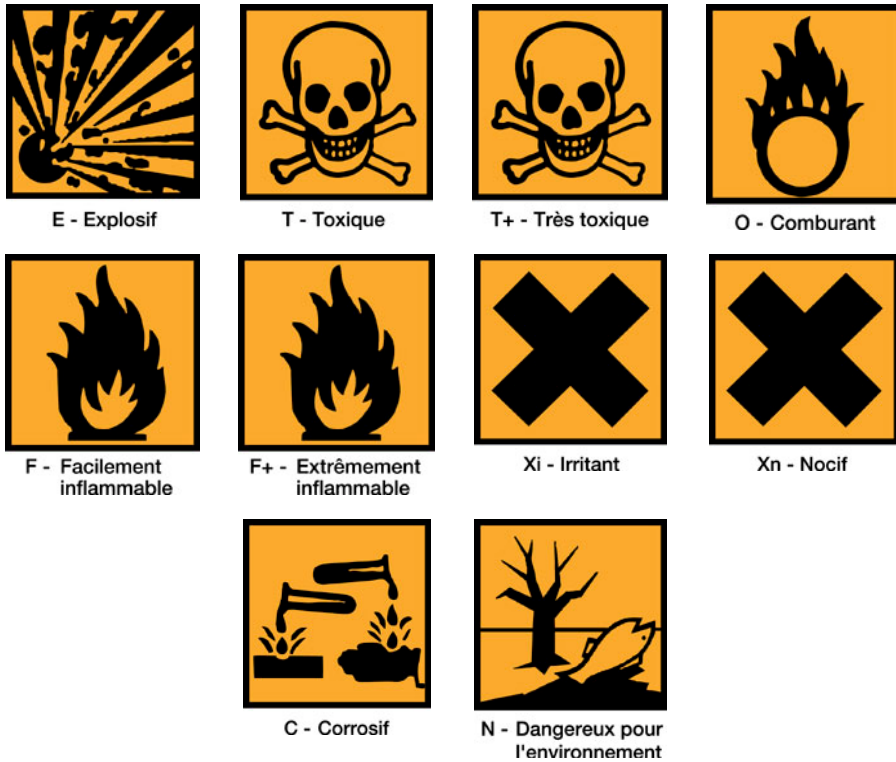
De nombreux produits chimiques présentent une certaine toxicité. Il est donc nécessaire de le signaler sur leur étiquette : des pictogrammes indiquent les risques encourus et les précautions à prendre.

Lecture d'une étiquette de produit chimique











Sur ces étiquettes figurent de très précieux *renseignements qu'il faut absolument consulter* avant toute manipulation, de manière à utiliser correctement le produit en toute sécurité.

❑ Pictogramme de risques ...l'ancienne collection (sera abrogée définitivement le 1^{er} Juin 2015) :



□ **Pictogramme de risques** ... la nouvelle collection, en vigueur depuis le 20 Janvier 2009 :

	Ces 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...
	Ces produits peuvent s'enflammer suivant le cas : <ul style="list-style-type: none"> • au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique... ; • sous l'effet de la chaleur, de frottements... ; • au contact de l'air ; • au contact de l'eau, s'ils dégagent des gaz inflammables (certains gaz s'enflamment spontanément, d'autres au contact d'une source d'énergie - flamme, étincelle...).
	Ces produits peuvent provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion s'ils sont en présence de produits inflammables. On les appelle des produits comburants.
	Ces produits sont des gaz sous pression contenus dans un récipient. Certains peuvent exploser sous l'effet de la chaleur : il s'agit des gaz comprimés, des gaz liquéfiés et des gaz dissous. Les gaz liquéfiés peuvent, quant à eux, être responsables de brûlures ou de blessures liées au froid appelées brûlures et blessures cryogéniques.
	Ces produits sont corrosifs, suivant les cas : <ul style="list-style-type: none"> • ils attaquent ou détruisent les métaux ; • ils peuvent ronger la peau et/ou les yeux en cas de contact ou de projection.
	Ces produits entrent dans une ou plusieurs de ces catégories : <ul style="list-style-type: none"> • produits concérogènes : ils peuvent provoquer le cancer ; • produits mutagènes : ils peuvent modifier l'ADN des cellules et peuvent alors entraîner des dommages sur la personne exposée ou sur sa descendance (enfants, petits-enfants...) ; • produits toxiques pour la reproduction : ils peuvent avoir des effets néfastes sur la fonction sexuelle, diminuer la fertilité ou provoquer la mort du fœtus ou des malformations chez l'enfant à naître ; • produits qui peuvent modifier le fonctionnement de certains organes comme le foie, le système nerveux... Selon les produits, ces effets toxiques apparaissent si l'on a été exposé une seule fois ou bien à plusieurs reprises ; • produits qui peuvent entraîner de graves effets sur les poumons et qui peuvent être mortels s'ils pénètrent dans les voies respiratoires (après être passés par la bouche ou le nez ou bien lorsqu'on les vomit) ; • produits qui peuvent provoquer des allergies respiratoires (asthme, par exemple).
	Ces produits empoisonnent rapidement, même à faible dose. Ils 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.
	Ces produits chimiques ont un ou plusieurs effets suivants : <ul style="list-style-type: none"> • ils empoisonnent à forte dose ; • ils sont irritants pour les yeux, la gorge, le nez ou la peau ; • ils peuvent provoquer des allergies cutanées (eczémas) ; • ils peuvent provoquer une somnolence ou des vertiges.
	Ces produits provoquent des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...).

☐ Phrases de risque et phrases de sécurité :

Outre le pictogramme de risque dont la signification est donnée dans le tableau précédent, des renseignements plus précis sont fournis.

- **La phrase de risque** symbolisée par **R** : indique la nature des risques particuliers encourus.
- **La phrase de sécurité** symbolisée par **S**, située en dessous de la phrase de risque, indique les conseils de sécurité et de prudence lors de la manipulation du produit.

PHRASES DE RISQUES

R1	Explosif à l'état sec	R33	Danger d'effets cumulatifs
R2	Risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.	R34	Provoque des brûlures
R3	Grand risque d'explosion par le choc, la friction, le feu ou d'autres sources d'ignition.	R35	Provoque de graves brûlures
R4	Forme des composés métalliques très sensibles.	R36	Irritant pour les yeux
R5	Danger d'explosion sous l'action de la chaleur.	R37	Irritant pour les voies respiratoires
R6	Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.	R38	Irritant pour la peau
R7	Peut provoquer un incendie.	R39	Danger d'effets irréversibles très graves
R8	Favorise l'inflammation des matières combustibles.	R40	Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes (modification 28ème ATP)
R9	Peut exploser en mélange avec des matières combustibles.	R41	Risque de lésions oculaires graves
R10	Inflammable	R42	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation
R11	Facilement inflammable	R43	Peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
R12	Extrêmement inflammable	R44	Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée
R13	Gaz liquéfié extrêmement inflammable	R45	Peut causer le cancer
R14	Réagit violemment au contact de l'eau	R46	Peut causer des altérations génétiques héréditaires
R15	Au contact de l'eau dégage des gaz extrêmement inflammables	R47	Peut causer des malformations congénitales
R16	Peut exploser en mélange avec des substances comburantes	R48	Risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée
R17	Spontanément inflammable à l'air	R49	Peut causer le cancer par inhalation
R18	Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur/air inflammable/explosif	R50	Très toxique pour les organismes aquatiques
R19	Peut former des peroxydes explosifs	R51	Toxique pour les organismes aquatiques
R20	Nocif par inhalation	R52	Nocif pour les organismes aquatiques
R21	Nocif par contact avec la peau	R53	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique
R22	Nocif en cas d'ingestion	R54	Toxique pour la flore
R23	Toxique par inhalation	R55	Toxique pour la faune
R24	Toxique par contact avec la peau	R56	Toxique pour les organismes du sol
R25	Toxique en cas d'ingestion	R57	Toxique pour les abeilles
R26	Très toxique par inhalation	R58	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement
R27	Très toxique par contact avec la peau	R59	Dangereux pour la couche d'ozone
R28	Très toxique en cas d'ingestion	R60	Peut altérer la fertilité
R29	Au contact de l'eau dégage des gaz toxiques	R61	Risques pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R30	Peut devenir facilement inflammable pendant l'utilisation	R62	Risque possible d'altération de la fertilité
R31	Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique	R63	Risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant
R32	Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique	R64	Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel

		R65	Nocif, peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
		R66	L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau
		R67	L'inhalation de vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges.
		R68	Possibilité d'effets irréversibles (modification 28ème ATP)

COMBINAISON DES PHRASES R

R14/15	Réagit violemment au contact de l'eau en dégageant des gaz extrêmement inflammables	R39/24	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau
R15/29	Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques et extrêmement inflammable	R39/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par inhalation
R20/21	Nocif par inhalation et par contact avec la peau	R39/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion
R20/22	Nocif par inhalation et par ingestion	R39/26	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation
R20/21/22	Nocif par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	R39/26/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau
R21/22	Nocif par contact avec la peau et par ingestion	R39/26/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R23/24	Toxique par inhalation et par contact avec la peau	R39/26/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion
R23/24/25	Toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	R39/27	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau
R23/25	Toxique par inhalation et par contact avec la peau	R39/27/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion
R24/25	Toxique par contact avec la peau et par ingestion	R39/28	Très toxique : danger d'effets irréversibles très graves par ingestion
R26/27	Très toxique par inhalation et par contact avec la peau	R40/20	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par inhalation
R26/27/28	Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	R40/20/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau
R26/28	Très toxique par inhalation et par ingestion	R40/20/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R27/28	Très toxique par contact avec la peau et par ingestion	R40/20/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion
R36/37	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires	R40/21	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau
R36/37/38	Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau	R40/21/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par contact avec la peau et par ingestion
R36/38	Irritant pour les yeux et la peau	R40/22	Nocif : possibilité d'effets irréversibles très graves par ingestion
R37/38	Irritant pour les voies respiratoires et la peau	R42/43	Peut entraîner une sensibilisation par inhalation et par contact avec la peau
R39/23	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation	R48/20	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation
R39/23/24	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par contact avec la peau	R48/20/21	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par contact avec la peau
R39/23/24/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion	R4/20/21/22	Nocif : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion
R39/23/25	Toxique : danger d'effets irréversibles très graves par inhalation et par ingestion		

COMBINAISON DES PHRASES S

S1/2	Conserver sous clé et hors de portée des enfants	S20/21	Ne pas manger, ne pas boire et ne pas fumer pendant l'utilisation
S3/7	Conserver le récipient bien fermé dans un endroit frais	S24/25	Eviter le contact avec la peau et les yeux
S3/9/14	Conserver dans un endroit frais et bien ventilé à l'écart des ... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant)	S29/56	Ne pas jeter les résidus à l'égout, éliminer ce produit et son récipient dans un centre de collecte des déchets dangereux ou spéciaux
S3/9/14/49	Conserver uniquement le récipient d'origine dans un endroit frais et bien ventilé à l'écart des ... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant)	S36/37	Porter un vêtement de protection et des gants appropriés
S3/9/49	Conserver uniquement le récipient d'origine dans un endroit frais et bien ventilé	S36/37/39	Porter un vêtement de protection, des gants appropriés et un appareil de protection des yeux / du visage
S3/14	Conserver dans un endroit frais à l'écart des ... (matières incompatibles à indiquer par le fabricant)	S36/39	Porter un vêtement de protection approprié et un appareil de protection des yeux / du visage
S7/8	Conserver le récipient bien fermé et à l'abri de l'humidité	S37/39	Porter des gants appropriés et un appareil de protection des yeux / du visage
S7/9	Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé	S47/49	Conserver uniquement dans le récipient d'origine à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant)
S7/47	Conserver le récipient bien fermé et à une température ne dépassant pas ... °C (à préciser par le fabricant)		

Le **code CAS (Chemical Abstract Service)** identifie le produit.

Le **point d'éclair** est la température minimale à laquelle il faut porter un liquide pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme dans des conditions normalisées. Cette valeur (déterminée grâce à des appareils et méthodes de mesures normalisés), est utilisée pour classer les liquides en fonction de leur risque d'inflammabilité. La réglementation définit les produits dont le point d'éclair est inférieur à 0°C et le point d'ébullition inférieur à 35°C comme « extrêmement inflammables », les produits dont le point d'éclair est inférieur à 21°C sont étiquetés « facilement inflammables » et ceux dont le point d'éclair va de 21°C à 55°C comme produits « inflammables ».

D'autres renseignements tels que densité, masse molaire, point d'ébullition, sont indiqués sur cette étiquette.

💣 En TP de Chimie, je ne dois pas :

- remplir le ballon de pierre ponce pour faire une distillation ;
- agiter le contenu de mon bécher avec mon doigt ;
- confondre un solide à dissoudre avec de la pierre ponce ;
- chercher de la « glace anhydre » ;
- confondre l'acide sulfurique à 0.01 mol.L^{-1} avec l'acide sulfurique concentré ;
- courir dans la salle de TP, surtout si je porte un bécher d'acide ;
- toucher le banc Köfler avec le menton ;
- vérifier la température du banc Köfler avec mon doigt ;
- souffler dans un entonnoir pour faire descendre plus vite un solide en poudre ;
- remplir l'entonnoir de coton pour faire une filtration ;
- remplir en une seule fois une ampoule de coulée de 100 mL avec 150 mL de solution ;
- mettre l'indicateur coloré dans la burette ;
- confondre les pissettes d'eau distillée et d'acétone ;
- oublier de soustraire la masse du bécher dans un calcul de rendement ;
- agiter l'ampoule à décanter sans le bouchon ;
- dégazer l'ampoule à décanter avec le robinet dirigé vers le sol ;
- remplir l'ampoule à décanter en laissant le robinet ouvert ;
- utiliser l'ampoule à décanter pour filtrer un solide ;
- chauffer de l'eau dans le cristalliseur en verre sur la plaque chauffante ;
- ouvrir le robinet d'eau à fond dans un réfrigérant ;
- utiliser le bidon de 5 L pour remplir ma burette ;
- se servir des lunettes de protection comme serre-tête ;
- faire un chauffage à reflux avec un ballon tricol en laissant l'un des cols ouvert ;
- nettoyer consciencieusement (ça existe...) à l'eau le ballon dans lequel on va faire la distillation juste après avoir séché le produit ;
- attendre que la distillation commence en laissant le chauffe-ballon débranché ;
- confondre le papier pour chromatographie avec le carton d'emballage ;
- oublier d'enlever le capuchon de l'électrode pH pour faire un dosage ;
- m'apercevoir à la fin du dosage que je n'ai pas allumé le pH-mètre ;
- ...

*Toute ressemblance avec des élèves existants ou ayant existé
n'est ni fortuite ni involontaire !!*

Conductimétrie

1. PRESENTATION DU CONDUCTIMETRE ET DE LA CELLULE CONDUCTIMETRIQUE

1.1. Solution électrolytique

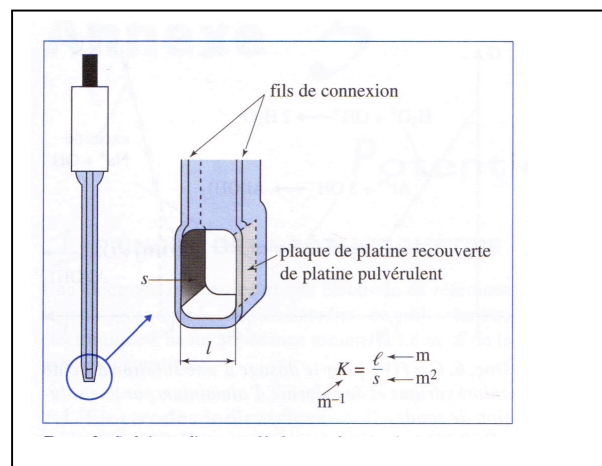
Une **solution électrolytique** est une solution permettant le passage du courant : les porteurs de charges sont les ions (anions ou cations) présents dans le milieu.

La conductivité électrique est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel.

1.2. Description de l'appareil

L'étude expérimentale se fait à l'aide :

- ❑ d'un **conductimètre** : c'est un ohmètre modifié qui détermine la résistance R du volume de solution contenu entre deux plaques.
- ❑ d'une **cellule conductimétrique** constituée de deux plaques de platine platiné¹ parallèles. On note S la surface des deux plaques en regard et l la distance qui les sépare.



1.3. Grandeur mesurée

La colonne d'électrolyte (volume de solution) contenue entre les plaques de la cellule conductimétrique se comporte comme un **conducteur ohmique** :

- ❑ de résistance R (unité S.I. : ohm, symbole Ω)
- ❑ de **conductance** $G = \frac{1}{R}$ (unité S.I. : Siemens, symbole S) ; $1 S = 1 \Omega^{-1}$

La conductance G mesurée par le conductimètre dépend à la fois :

- ❑ des concentrations des ions en solution et de la température ;
- ❑ de la structure de la cellule conductimétrique (en particulier des grandeurs S et l)

¹ Platine recouvert de noir de platine finement divisé.

2. RELATION ENTRE CONDUCTANCE ET CONDUCTIVITÉ

2.1. Conductivité

Lorsqu'on cherche à déterminer une grandeur expérimentale, on cherche à ce qu'elle soit indépendante de l'appareil utilisé pour la mesure². On exprime à cet effet la conductance sous la forme d'un produit de deux termes :

$$G = \frac{\sigma}{k_{cell}}$$

- où $k_{cell} = \frac{\ell}{S}$, appelée **constante de cellule** et homogène à l'inverse d'une longueur (unité S.I. : m^{-1}), ne dépend que de la structure de la cellule conductimétrique ;
- où σ , appelée conductivité (unité S.I. : $S.m^{-1}$ ou $\Omega^{-1}.m^{-1}$), ne dépend que de la composition de l'électrolyte et de la température.

2.2. Étalonnage

Pour mesurer une conductivité, on réalise un **étalonnage** avec une solution électrolytique de conductivité σ_{et} connue à la température de l'expérience³.

Lors de l'étalonnage, l'appareil mesure la conductance G_{et} tandis qu'on lui indique la valeur de σ_{et} : grâce à la relation $\sigma_{et} = k_{cell}.G_{et}$, il calcule la valeur de la constante de cellule k_{cell} et peut désormais mesurer directement la conductivité de toute solution électrolytique.



Faut-il toujours étalonner le conductimètre ??

L'étalonnage de l'appareil n'a de sens que si on cherche à déterminer la valeur de la conductivité de la solution étudiée (pour en déduire la concentration des ions présents dans la solution par exemple). Si l'on cherche seulement à mettre en évidence une **EVOLUTION** de la conductivité, il n'est pas nécessaire d'étalonner l'appareil (par exemple lors d'un suivi cinétique ou d'un dosage conductimétrique).

3. RELATION ENTRE CONDUCTIVITÉ ET CONCENTRATIONS

Le passage du courant dans la portion d'électrolyte est dû à la présence des **porteurs de charges (les ions en solution)** qui migrent sous l'effet d'une tension alternative imposée entre les deux plaques de platine. La conductivité dépend donc à la fois de la nature et de la concentration de ces ions en solution :

² Aux incertitudes de mesure près, inhérentes à toute science expérimentale.

³ On utilise en général une solution de chlorure de potassium ($K_{(aq)}^+$, $Cl_{(aq)}^-$) de concentration $C = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en soluté.

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$$

- où λ_i est appelée conductivité ionique molaire de l'ion X_i (unité S.I. : $S.m^2.mol^{-1}$)⁴ ;
- où $[X_i]$ est la concentration molaire de l'ion X_i (unité S.I. : $mol.m^{-3}$).

La conductivité ionique molaire λ_i rend compte de la capacité qu'a l'ion i à se déplacer lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. Cette grandeur dépend de la température et du solvant mais aussi de la concentration de l'espèce i , ce qui rend délicate l'exploitation des résultats.

Cependant, en solution diluée, la conductivité molaire ionique est généralement considérée comme peu différente de sa valeur extrapolée à dilution infinie.

On note ainsi λ_i° la **conductivité molaire ionique à dilution infinie** de l'ion i :

$$\lambda_i^\circ = \lim_{C_i \rightarrow 0} \lambda_i \quad \text{d'où :}$$

$$\sigma \approx \sum_i \lambda_i^\circ \cdot [X_i]$$

Ion	$H_3O^+_{(aq)}$	$Na^+_{(aq)}$	$NH_4^+_{(aq)}$	$Ag^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$Cl^-_{(aq)}$	$NO_3^-_{(aq)}$	$SO_4^{2-}_{(aq)}$
$\lambda_i^\circ (25^\circ C)$	35,0	5,0	7,3	6,2	19,8	7,6	7,1	16,0



Les ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ présentent une forte conductivité ionique molaire par rapport aux autres ions : ils sont dits plus mobiles.



Attention : Pour les ions poly-chargés, la littérature fournit souvent les **conductivités molaires ioniques à dilution infinie par mole de charge**.

Les conductivités molaires ioniques sont données pour une unité de charge : il faut donc les multiplier par la valeur absolue de la charge pour retrouver la valeur de la conductivité molaire ionique de l'ion.

Par exemple, pour les ions sulfate, on a : $\lambda_{SO_4^{2-}}^\circ = 2 * \lambda_{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^\circ$

Applications :

On constate que la conductimétrie permet de remonter à une information sur la concentration des ions en solution. On peut donc envisager d'utiliser cette technique :

- Pour réaliser des **dosages de solutions électrolytiques**.
- Pour réaliser des **suisvis cinétiques** dans le cas où le système étudié est soumis à une **réaction chimique formant ou consommant des ions**.

⁴ On négligera la variation de la conductivité ionique molaire □ avec la concentration $[X_i]$. Moyennant cette approximation, □ ne varie de façon sensible qu'avec la température.

4. APPROCHE EXPERIMENTALE

PRECAUTIONS OPERATOIRES

La cellule conductimétrique est **fragile** et doit être **MANIPULEE AVEC PRECAUTION** ; en particulier,

- elle doit être **MAINTENUE AU NIVEAU DE SON EXTREMITÉ SUPÉRIEURE en bakélite** pendant toute la manipulation.
- elle doit toujours être **IMMERGÉE**.
- elle ne doit jamais toucher le fond du récipient.
- Par ailleurs, pour ne pas perturber la mesure, il ne doit **PAS** y avoir **D'AGITATION**.⁵

MANIPULATION

- Fixer la cellule conductimétrique sur un support au moyen d'une pince et d'une noix.
- Rincer aussitôt la cellule, puis la plonger dans la solution étalon (solution électrolytique de concentration connue).
- Raccorder la cellule au conductimètre, puis allumer l'appareil.
- Réaliser l'étalonnage **SI NECESSAIRE** : pour cela, rechercher dans les tables la valeur de la conductivité de la solution étalon à la température à laquelle la mesure est réalisée.⁶
- Sortir la cellule conductimétrique de la solution, la rincer, puis la plonger dans la solution de conductivité inconnue.
- Lire la valeur affichée par le conductimètre.
- Eteindre le conductimètre, rincer la cellule, la retirer de son support et l'immerger dans de l'eau distillée.

⁵ L'agitation entraîne un mouvement de convection des ions qui s'ajoute au mouvement de migration induit par la tension entre les deux plaques de platine et qui modifie leur mobilité.

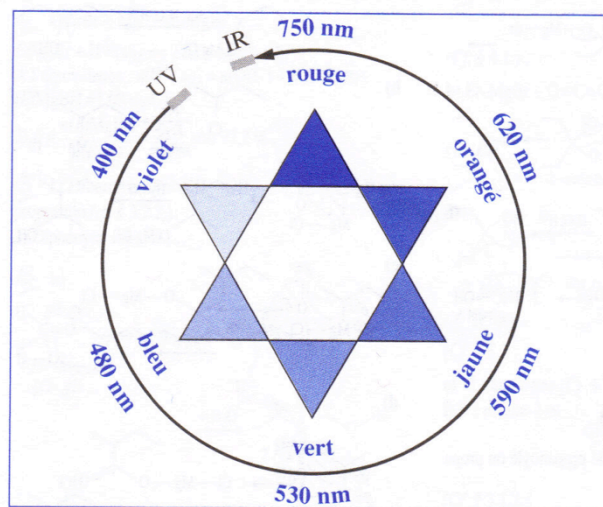
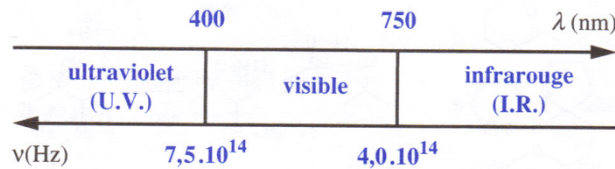
⁶ La conductivité d'une solution ionique dépend de la température : pour réaliser des mesures précises, on thermostatise le milieu réactionnel à l'aide d'un bain-marie.

Spectrophotométrie

1. INTERACTION LUMIERE-MATIERE

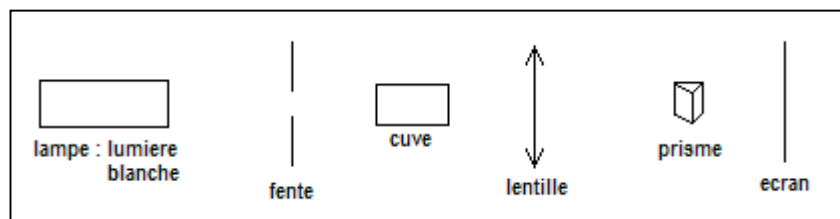
La **spectrophotométrie** est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbée.

Une substance colorée absorbe dans le domaine du visible du spectre des radiations magnétiques ($380-400 \text{ nm} < \lambda < 750-800 \text{ nm}$). Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée.



2. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE

2.1. Montage expérimental



2.2. Observations

- En l'absence de cuve** : on observe sur l'écran le spectre de la lumière blanche, le prisme étant un système dispersif.
- En présence d'une cuve contenant du permanganate de potassium** : on obtient le spectre d'absorption de ce constituant. Seules les radiations dont les longueurs d'onde sont situées dans le domaine du rouge, du bleu et du violet semblent transmises.

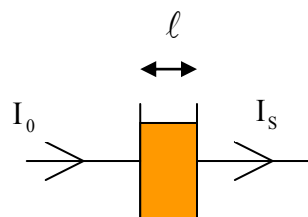
□ Une substance qui paraît colorée absorbe dans le domaine visible. Par exemple le permanganate de potassium paraît violet à l'œil parce qu'il absorbe les longueurs d'onde caractéristiques de la couleur jaune alors qu'il transmet le rouge et le bleu.

3. LOI DE BEER-LAMBERT

3.1. Enoncé

Soit un faisceau parallèle de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ , traversant un échantillon transparent et homogène, contenu dans une cuve d'épaisseur l . Soient I_0 et I les intensités respectivement avant et après traversée de l'échantillon.

- La **transmittance T** de la solution (pourcentage de lumière que transmet l'échantillon) est définie par



$$T = I_s / I_0 \quad (\text{généralement exprimée en \%})$$

La transmittance, grandeur sans dimension, est d'autant plus petite que la substance absorbe.

- L'**absorbance A** ou la **densité optique D** de l'échantillon est définie par le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance :

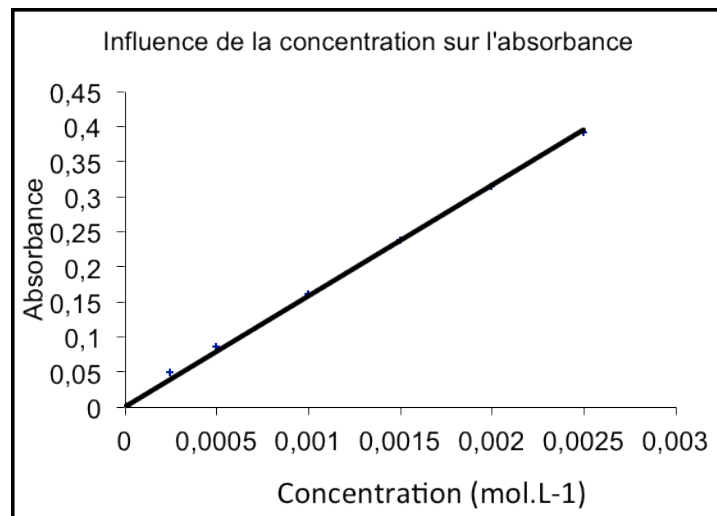
$$A = \log (1 / T) = \log (I_0 / I_s)$$

L'absorbance, grandeur sans dimension, est d'autant plus grande que la substance absorbe.

- Dans le cas d'un soluté de concentration C dans un solvant non absorbant optiquement, le **loi de Beer-Lambert** est vérifiée :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

- Avec :
- $\epsilon (\lambda)$: coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de la substance considérée. Il dépend de la nature de la substance, de la longueur d'onde λ de la lumière, de la nature du solvant et de la température.
 - l : épaisseur de la cuve, généralement exprimée en cm.
 - C : concentration molaire du soluté.



Attention : Il faut déduire l'unité de ϵ en fonction des autres unités !!! Si toutes les grandeurs sont exprimées dans le S.I., alors ϵ est en $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La loi de Beer-Lambert n'est rigoureusement vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière doit être monochromatique (puisque ϵ dépend de λ)
- L'absorbance mesurée doit être inférieure à 1,5 ; dans le cas contraire, on effectue une dilution.
- Les concentrations des solutés ne doivent pas être trop élevées : le faisceau lumineux ne doit pas être dévié par de petits agrégats.

3.2. Additivité des absorbances

Si une cuve d'épaisseur l contient une solution renfermant n substances colorées, chacune ayant une concentration C_i et un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_i(\lambda)$ aux longueurs d'onde et température considérées, on a :

- Chaque substance a une absorbance A_i : $A_i = \epsilon_i \cdot l \cdot C_i$
- L'absorbance totale de la solution est la somme des absorbances partielles :

$$A = \sum (\epsilon_i \cdot l \cdot C_i)$$

3.3. Précision des mesures

La sensibilité est définie par le rapport de la grandeur mesurée (ici A) sur la variation de la grandeur à déterminer (ici C) :

$$S = \frac{dA}{dC} \quad \text{soit, ici, } S = \epsilon_\lambda \cdot l$$

L'épaisseur de la cuve l est un facteur qui influe peu sur la sensibilité ; par contre, $\epsilon_i(\lambda)$ peut varier dans de grandes proportions. La sensibilité sera d'autant meilleure que le coefficient ϵ sera grand.

C'est pourquoi, **en pratique, on travaille à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption, de façon à ce qu'une toute petite variation de concentration entraîne une grande variation d'absorbance A.**

En conséquence, lors d'une manipulation de spectrophotométrie, la première chose à faire est de tracer le spectre d'absorption de l'échantillon étudié afin de déterminer λ_{\max} .

4. REALISATION D'UNE MESURE

Afin d'étudier l'absorption de la lumière par la substance colorée **seule**, il faut tenir compte de la lumière absorbée par la **cuve** et le **solvant**.

Pour réaliser une mesure il faut alors :



Choisir la longueur d'onde, en général celle correspondant à une absorbance maximale de la substance.



Remplir la cuve **avec le solvant** en veillant à ce que ses parois soient bien propres, la placer dans le spectrophotomètre et régler la transmittance sur 1,00 ou l'absorbance sur 0,00 ; c'est ce que l'on appelle faire le blanc ;



Vider la cuve, puis la rincer avec la solution étudiée et la remplir avec cette dernière, sécher ses parois, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.



La remise à zéro de l'absorbance, ou à 1 de la transmittance, avec le solvant et la cuve, doit être effectuée pour toute nouvelle longueur d'onde. Si l'on dispose de deux cuves rigoureusement identiques, l'une peut être réservée au solvant, l'autre à la solution.

Utilisation du Handbook

L'emploi du Handbook édité par CRC est au programme des TP. Il est en **ANGLAIS**.

Le plus souvent vous y cherchez :

- les caractéristiques physique d'un composé minéral ou organique ;
- une enthalpie de formation (Heat of...);
- un pK (Dissociation constants...);
- un potentiel standard (Oxydation potentials..);
- un Ks (solubility product).

Vous-y trouverez aussi la nomenclature des composés organiques et minéraux.

Il faut savoir que les données sont rangées par section (préfixe **A, B, ..** ou **1, 2 ..**). Il y a un index thématique à la fin de l'ouvrage.

9 fois sur 10 vous y chercherez des renseignements sur un composé organique. Il suffit d'ouvrir un handbook récent dans son premier tier pour trouver une des centaines de pages consacrées aux corps organiques : **Physical constants of organic compounds**. (Remarque : les produits minéraux sont décrits dans la section inorganics compounds et sont rangés par cation en langue anglaise (par exemple : argent = silver.....))

Les premières pages décrivent les abréviations utilisées. **Consultez-les**.

Les composés sont classés par ordre alphabétique du nom principal. Par exemple pour le 1,4-dinitrobenzène, il faut chercher à benzene 1,4 dinitro (lettre B, famille du benzène et dans cette famille lettre d pour dinitro).

Rappel : il n'y a pas d'autre accent que l'accent tonique en anglais.

Utilisation des noms "d'usage".

Pour le 1,4-diméthylbenzène, il faut chercher à Xylène (p-Xylene , p pour para) : lettre X et préfixe p. Ceci montre que les noms d'usage sont souvent employés à la place des noms systématiques. Cette tendance s'est accentuée avec la dernière édition du Handbook (ne plus chercher à ethanoïc acid mais à acetic acid....). Si vraiment vous ne trouvez pas le composé cherché sous son nom systématique, essayez de trouver le nom d'usage ou, en dernier ressort, utilisez l'index par formule qui se trouve à la fin de la section des composés organiques (**Formula index of organics compounds**).

Etudions deux lignes prises au "hasard".

N° Name, Synonyms, and Formula	Mol Wt	Color, crystalline form, specific rotation and λ max (log ϵ)	b p °C	mp °C	Density	n_D	Solubili ty	Ref
12072 Propionic acid or Propanoic acid <chem>CH3CH2COOH</chem>	74.08 signifie hors sujet ou inconnu	141, 41.6 ¹ 0	-20.8	0.9930 ² 0/4	1.3809 20	w, al, eth	B2 ⁴ , 695
12117 Propionic acid, 2,3-dibromo-3- phenyl (d) or d- Cinnamic acid dibromide <chem>C6H5CHBrCHBrCOOH</chem>	307.9 7	pr (chl) [α] ¹⁵ D + 45.8 (abs al)	182	al, eth	B9 ³ , 2404

La première colonne donne le nom et en tête, un numéro de référence qui permet de trouver la représentation topologique de la molécule ou d'une molécule voisine à la fin de la table (essayez).

La seconde donne la masse molaire en g/mol.

La troisième donne l'aspect des cristaux (pr : prisms), le solvant utilisé pour les obtenir (chl : chloroform), la couleur éventuelle, le pouvoir rotatoire spécifique pour le doublet du sodium (mesuré ici à 15 °C dans l'alcool absolu le produit étant dextrogyre)

La quatrième donne le point d'ébullition sous 760 mm de Hg (par défaut) et éventuellement sous une pression différente (10 mm de Hg ici).

La cinquième donne le point de fusion (un éventuel d signifie que le produit se décompose en fondant).

La sixième donne la densité mesurée ici à 20° par rapport à de l'eau à 4°C. Sachant qu'à 4 °C la masse volumique de l'eau est 1.000 g/mL, la densité donne la masse volumique en gramme par mL.

la septième donne l'indice de réfraction (mesuré ici à 20°C)

La huitième indique les solvants courants du composé (ici eau (w) , éthanol (al) et éther (eth))

La dernière donne la référence du composé dans les "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", ouvrages de référence sur les composés organiques publiés et augmentés depuis 1881. Ils sont en allemand. Pour nous, cela ne sert à rien.

Entraînez vous, utilisez le Handbook.

Extraction liquide-liquide

Séchage d'une phase organique

□ Extraction liquide-liquide

- Principe

Certaines espèces chimiques peuvent être extraites ou séparées d'un mélange à l'aide d'un solvant convenablement choisi. Cette opération s'appelle **l'extraction liquide/liquide**. Pour pouvoir réaliser une extraction, le solvant ajouté doit être **non miscible** au solvant contenant les espèces à séparer. Cela se traduit par l'apparition d'une nouvelle phase. Il suffit ensuite de séparer mécaniquement les deux phases, grâce à une ampoule à décanter.

L'extraction liquide-liquide repose sur la **différence d'affinité** d'un produit d'intérêt A entre deux phases liquides non miscibles de densité différente : une **phase aqueuse** et une **phase organique**.

La répartition du produit entre ces deux phases est décrite par un équilibre de partage :

$$A_{\text{aq}} = A_{\text{org}}$$

caractérisé par une constante thermodynamique : le coefficient de partage.

$$K = [A_{\text{org}}]_{\text{eq}} / [A_{\text{aq}}]_{\text{eq}}$$

- Vocabulaire

Extraction : l'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant dans un autre. Cette opération est réalisée par agitation dans une ampoule à décanter et est possible uniquement si les deux solvants sont très peu miscibles.

Décantation : procédé permettant la séparation de deux phases liquides non (ou très peu) miscibles de densités différentes : en générale, l'une des phases est aqueuse, l'autre organique. Leur séparation s'effectue sous l'action de la pesanteur, en les laissant reposer.

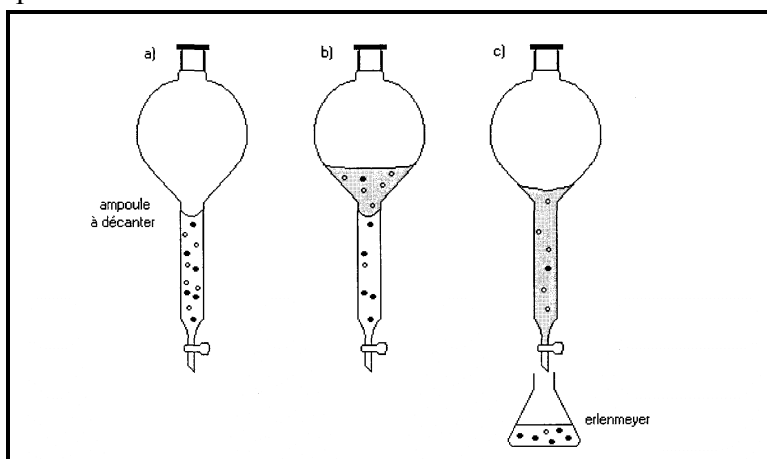
- Mise en œuvre pratique

Considérons une substance organique en solution dans l'eau (phase aqueuse S1). Pour extraire cette substance, il faut choisir un solvant S2, non miscible à l'eau et dans lequel cette substance organique est plus soluble.

Réalisation de l'extraction (de la substance organique de la phase aqueuse) :

- Disposer l'ampoule sur l'anneau, fermer le robinet
- Placer en dessous un récipient de rétention

- Introduire par le haut et grâce à un entonnoir à liquide la phase aqueuse S1 et le solvant d'extraction S2.
- Fermer par un bouchon rôdé graissé
- Tenir l'ampoule au niveau du robinet et au niveau du bouchon.
- Retourner une fois l'ampoule et robinet en l'air, ouvrir ce dernier pour éviter les phénomènes de surpression.
- Refermer, agiter, ouvrir le robinet....
- Replacer l'ampoule sur l'anneau et laisser reposer jusqu'à obtention d'une surface de séparation nette entre les deux phases Ouvrir le robinet et recueillir S1 dans un erlenmeyer puis S2 dans un second.
- Grâce à l'agitation, la substance organique est en partie passée dans le solvant S2 dans lequel elle est plus soluble. Il est possible d'extraire à nouveau le composé organique restant en partie dans S1.



Le processus d'extraction :

- La solution aqueuse (en blanc) contient un mélange de deux produits (représentés par des sphères noires et blanches)
- Le solvant d'extraction (zone grise) a été ajouté et agité vigoureusement avec la solution aqueuse. Le produit représenté par les sphères blanches a été extrait par le solvant organique.
- La phase aqueuse (ne contenant plus que le produit symbolisé par les sphères noires) plus dense est récupérée dans un erlenmeyer.

- **Remarques**



EST-IL PREFERABLE DE FAIRE UNE EXTRACTION OU N EXTRACTIONS ?

Le calcul montre qu'il vaut mieux procéder à N extractions successives avec une quantité V de solvant à chaque extraction plutôt qu'à une seule extraction avec un volume N*V de solvant (en général on effectue deux à trois extractions).

DIFFERENCE ENTRE EXTRACTION ET « LAVAGE » D'UNE PHASE ORGANIQUE ?

Lorsque le but est de récupérer A dans un solvant S, on dit que l'on fait une **extraction de A** initialement présent dans un solvant S' (cela suppose que A est bien plus soluble dans S que dans S').

Lorsque le but est d'éliminer A de S (impureté), on dit que l'on réalise un **lavage de la phase S** par un solvant S' pour éliminer A de S. Techniquement, on procède de la même façon que pour une extraction en veillant à la phase présente dans l'ampoule...

Ainsi, le lavage d'une phase organique nécessite :

- De réintroduire la phase organique dans l'ampoule à décanter
- De rajouter le solvant « de lavage » : en général l'eau ou une solution aqueuse contenant un sel inorganique (voire une solution acide ou basique).
- Procéder à la séparation des phases comme pour une extraction (voir ci-dessus).

Astuces

Comment identifier phase aqueuse et phase organique ?

Les deux phases sont souvent incolores. Pour les identifier, on peut introduire quelques gouttes d'eau pour voir à quelle phase elles s'ajoutent.

DIFFICULTES DE SEPARATION

Il peut arriver que la surface de séparation entre les deux phases ne soit pas nette ou qu'il se forme une **émulsion** (fines gouttelettes d'une phase suspendues dans l'autre phase).

Quelques solutions à essayer :

- faire pivoter l'ampoule autour de son axe au niveau de la partie inférieure.
- introduire une baguette de verre pour agiter
- ajouter du solvant organique ou de l'eau
- en ajoutant une solution saturée de chlorure de sodium pour augmenter la densité de la phase aqueuse (si celle-ci est dessous)
- attendre car une émulsion est thermodynamiquement instable.

ET APRES ????

- Séchage de la phase organique
- Evaporation du solvant...

☐ Séchage de la phase organique

- Principe

Eliminer toute trace d'eau présente en phase organique grâce à un sel inorganique anhydre.

Afin d'éliminer les traces d'eau restant dans la phase organique obtenue après extraction liquide/liquide, « on sèche » la phase organique en y ajoutant un **agent desséchant**. Il s'agit d'un solide ionique et se trouvant initialement anhydre. L'ajout à la phase organique contenant des traces d'eau entraîne l'hydratation de ce sel et la disparition progressive des molécules d'eau dans le solvant organique. Les principaux sels desséchants sont donnés ci-dessous.

nom	formule
Sulfate de magnésium anhydre	MgSO ₄
Sulfate de sodium anhydre	Na ₂ SO ₄
Sulfate de calcium anhydre	CaSO ₄

- Protocole expérimental

- Prélever une pointe de spatule de desséchant.
- Introduire le sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique. Les grains « gonflent » et restent collés entres eux et au fond du bécher lorsqu'on le secoue.
- Agiter, rajouter du sel si la totalité de celui-ci s'est hydraté. Pour voir si la phase organique est déshydratée, on ajoute du sel jusqu'à ce que les grains rajoutés ne collent plus.
- Procéder à une filtration sur filtre plissé. but : récupérer la phase organique



ET APRES ????

☐ On obtient une phase organique anhydre. On va éliminer le solvant de réaction et/ou d'extraction à l'aide d'un évaporateur rotatif

Filtration et essorage

- Principe

La filtration et l'essorage sont des techniques permettant de séparer une **phase solide** et une **phase liquide**.

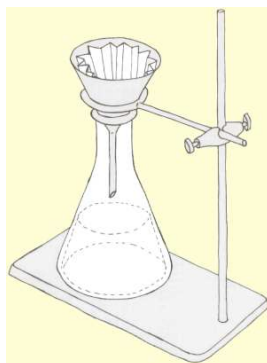
En effet, à l'issue d'une synthèse, le produit d'intérêt peut être sous forme d'un solide dispersé dans le solvant de réaction ; l'opération qui consiste à l'isoler est **l'essorage**.

Au contraire, le produit de la réaction peut être en solution tandis que les réactifs en excès, des produits secondaires ou des impuretés sont sous forme solide ; l'opération qui consiste à récupérer la phase liquide est la **filtration** et le liquide obtenu **filtrat**.

On récupère le solide sur le filtre. La filtration est facilitée en réalisant le vide dans la fiole de filtration.

- Principe de la technique

La filtration peut s'effectuer simplement par **gravité** en utilisant un entonnoir muni d'un **papier filtre plissé**.



Cette méthode est généralement lente et ne permet pas une séparation optimale du solide et du liquide. Pour pallier ces inconvénients, une filtration **sous vide** est souvent utilisée. L'aspiration du liquide est alors assuré par une **trompe à eau** ou par une **pompe**.

La filtration sous vide s'effectue souvent à l'aide d'un **entonnoir Büchner** sur lequel est disposé un papier filtre. Il s'agit d'un entonnoir en plastique ou en porcelaine dont le fond est troué à la manière d'un tamis.

Parfois, le solide est trop fin et risque de passer à travers le filtre. **Un entonnoir en verre fritté**, sur lequel est versé **directement** le mélange, peut alors être utilisé. Différentes porosité de verre fritté existent. Il convient alors de choisir celle adaptée à la taille des particules de solide à filtrer.



Entonnoir en verre fritté



Entonnoir Büchner, sans le papier filtre

- **Dispositif expérimental**

Filtration/essorage :



Mettre en place le montage : fixer **fermement**⁷ la fiole à vide à l'aide d'une pince trois-doigts, déposer un cône en caoutchouc de taille adaptée et mettre en place l'entonnoir Büchner. Découper un disque de papier filtre de taille adéquate et le placer dans l'entonnoir.



Mettre le filtre rond sur la plaque trouée du Büchner, humidifier avec le solvant afin qu'il adhère correctement à la paroi de l'entonnoir⁸;



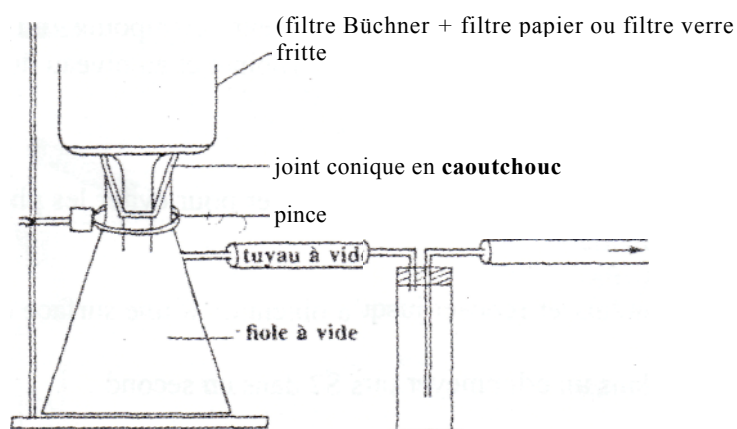
Relier le tuyau de la trompe à eau à la fiole à vide. Verser le mélange dans l'entonnoir, ouvrir le robinet avec un débit assez fort et ne plus y toucher.



Rincer le ballon qui contenait le solide avec du solvant afin de récupérer tout le solide.

⁷ Si la fiole à vide n'est pas correctement fixée, l'ensemble peut basculer lors de la connexion du tuyau semi-rigide ou de la mise en route du système d'aspiration.

⁸ Cette étape est nécessaire afin que le solide ne passe pas entre le papier filtre et la paroi.



Lavage :



Couper l'aspiration en déconnectant le tuyau de la fiole à vide sans couper l'eau. Ajouter assez de solvant de lavage froid⁹ afin de recouvrir le solide. Casser les agrégats de solide avec une baguette de verre ou une spatule afin que toutes les particules de solide soient en contact avec le solvant de lavage. C'est la **trituration**.



Raccorder à nouveau le tuyau de la trompe à eau et la fiole à vide afin d'aspirer le liquide.



Dans le cas d'un essorage, laisser l'aspiration en marche 5 à 10 min afin de sécher au maximum le solide.¹⁰



Déconnecter le tuyau de la fiole **PUIS fermer enfin le robinet d'eau afin d'éviter des retours d'eau qui souillent le filtrat.**



Dans le cas d'un essorage, récupérer le solide dans une coupelle tarée et le sécher éventuellement à l'étuve. Dans le cas d'une filtration, récupérer le filtrat dans un ballon rodé taré et éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif.

⁹ Afin de dissoudre le minimum de solide.

¹⁰ Il est possible de recouvrir l'entonnoir afin d'augmenter l'efficacité de l'aspiration.

Montage à reflux

En chimie, la température est un **facteur cinétique** : la vitesse des réactions augmente avec la température d'après la loi d'Arrhénius. C'est pourquoi, lors d'une synthèse, le milieu réactionnel (contenant le solvant, les réactifs et le catalyseur) est souvent **chauffé**. De plus, le chauffage permet généralement d'**accroître la solubilité** des composés dans le solvant.

Ainsi, afin de ne pas perdre de réactifs, de produits ou de solvant à cause de l'évaporation, les vapeurs sont condensées par un système de refroidissement. Le système est alors au **reflux**.

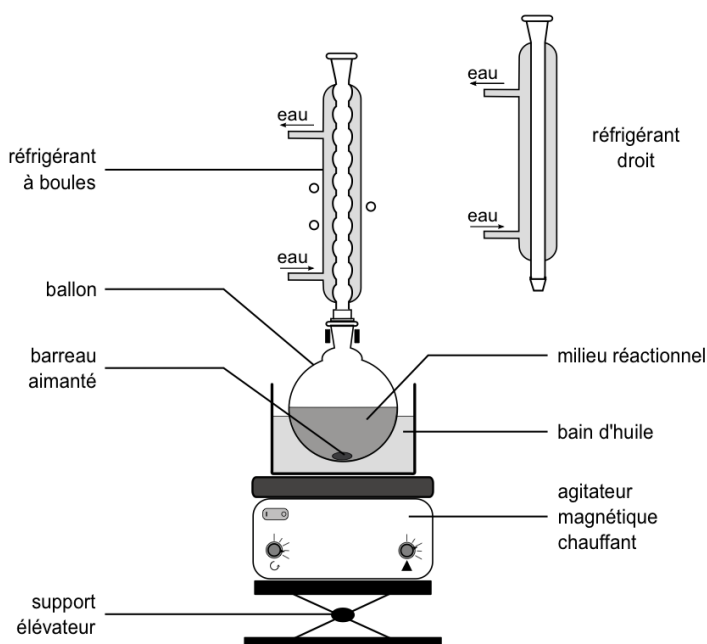
Principe de la technique

Lors du chauffage du milieu réactionnel, le solvant (et éventuellement les composés dissous) s'évaporent. Boucher simplement le ballon engendrerait une surpression à l'intérieur et donc un risque d'explosion. Afin de **ne pas perdre de matière**, le ballon est surmonté d'un **réfrigérant à eau** qui est une pièce de verrerie **ouverte** dont les parois sont refroidies par une circulation continue d'eau. Les **vapeurs s'y condensent** et le liquide retombe goutte dans le milieu réactionnel : il s'agit d'un **chauffage « à reflux »**.

La température atteignable dans le milieu réactionnel ne peut pas excéder la température d'ébullition du solvant. Ce dernier est choisi en fonction de la solubilité des réactifs et de la température à atteindre : sa température d'ébullition doit être assez élevée pour permettre d'accélérer suffisamment la réaction sans pour autant dégrader les composés dissous.

Dispositif expérimental

Le montage nécessaire à l'établissement d'un chauffage à reflux est schématisé ci-dessous :



Montage de chauffage à reflux. ■ : Fixations fermes. ○ : Fixations lâches.

Sécurité

Plusieurs consignes de sécurité doivent être suivies lors de la mise en place d'un montage de chauffage à reflux :

- **Ne jamais boucher le réfrigérant** pour éviter une surpression dans le système.
- Allumer la circulation d'eau **avant la mise en route du chauffage** pour éviter, en cas de fuites, des projections brûlantes (bain d'huile) ou des court-circuits électriques (chauffe ballon).
- Ne pas laisser les tuyaux en caoutchouc du réfrigérant en contact avec la plaque chauffante car ils risquent de fondre.
- Ne pas porter de gants près de la plaque chauffante.

Mise en œuvre pratique

Un montage de chauffage à reflux doit être positionné dans un endroit **dégagé** et pas **trop loin d'une arrivée d'eau** pour alimenter facilement le réfrigérant.

1. Placer un agitateur magnétique chauffant sur un support élévateur et y installer un système de chauffage.
2. Dans un ballon posé sur un valet, introduire les réactifs, le solvant de la réaction ainsi qu'une olive aimantée.
3. Commencer le montage en **fixant fermement** le ballon avec une pince plate à deux doigts au niveau du col rodé central, **suffisamment haut** pour que la verrerie ne touche pas le système de chauffage.
4. Graisser le rodage du réfrigérant et connecter les tuyaux au robinet de façon à ce que l'eau arrive **par le bas** du réfrigérant. Le placer sur le ballon en le maintenant par une pince trois doigts **lâche** (non serrée). Allumer l'eau avec un faible débit.
5. Allumer le chauffage et monter le support élévateur. Démarrer l'agitation.
6. Régler le chauffage pour être au reflux du solvant. Attention : les vapeurs produites ne doivent pas dépasser **le tiers** du réfrigérant.
7. Lorsque la réaction est terminée, abaisser le système de chauffage, arrêter l'agitation et éteindre le chauffage.
8. Quand le ballon est à **température ambiante**, fermer le robinet d'eau, retirer le réfrigérant et récupérer le ballon pour les traitements ultérieurs. Attention : si l'arrêt de la circulation d'eau se fait lorsque le milieu réactionnel est encore chaud, des vapeurs risquent de s'échapper.

Un fort débit d'eau n'est pas nécessaire pour assurer la circulation d'eau et risquerait de provoquer des fuites.

Si un bain est utilisé, le niveau d'huile ou d'eau doit être légèrement **en dessous** du niveau du solvant dans le ballon. Dans le cas contraire, les parois du ballon au-dessus du milieu réactionnel peuvent être à une température élevée, ce qui risque de dégrader des composés qui y sont projetés.

Utilisation de l'évaporateur rotatif

À l'issue d'une synthèse le composé d'intérêt peut se trouver en solution dans un solvant organique qu'il faut éliminer.

L'évaporateur rotatif permet de réaliser cette opération par une **distillation rapide et efficace du solvant**, sans exposer les molécules synthétisées (parfois fragiles) à un chauffage important et prolongé. Le produit débarrassé de tout solvant est obtenu généralement sous forme d'une huile ou d'une poudre.

UN PEU D'HISTOIRE

C.C. Draig et M.E. Volk exposent le principe de l'évaporateur rotatif au début des années 50. Le premier appareil est commercialisé par la société suisse Büchi dès 1957 sous le nom Rotavapor®.

Principe de la technique

Dispositif expérimental

La figure suivante représente le schéma d'un évaporateur rotatif usuellement rencontré en laboratoire de TP.

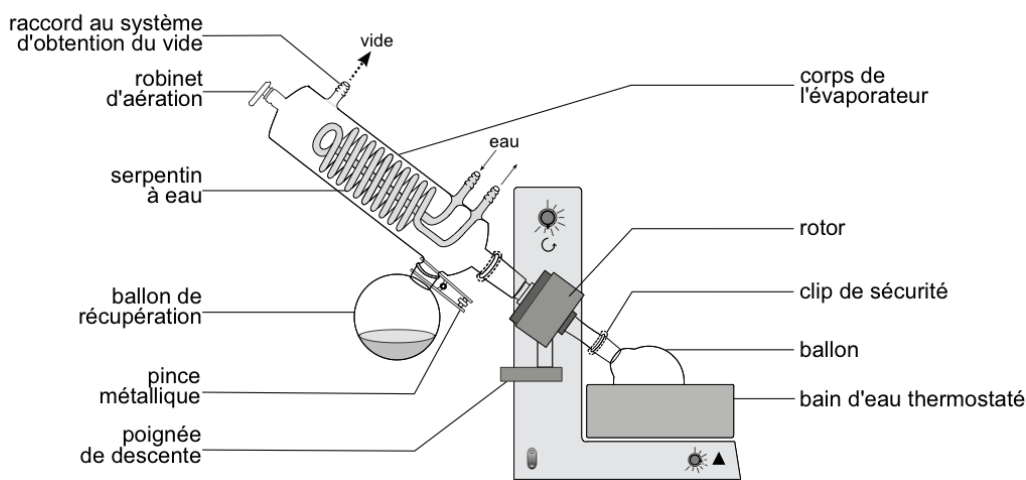


Schéma d'un évaporateur rotatif.

Le vide peut être obtenu par différents moyens en fonction de la dépression désirée (et des moyens du laboratoire) :

- une **trompe à eau** permet d'obtenir un vide modéré pouvant atteindre la pression de vapeur saturante de l'eau soit environ 30 mbar à 25 °C ;
- une **pompe à membrane ou à palette** génère un vide poussé allant d'environ 1 mbar à 10^{-3} mbar pour les plus performantes.

Abaissement de la pression interne

La pression de vapeur saturante P^* d'un composé pur est la pression à laquelle le composé sous forme gazeuse est en équilibre avec le composé liquide.

Le solvant est liquide tant que la pression à l'intérieur de l'évaporateur rotatif (notée P_{int}) est supérieure à sa **pression de vapeur saturante** (notée P^*).

L'établissement du vide dans l'appareil permet de diminuer la pression P_{int} jusqu'à ce que la condition $P_{\text{int}} \leq P^*$ soit réalisée. Le liquide entre alors en ébullition.

Avant de débiter, il faut se renseigner sur la volatilité du solvant à éliminer.

- **Composés très volatils** : pour ces composés, comme le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le diéthyléther (Et_2O), une faible dépression sans chauffage du bain est suffisante pour permettre l'ébullition.
- **Composés peu volatils** : il est nécessaire de chauffer le ballon. On ajuste la pression de façon à permettre l'ébullition à environ $40\text{ }^\circ\text{C}$: cette température présente l'avantage d'une distillation douce et évite tout risque de brûlure lors du retrait du ballon.

Le tableau ci-dessous présente les valeurs des pressions correspondant à une ébullition à $40\text{ }^\circ\text{C}$:

Solvants	$T_{\text{éb}}$ ($^\circ\text{C}$) sous 1 bar	Pression requise en mbar pour ébullition à $40\text{ }^\circ\text{C}$
Toluène	110	76
Eau	100	72
Cyclohexane	81	235
Éthanol	79	175
Tétrahydrofurane (THF)	67	357
Méthanol	65	337
Acétone	56	556

Préparation :

1. S'assurer de l'étanchéité du **raccord au système d'obtention du vide** et de celle des tuyaux alimentant en eau le **serpentin**, vérifier la fixation du **ballon de récupération** avec la **pince métallique**.
2. Estimer les valeurs optimales de pression et de température à l'aide d'un tableau d'équivalence pression-température.
3. Ouvrir l'arrivée d'eau du circuit de refroidissement. Si nécessaire, faire préchauffer le **bain d'eau thermostaté** jusqu'à la température déterminée.
4. Tarer le ballon vide pour pouvoir déterminer la masse du composé à la fin de l'opération.

Déroulement :

1. Relier le **ballon** contenant le liquide à l'évaporateur rotatif et le maintenir à l'aide d'un **clip de sécurité**.
2. Mettre le ballon en rotation en allumant le **rotor** et le plonger dans le bain à l'aide de la **poignée de descente**.
3. Fermer le **robinet d'aération**.
4. Régler le système d'obtention du vide pour atteindre la pression de travail.

Attention : la pression de travail doit être établie de façon progressive !

En effet, une ébullition trop forte peut conduire à l'apparition de mousse voire à la montée du liquide dans le corps de l'évaporateur rotatif.

Un **contrôle régulier** de la température du bain et de la pression du système est indispensable. Une brève aération du système ou une remontée du ballon permettent une régulation rapide de l'ébullition en cas d'emballement.

Fin de l'opération :

1. Soulever le **ballon** hors du **bain** et arrêter la **rotation**. S'assurer que tout le solvant s'est évaporé (sinon il faut poursuivre la distillation).
2. Rétablir la pression atmosphérique dans le système en ouvrant **progressivement** le **robinet d'aération**.
3. Éteindre le chauffage du bain, le système d'obtention du vide et couper la circulation d'eau.
4. Laisser refroidir le ballon avant d'enlever le **clip de sécurité**. Ôter doucement le **ballon**, l'essuyer et le poser sur un valet.

Le ballon de récupération du solvant doit être vidé à la fin de chaque utilisation de l'évaporateur rotatif.

Prise d'un point de fusion

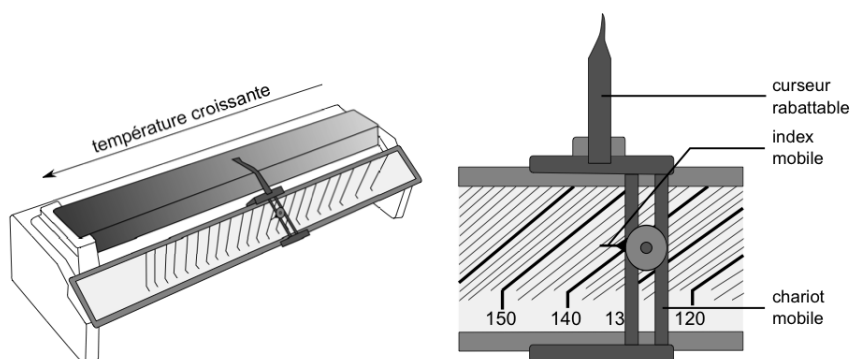
La mesure d'une **température de fusion** est une méthode facile et rapide permettant de vérifier la **pureté** d'un composé chimique. Si différents appareils de mesure existent, nous allons décrire le plus communément rencontré en laboratoire de TP : le banc Kofler.

Principe de la technique

Dispositif expérimental

Le banc Kofler est constitué d'une plaque de métal inoxydable soumise à un **gradient de température** imposé par un système de chauffage électrique interne. La température est croissante de la droite vers la gauche et s'étend approximativement de 45 à 260 °C. Le solide dont on cherche à déterminer la température de fusion est déposé sur le banc puis poussé à l'aide de la spatule fournie par le constructeur. Un **curseur rabattable** permet de repérer la position à laquelle le solide fond. Il est relié à un **chariot mobile** horizontalement qui permet de lire la valeur de la température de fusion grâce à un **index** dont l'extrémité indique la température sur une échelle graduée. L'index est lui-même mobile verticalement ce qui permet d'**étalonner** le banc comme expliqué plus loin.

Attention, l'utilisation d'une autre spatule risque de rayer le banc.



À gauche : vue d'ensemble d'un Banc Kofler. À droite : agrandissement légendé.

Critère de pureté

La mesure de la température de fusion permet de juger de la pureté d'une espèce chimique. Le banc Kofler ayant généralement une précision de **1 °C**, on considère donc que le produit analysé est pur si sa température de fusion (T_f)

La précision du banc Kofler dépend de la gamme de température et de l'état d'usure de l'appareil.

diffère de celle tabulée de moins de 1 ou 2 degrés (en prenant en compte l'incertitude sur l'étalonnage et sur la mesure).

Si la température de fusion trouvée est différente de celle qui est tabulée dans la littérature, plusieurs explications sont possibles :

Ce phénomène est appelé **abaissement cryoscopique**.

- $T_f < T_{f\text{tabulée}}$: cela est généralement dû à la présence d'**impuretés** qui diminuent la température de fusion d'un corps pur. Il faut alors procéder à la **purification du solide** (par recristallisation par exemple, voir fiche 25).
- $T_f > T_{f\text{tabulée}}$: cela est généralement dû à la présence résiduelle de solvant peu volatil (de l'eau par exemple) dans le solide. Le solvant s'évapore en consommant de l'énergie, ce qui retarde la fusion. Il faut alors laisser le solide **sécher plus longtemps** (dans une étuve par exemple).

Il existe aussi des cas plus particuliers :

- Le solide « disparaît » sans fusion : il y a **sublimation**.
- Le solide brunit en dégageant parfois de la fumée : il y a décomposition thermique. On parle alors d'une **température de fusion avec décomposition** ou plus simplement **température de décomposition**.

Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange.

La séparation est basée sur le partage des solutés entre :

- l'adsorbant (phase stationnaire)
- la phase mobile qui peut être un liquide (appelé éluant) ou un gaz (appelé gaz vecteur).

Chacun des solutés est soumis à une force de rétention par adsorption et à une force d'entraînement par la phase mobile. L'équilibre qui en résulte aboutit à une migration différentielle des solutés de l'échantillon, ce qui permet leur séparation.

L'**adsorption** est la fixation des molécules dissoutes sur la phase fixe solide. Cette interaction est due à l'établissement **d'interactions faibles** entre la phase fixe et la molécule adsorbée:

- liaison dipôle / dipôle, dipôle / ion,
- interaction de Van der Waals,
- **liaison hydrogène**, en particulier pour les phases fixes de type silice SiO_2 .

Les méthodes chromatographiques peuvent être classées selon plusieurs schémas, mais la distinction majeure est basée sur l'état physique de la phase mobile :

- si cette phase est un gaz, la méthode est la *chromatographie en phase gazeuse* (C.P.G.),
- si cette phase est un liquide, la méthode est la *chromatographie en phase liquide* (C.P.L.).

La C.P.G. et la C.P.L. sont ensuite divisées en sous méthodes qui tiennent compte de la nature de la phase stationnaire et/ou des phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans les séparations tels que l'adsorption, la polarité, la solubilité etc...

En pratique, nous nous intéresserons à la chromatographie sur couche mince (C.C.M.).

• Chromatographie d'adsorption

La **chromatographie d'adsorption** reste actuellement la méthode la plus employée en phase liquide. La phase stationnaire est constituée des particules de granulométrie fine, douées de propriétés adsorbantes non spécifiques (gel de silice SiO_2 , alumine Al_2O_3). On utilise couramment soit la **chromatographie sur couche mince (C.C.M.)**, soit la **chromatographie sur colonne**.

Le plus souvent, on opère par élution. Dans ce cas, on dépose le mélange des solutés (par ex: A et B) en tête de la colonne (ou près du bord inférieur de la couche mince), puis ce mélange à analyser est déplacé par la phase mobile liquide appelée *éluant* et ses divers constituants sont retenus sélectivement par la phase stationnaire solide.

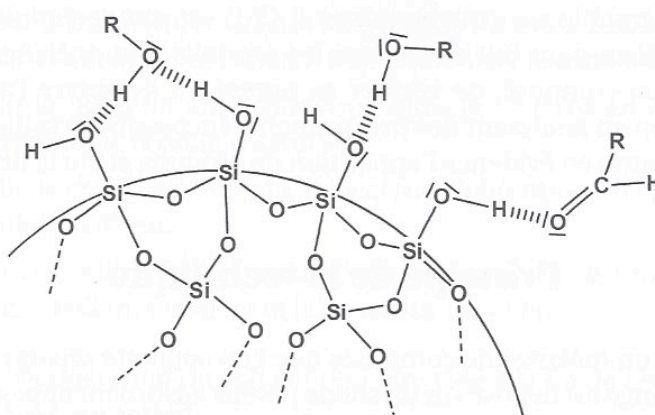
• **Principe de la CCM**

La technique de CCM « œil de la réaction » repose essentiellement sur les phénomènes d'adsorption entre deux phases.

Phase stationnaire (ou fixe) :

Adsorbant fixé sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. L'adsorbant le plus utilisé est le gel de silice SiO_2 .

Chaque grain de silice présente en surface des groupements **silanol Si-OH** : c'est donc un matériau polaire et protique.



Vision schématique de la surface d'un grain de silice. L'interaction avec un alcool est plus forte qu'avec un aldéhyde (plus grand nombre de liaisons hydrogène établies) : à éluant égal, l'alcool est plus retenu par la phase stationnaire que l'aldéhyde.

Phase mobile (éluant) :

Un éluant est caractérisé par sa polarité et sa proticité.

C'est souvent un mélange de solvants afin de pouvoir aisément modifier sa polarité par simple changement de proportions.

Migration des composés :

Composé	Eluant	Le composé...
Polaire	Polaire	... migre car il est solubilisé et entraîné par l'éluant
	Apolaire	... ne migre pas car est retenu par la silice
Apolaire	Polaire	... migre car est entraîné par l'éluant
	Apolaire	... migre car est solubilisé

En chimie organique, les composés synthétisés sont généralement polaires.

On retiendra :

Pour un même composé, la migration est d'autant plus importante que l'éluant est polaire et protique.

Pour un même éluant, un composé est d'autant plus retenu qu'il est polaire et protique puisque la silice est elle-même polaire et protique.

• **Mise en œuvre pratique:**

On dissout une petite quantité du mélange dans un solvant volatil.

À l'aide d'un capillaire, on dépose le produit à environ 2 cm du bas de la plaque.

On laisse le solvant volatil s'évaporer. Le mélange de produits est alors adsorbé sur la phase fixe, c'est-à-dire lié par des liaisons intermoléculaires (van der Waals et liaison hydrogène).

On place la plaque dans une cuve à chromatographie (ou pot de confiture selon les moyens...) contenant un fond de l'éluant choisi. L'atmosphère dans le pot doit être saturée en éluant. L'éluant monte le long de la plaque par **capillarité**, entraînant avec lui le mélange déposé avec des vitesses différentes pour chaque constituant du mélange (appelé produit).

La vitesse de migration d'un produit dépend de la différence d'affinité du produit entre une phase stationnaire et la phase mobile, ainsi que de la solubilité du produit dans la phase mobile. Par exemple, supposons qu'on veuille faire éluer un produit polaire tel qu'un alcool sur une plaque de gel de silice. L'alcool et la phase stationnaire sont tous les deux polaires, donc ils seront fortement liés entre eux. Si on veut que l'alcool migre sur la plaque, il va falloir éluer avec un solvant polaire, qui peut entrer en compétition avec la silice, et emmener l'alcool avec lui en haut de la plaque.

• **La révélation**

Il faut pouvoir mettre en évidence les différents produits sur la plaque. S'ils sont colorés pas de problème: on distinguera directement les différents produits du mélange. Sinon, il faut des techniques mettant en évidence ces produits. Elles dépendent de leur nature.

Par exemple:

-des produits contenant des cycles aromatiques seront visibles s'ils sont éclairés par des rayons ultraviolets;

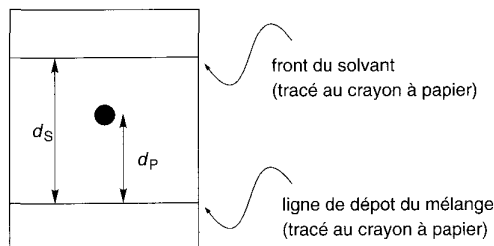
- les produits comportant des doubles liaisons seront mis en évidence en plongeant la plaque dans du permanganate de potassium dilué : leur position est signalée par une zone claire (test des alcènes);

- les acides aminés peuvent être mis à réagir avec de la ninhydrine, qui, par une suite de réactions, conduit à des produits colorés.

Il existe bien d'autres techniques suivant ce qu'on désire révéler.

• **Le rapport frontal**

Il permet de caractériser quantitativement un produit; on note d_p et d_s les distances respectivement parcourues par le produit et par le solvant.



On définit le rapport frontal par : $R_f = d_p / d_s$ qui est une grandeur comprise entre 0 et 1.

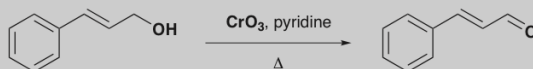
• **Identification des produits:**

-soit on possède un flacon du produit pur et on le pique à côté du mélange sur la plaque; on élue; si le produit de référence migre au même R_f qu'un des produits du mélange, on peut supposer qu'ils sont identiques ;

- soit le produit est nouveau (domaine des chercheurs...) et on n'a pas de référence. On se contente alors de piquer le réactif de départ et le mélange réactionnel; si on constate qu'ils ne migrent pas au même endroit, on en conclut qu'il s'est passé quelque chose et d'autres analyses permettront de déterminer la structure du nouveau produit.

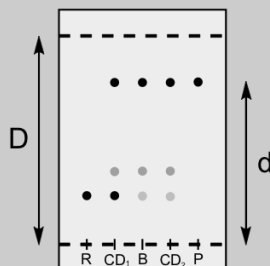
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Considérons la réaction d'oxydation de l'alcool cinnamique en aldéhyde cinnamique :



Réalisation d'une CCM

À l'issue du chauffage, une CCM est réalisée. Pour cela, un échantillon du milieu réactionnel (appelé **brut réactionnel** puisqu'il n'a pas encore été purifié) a été prélevé, dilué puis déposé au niveau du point B (Brut) sur une plaque recouverte de gel de silice avec indicateur de fluorescence. Un échantillon d'alcool cinnamique a été déposé au point R (Réactif) et un échantillon de l'aldéhyde pur disponible dans le commerce au point P (Produit). Les composés étudiés étant polaires, la plaque est mise à éluer dans un mélange d'éther de pétrole et d'éthanoate d'éthyle (80/20). Après séchage, elle est révélée sous lampe UV et est représentée ci-dessous :



Plaque obtenue lors de l'oxydation de l'acide cinnamique. Le point CD_1 (CD_2 respectivement) représente le co-dépôt de R et B (P et B respectivement).

Observation

On observe trois taches au dessus du point B. La plus basse ($R_f = 0,23$) correspond à l'alcool. La plus haute ($R_f = 0,78$) correspond à l'aldéhyde. L'alcool (polaire protique) est plus retenu que l'aldéhyde (polaire aprotique). La tache intermédiaire ($R_f = 0,35$) ne correspond ni au réactif ni au produit.

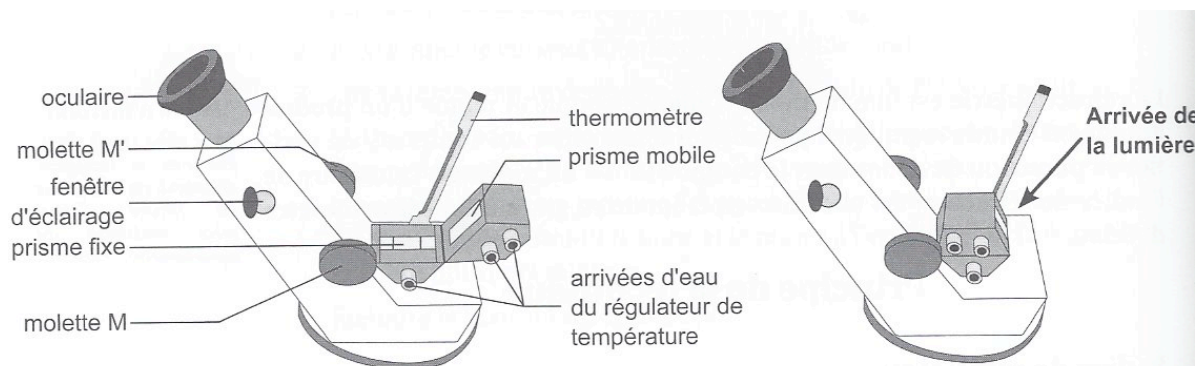
Utilisation d'un réfractomètre

Cette méthode permet de mesurer l'indice de réfraction d'un liquide, et de contrôler ainsi sa pureté. L'indice de réfraction varie avec la température (il diminue quand T augmente) et la longueur d'onde de la lumière : un indice (la longueur d'onde) et un exposant (la température) sont ajoutés au chiffre n. La littérature donne souvent n_D^{20} , c'est-à-dire l'indice de réfraction mesuré pour la raie D du sodium (589 nm), à la température de 20 °C.

Pour mesurer un indice de réfraction, on utilise souvent un réfractomètre d'Abbe :



Le liquide est retenu entre deux prismes. Sur le prisme supérieur, un faisceau de lumière blanche est envoyé en incidence rase. Une série de prismes compensateurs permet par la suite de donner une mesure équivalente à celle par rapport à la raie D du sodium.



Un modèle de réfractomètre d'Abbe. À gauche : vue ouverte. À droite : vue fermée avec direction d'arrivée de la lumière dans le prisme mobile.

-
-
-
-

• **Principe de la mesure :**



Diriger les prismes vers une source lumineuse blanche (soleil ou lampe) et ouvrir la fenêtre d'éclairage de l'oculaire.

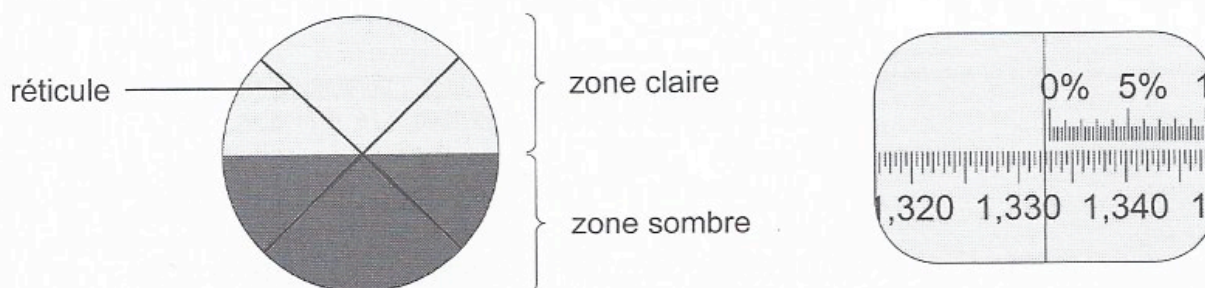


Relever le prisme mobile et déposer quelques gouttes d'échantillon sur le prisme fixe. Pour obtenir une bonne mesure, il est important que toute la surface des prismes soit recouverte par le liquide.



En regardant dans l'oculaire :

- Faire apparaître la ligne de séparation entre la zone claire et la zone foncée en actionnant la molette M.
- Actionner la molette M' de façon à rendre la ligne de séparation la plus nette possible et à supprimer les irisations.
- Amener la ligne de séparation au croisement du réticule grâce à la molette M : l'appareil est alors réglé dans des conditions de réfraction limite.
- Lire sur l'échelle graduée de 1,3000 à 1,7000 la valeur de l'indice de réfraction n_D^{20} (avec une incertitude de 0,00025, **c'est-à-dire une demi-graduation, majorée à 0,0003**).



À gauche : réticule observé dans l'oculaire dans des conditions de réfraction limite. À droite : échelle graduée permettant de lire la valeur de n_D^{20} . Ici $n_D^{20} = 1,3325 \pm 0,0003$.



Nettoyer les surfaces des deux prismes avec de l'éthanol

Recristallisation

Une recristallisation est une opération de purification d'un solide. Elle donc utile quand le composé à purifier est solide à température ambiante.

• Principe

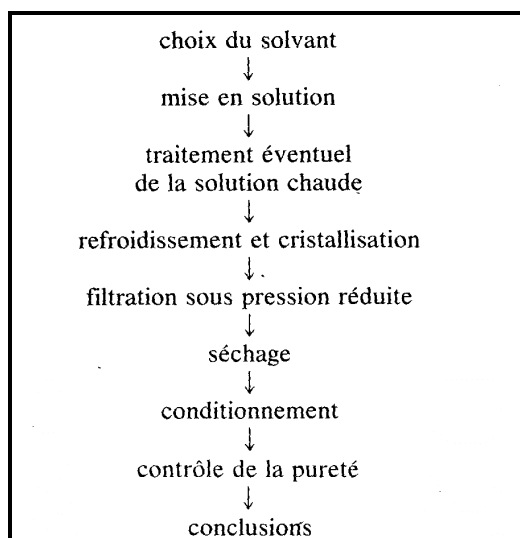
Lorsqu'en chimie organique ou inorganique les produits de la réaction sont des solides, il est possible, pour les purifier, d'utiliser la technique de recristallisation. Cette technique consiste à dissoudre dans un minimum de solvant proche de sa température d'ébullition (ou d'un mélange de solvants) la totalité du solide. Puis on laisse la solution revenir lentement à température ambiante afin d'obtenir des cristaux purs du composé souhaité.

La technique de recristallisation repose sur la différence de solubilité à chaud et à froid du produit que l'on cherche à purifier ainsi que celle des impuretés qui le souillent.

Remarques :

- Cette technique suppose que la solubilité des différents composés du mélange soit plus importante à haute température qu'à basse température.
- Toutefois, il n'est pas nécessaire que les impuretés soient plus solubles que le produit à isoler, puisqu'elles sont *a priori* en faible quantité par rapport au produit. En conséquence, à solubilité égale, au refroidissement la solution devient saturée en produit bien avant d'être saturée en impuretés (normalement, les impuretés n'arrivent pas à saturation dans la solution et il reste peu de produit perdu en solution).

• Etapes de la recristallisation



❖ Choix du solvant de recristallisation

- Ce solvant doit posséder sensiblement la même polarité que le produit à purifier,
- Il faut que la température d'ébullition du solvant soit inférieure à la température de fusion du solide à recristalliser, sinon il apparaît une huile constituée du produit sous forme liquide et la recristallisation n'est pas possible,
- Celui-ci ne doit pas réagir avec le produit à recristalliser ainsi qu'avec les impuretés présentes dans le milieu,
- La solubilité du produit doit être élevée dans le solvant chaud et très faible dans le solvant froid,
- Les impuretés doivent être solubles dans le solvant froid, sinon pouvoir être éliminées à chaud,
→ La plupart du temps, le choix s'effectue par une succession d'essais.

❖ Mise en œuvre pratique

- On emploie un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur.
- On dissout le solide et ses impuretés dans le **minimum de solvant** à l'ébullition. On filtre éventuellement les impuretés non solubles à chaud (opération délicate car toute la verrerie utilisée doit être à la même température; dans le cas contraire, le composé précipite dans le filtre).
- On laisse ensuite refroidir lentement la solution. La dissolution des composés organiques étant généralement endothermique, la solubilité est une fonction croissante de la température : **le solide recristallise à froid.**
- En outre, **le refroidissement doit être lent** pour que la formation des cristaux ne se fasse pas trop rapidement. Dans le cas contraire, une multitude de petits cristaux sont obtenus, à la jonction desquels est emprisonnée la solution qui contient les impuretés. Une recristallisation bien réussie conduit donc à l'obtention de beaux monocristaux et non de poudre fine.

Notons encore la possibilité d'utiliser deux solvants: le premier sert à solubiliser rapidement l'ensemble des solides à chaud. Le second ajouté petit à petit et dans lequel les produits sont insolubles a pour rôle d'amener le mélange à la limite de la précipitation.

- Enfin, on filtre sur Büchner le solide obtenu afin de le séparer du solvant contenant les impuretés.

ET APRES ?

- Séchage du solide à l'air libre ou dans l'étuve.
- On détermine la masse de produit récupéré.
- On détermine la pureté du produit par la mesure d'une température de fusion ou par d'autres techniques expérimentales.
- On détermine un rendement de recristallisation.

Potentiométrie

PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Un **potentiomètre** (voltmètre) mesure la différence de potentiel entre une **électrode indicatrice** (ou de travail) et une **électrode de référence**, plongées dans la solution à étudier.

Notion d'électrode

Une électrode est l'association d'un **conducteur électronique** (un métal ou du graphite) et d'un **conducteur ionique** (généralement une solution électrolytique) : c'est donc une **demi-pile**. Différentes espèces d'électrodes sont rencontrées :

1^{ère} espèce	Un métal plonge dans une solution contenant son cation. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{Ag}_{(aq)}^+$
2^{ème} espèce	Un métal recouvert d'un de ses précipités plonge dans une solution contenant l'anion du précipité. Exemple : $\text{Ag}_{(s)} \text{AgCl}_{(s)}, \text{Cl}_{(aq)}^-$
3^{ème} espèce	Un métal inerte ou du graphite plonge dans une solution contenant les deux espèces d'un couple oxydant/réducteur. Exemple : $\text{Pt}_{(s)} \text{Fe}_{(aq)}^{2+}, \text{Fe}_{(aq)}^{3+}$

Électrodes indicatrices

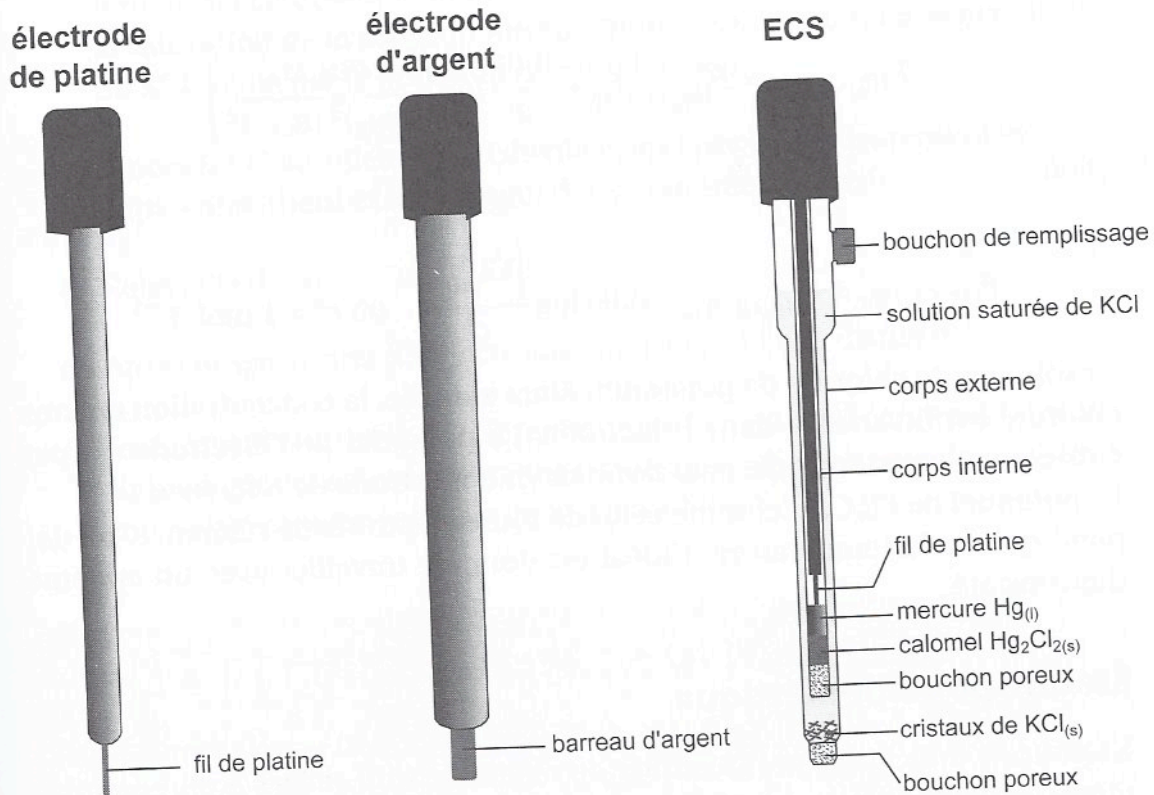
Le potentiel d'une électrode indicatrice E_{Ind} dépend de la concentration des espèces présentes en solution. En fonction de la nature des espèces dont on veut mesurer la concentration, plusieurs électrodes indicatrices peuvent être utilisées.

Électrodes métalliques

Les électrodes métalliques sont constituées d'un barreau métallique plongeant directement dans la solution à étudier. En laboratoire de T.P., les plus souvent rencontrées sont :

- **l'électrode d'argent** : utilisée pour mesurer la concentration des ions argent (I). Elle constitue une électrode de 1^{ère} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des ions $\text{Ag}_{(aq)}^+$ *via* la relation de Nernst :

- **l'électrode de platine** : utilisée pour mesurer les concentrations des deux membres d'un couple oxydant/réducteur en solution. Elle constitue une électrode de 3^{ème} espèce dont le potentiel peut être relié à la concentration des espèces $Ox_{(aq)}$ et $Réd_{(aq)}$ *via* la relation de Nernst :



Électrode de référence

Seules des différences de potentiel (d.d.p.) peuvent être mesurées. L'**électrode indicatrice** (ou de travail) est donc **toujours** associée à une **électrode de référence** dont le potentiel $E_{réf}$ est **constant** à une température donnée. Il est tabulé par rapport à l'électrode standard à hydrogène (E.S.H.). Les électrodes de référence usuelles sont de 2^{ème} espèce.

Électrode de référence	Composition	$E_{réf} / V$
Chlorure d'argent	$Ag_{(s)} AgCl_{(s)}, KCl_{(sat.)}$	0,199
Calomel saturée (E.C.S.)	$Hg_{(l)} Hg_2Cl_{2(s)}, KCl_{(sat.)}$	0,248
Sulfate mercurieux	$Hg_{(l)} Hg_2SO_{4(s)}, K_2SO_{4(sat.)}$	0,650

Exemples d'électrodes de référence. Les potentiels de référence sont donnés à 298 K par rapport à l'E.S.H.

Mesure potentiométrique

L'électrode indicatrice et l'électrode de référence sont reliées à un potentiomètre (ou voltmètre) qui mesure :

$$\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{réf}} = E_{\text{Ox/Réd}} - E_{\text{réf}}$$

Cette différence de potentiel est appelée **force électromotrice** (f.e.m.) de la pile constituée par l'association des deux demi-piles (d.d.p. à courant nul).

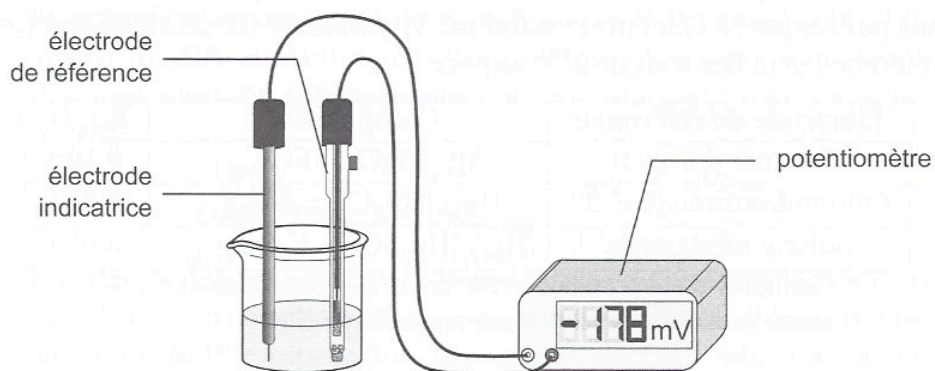


Schéma d'un montage potentiométrique.

Le potentiel de l'électrode de référence, $E_{\text{réf}}$, étant constant, les variations de la f.e.m. sont identiques à celles de $E_{\text{Ox/Réd}}$ et traduisent à température fixée des changements de concentration de l'un ou des deux membres du couple oxydant/réducteur.

pH-métrie

La pH-métrie consiste à mesurer le pH d'une solution à étudier.

I. PRINCIPE DE LA PH-METRIE

La mesure du pH peut s'effectuer en utilisant :

- une électrode de verre (électrode de mesure) et une électrode au calomel (électrode de référence, vu dans une la fiche TP précédente) **plongeant toutes les deux dans la solution à étudier.**

OU

- une sonde de pH (électrode combinée).

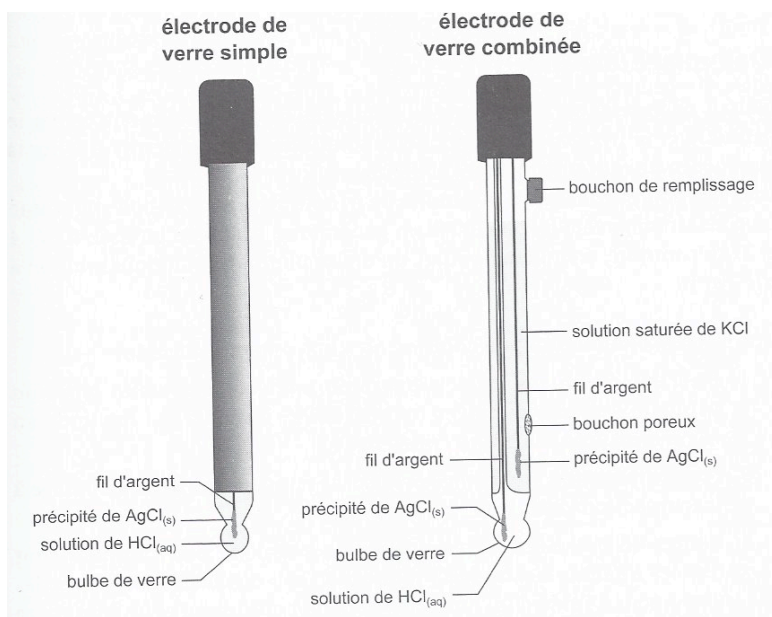
Electrode indicatrice spécifique : électrode de verre

Une **électrode de verre** est constituée d'un bulbe de verre qui plonge dans la solution dont on veut mesurer le pH.

A l'intérieur du bulbe, se trouve une solution d'acide chlorhydrique (de concentration fixée à environ 0,01 mol/L) dans laquelle plonge un fil d'argent recouvert d'un précipité de chlorure d'argent (électrode de référence interne Ag/AgCl(s) permettant de mesurer le potentiel de la solution à l'intérieur du bulbe. Le fil d'argent est connecté à l'une des bornes du pH-mètre.

Attention : l'électrode de verre doit être utilisée conjointement à une **électrode de référence** (en général une **électrode au calomel saturé**) connectée à l'autre borne du pH-mètre.

Des **électrodes de verre combinées** existent également. Elles contiennent dans un même dispositif une électrode de verre et une électrode de référence. Elles ne nécessitent d'introduire dans le milieu d'étude qu'une unique sonde au lieu de deux électrodes.



Appareil de mesure : le pH-mètre

Le pH-mètre est un **millivoltmètre** à haute impédance mesurant la **ddp entre l'électrode de verre (électrode de mesure) et l'électrode au calomel (électrode de référence)**. Cette ddp est reliée au pH de la solution par une relation affine :

$$\Delta E = E_{\text{verre}} - E_{\text{réf}} = A + B.pH$$

II. MESURE DE PH

1. ETALONNAGE DU PH-METRE

Que l'on utilise la sonde de pH ou bien les deux électrodes mesure + référence, la ddp mesurée par le pH-mètre est une fonction affine du pH de la solution étudiée. La formule fait apparaître des constantes qui dépendent de la température et des électrodes elles-mêmes (constitution).

Il est donc nécessaire de procéder à l'étalonnage du pH-mètre avant toute mesure. Deux solutions tampons de pH seront parfois utilisées.

Dans le cas de l'utilisation de deux électrodes, il faut faire plonger les deux électrodes (mesure et référence) dans la solution tampon pour effectuer l'étalonnage.

Si le pH-mètre est éteint entre deux manipulations, il faut à nouveau l'étalonner avant la seconde mesure.

2. MESURE DE PH

Dans le cas où deux électrodes sont utilisées (mesure et référence), les deux électrodes doivent plonger dans la solution étudiée.

UNE ELECTRODE DE VERRE NE DOIT JAMAIS RESTER A L'AIR LIBRE ! Dès que la manipulation est terminée, la plonger dans un bêcher contenant de l'eau distillée

Indicateur coloré

Utilisation d'un indicateur coloré

Lors d'un titrage acido-basique (resp. titrage rédox), le pH (resp. le potentiel) du milieu évolue au fur et à mesure que le réactif titrant est versé. **Le changement de couleur** doit se produire sur une gamme de pH (resp. de potentiel) aussi **étroite que possible** et de manière réversible.

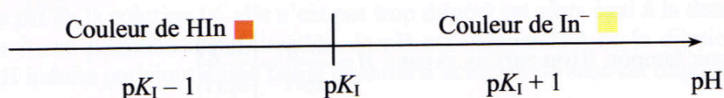
L'indicateur coloré doit être ajouté à la solution à titrer en faible quantité afin de perturber le moins possible le titrage. Il doit cependant être présent en quantité suffisante pour colorer la solution.

Indicateur coloré acido-basique

a) Définition

Un **indicateur coloré** est un couple acide/base conjugués tel que les formes acide et basique n'ont pas la même couleur¹. Il est donc caractérisé par le pK_1 du couple HIn/In^- .

Si l'on trace un diagramme de prédominance pour un indicateur bicolore (ici le rouge de méthyle par exemple) on obtient :



- pour $pH > pK_1 + 1$, la forme basique In^- prédomine et donne sa couleur à la solution

- pour $pH < pK_1 - 1$, la forme acide HIn prédomine et donne sa couleur à la solution

- dans la zone voisine du pK_1 , il y a superposition des deux couleurs, et pour $pH = pK_1$, la couleur caractéristique du mélange équimolaire des deux espèces est appelée **teinte sensible**.

Généralement, l'un au moins² des coefficients d'absorption molaire (cf. fiche 3 D.2) associés à ces formes acide et basique est relativement grand ; ainsi même les faibles concentrations peuvent-elles être repérées.

Un indicateur étant lui-même un couple acide/base, son changement de couleur consomme de la solution titrante. C'est pourquoi on utilise des solutions de faible concentration (cf. Annexe 3) dont on n'ajoute que deux à trois gouttes³.

b) Exemples

Les indicateurs colorés les plus souvent utilisés en acidimétrie sont :

Indicateur coloré	Couleur de HIn	Couleur de In ⁻	pK_1	Zone de virage
Hélianthine	Rouge ■	Jaune ■	3,5	2,4 – 4,4
Rouge de méthyle	Rouge ■	Jaune ■	5,1	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	Jaune ■	Bleu ■	7,1	6,0 – 7,6
Phénolphtaléine	Incolore	Rose ■	8,7	8,2 – 9,9

Une liste d'indicateurs de pH figure en annexe 3 ; la concentration de leurs solutions, le solvant utilisé et la zone de pH où se produit le virage en milieu aqueux y sont donnés.

Indicateur coloré rédox

Un indicateur coloré rédox est un **couple oxydant/réducteur** : les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Chaque indicateur est caractérisé par son **potentiel standard E°** .

Un indicateur coloré rédox est **adapté** à un titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.

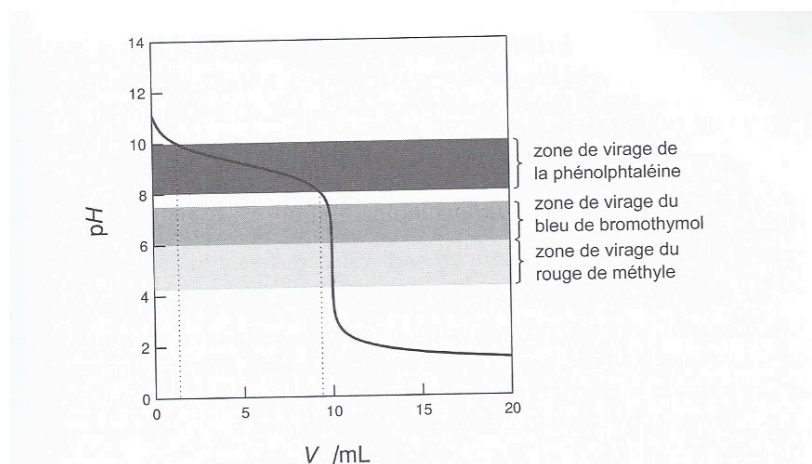
Indicateur	$E^\circ_{E.S.H.} / V$ à 25 °C et pH = 0	Couleurs des solutions	
		milieu oxydant	milieu réducteur
Ferroïne	1,06	bleu	rouge
2,6-Dichloroindophénol	0,67	bleu	incolore
Bleu de méthylène	0,53	bleu	incolore

Exemple de choix d'un Indicateur coloré

L'indicateur coloré doit être choisi de sorte à **estimer le plus précisément possible l'équivalence** et donc à **minimiser l'erreur de titrage**.

Considérons le titrage de 10 mL d'une solution ammoniacale de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La figure suivante montre une simulation de la variation du pH en fonction du volume de solution d'acide versée et les zones de virage de trois indicateurs colorés.

Le volume équivalent (V_{eq}) est égal à 10,00 mL. Soient V_{min} et V_{max} les valeurs du volume de solution titrante versée correspondant au début et à la fin de la zone de virage. L'indicateur coloré utilisé est adapté au titrage si le volume équivalent est compris dans l'intervalle $[V_{\text{min}} ; V_{\text{max}}]$.



Par exemple, si pour repérer l'équivalence de ce titrage on utilise :

- **la phénolphthaléine** : V_{eq} n'est pas inclus dans l'intervalle [1,5 mL ; 9 mL] indiqué sur la figure. Cet indicateur coloré n'est donc pas adapté au titrage car le volume équivalent est sous-estimé.
- **le bleu de bromothymol** : V_{eq} est inclus dans [9,75 mL ; 10,00 mL]. Cet indicateur coloré est adapté MAIS l'estimation du volume équivalent se fait avec une erreur de titrage $\Delta V_{\text{titrage}}$ de 0,25 mL, supérieure à celle liée à l'utilisation de la verrerie. Dans ce cas, l'incertitude sur la concentration est donc principalement due à la détermination trop approximative du point de fin de titrage.
- **le rouge de méthyle** : l'intervalle $[V_{\text{min}} ; V_{\text{max}}]$ vaut [10,00 mL ; 10,05 mL] : le passage de la teinte basique à la teinte acide se fait donc à la goutte près.

Les titrages

Principes généraux

1. Définitions

- **Doser** une espèce consiste à **déterminer sa concentration** en solution.
- Un **titrage** est un mode particulier de dosage qui fait intervenir une réaction chimique entre une **espèce titrante** de concentration connue et une espèce titrée dont on cherche à déterminer la concentration. La réaction mise en jeu est appelée réaction de titrage. L'espèce à doser étant détruite, on dit qu'il s'agit d'un **dosage destructif**.

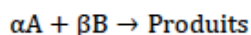
2. Conditions à remplir pour une réaction de titrage

Une réaction de titrage doit être :

- **unique** (spécifique du réactif à titrer) ;
- **totale** ;
- **rapide** ;
- avec une **équivalence facilement détectable**.

3. Relation à l'équivalence

Considérons le titrage d'un volume V_A d'une solution d'espèce A (espèce titrée) de concentration inconnue c_A par une solution d'espèce B (espèce titrante) de concentration connue c_B telle que la réaction de titrage soit la suivante :



L'**équivalence** est obtenue lorsque les réactifs titrants et titrés ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**. On a alors en notant V_E le volume équivalent (volume versé à l'équivalence) :

$$\frac{n_{\text{initiale}}(\text{espèce titrée A})}{\alpha} = \frac{n_{\text{versée}}(\text{espèce titrante B})}{\beta} \Rightarrow \frac{c_A V_A}{\alpha} = \frac{c_B V_E}{\beta}$$

Remarques :

- V_A est le volume de solution à titrer initialement placé dans le bécher. Le volume d'eau éventuellement ajouté ne doit pas être pris en compte car il ne modifie pas la quantité de matière introduite de l'espèce à titrer A.
- Avant l'équivalence, le réactif titré a été introduit en excès. Après l'équivalence, le réactif titrant a été introduit en excès.

4. Aspect expérimental : repérage de l'équivalence

Afin de repérer facilement l'équivalence d'un titrage, il faut pouvoir visualiser facilement le changement brusque d'un paramètre. Différentes techniques expérimentales peuvent être mises en œuvre. On peut citer :

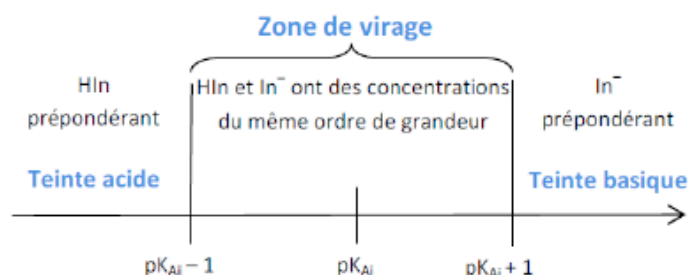
- la **colorimétrie** pour laquelle l'équivalence est marquée par un **changement de couleur** du milieu réactionnel. L'espèce colorée peut être l'un des réactifs (à l'équivalence la solution perdra la couleur du réactif titré pour prendre celle du réactif titrant désormais en excès) ou un **indicateur coloré** (espèce ajoutée en faible quantité dans le milieu qui change de couleur à l'équivalence).
- la **conductimétrie** utilisée lorsque des ions apparaissent ou disparaissent au cours du titrage. L'équivalence est alors repérée par une **rupture de pente de la conductivité** de la solution mesurée en continu à l'aide d'un conductimètre.
- la **pH-métrie** utilisée pour les titrages acido-basiques pour laquelle on mesure le pH de la solution à l'aide d'un pH-mètre. Les espèces qui fixent le pH changeant au moment de l'équivalence, une **variation brusque du pH** est alors observée.
- la **potentiométrie** utilisée lorsque la réaction de titrage est une réaction d'oxydo-réduction et pour laquelle on détermine le potentiel du milieu réactionnel avec un potentiomètre. L'équivalence est repérée par une **modification brutale du potentiel**.

Titrages acido-basiques

1. Titration colorimétrique à l'aide d'un indicateur coloré

Un **indicateur coloré acido-basique** est constitué par un couple acido-basique faible dont les deux formes acide HIn et basique In^- ont des couleurs différentes en solution. Ce sont des espèces très colorées pour lesquelles une goutte suffit en général à colorer une solution.

La couleur de l'indicateur coloré dépend du pH de la solution :



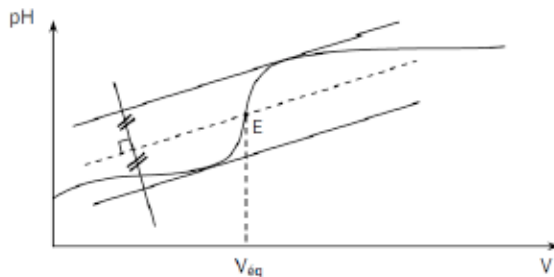
Choix et utilisation d'un indicateur coloré lors d'un titrage colorimétrique :

- Le pH à l'équivalence doit être contenu dans la zone de virage de l'indicateur coloré.
- L'indicateur doit être introduit en très faible quantité par rapport au réactif à titrer (2 ou 3 gouttes suffisent) afin de ne pas fausser le résultat du dosage.

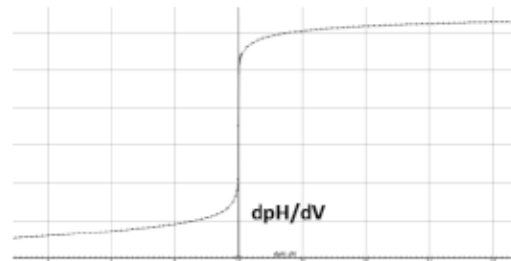
2. Titration pH-métrique

a) Repérage de l'équivalence

Lors d'un titrage pH-métrique, une variation brusque du pH a lieu à l'équivalence. On mesure la valeur du volume équivalent en utilisant **la méthode des tangentes** (méthode précise si la courbe de titrage est symétrique) ou en traçant **la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$** (la dérivée présente un pic à l'équivalence).



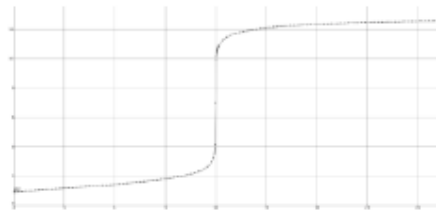
Méthode des tangentes



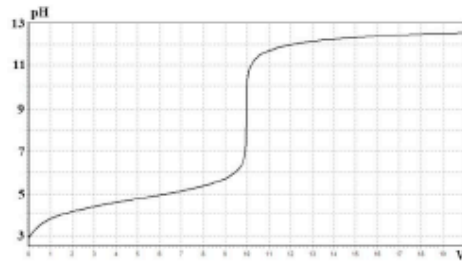
Méthode de la dérivée

b) Caractéristiques des courbes de titrage $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$

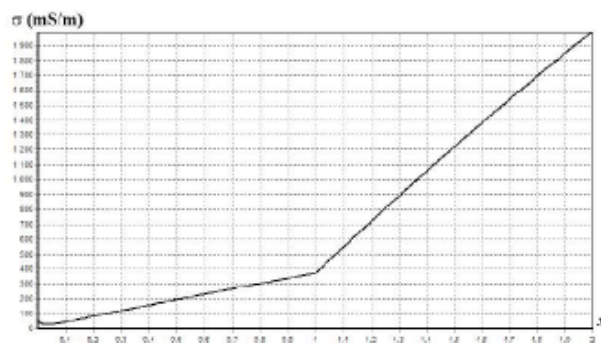
Titration d'un acide fort par une base forte :



- Le saut de pH est d'autant plus grand que les concentrations sont grandes.
- On observe un point d'inflexion à l'équivalence.
- La courbe est symétrique par rapport à l'équivalence et le pH à l'équivalence vaut 7.

Titration d'un acide faible par une base forte :

- Le saut de pH est moins marqué qu'avec les acides forts. Il est d'autant plus grand que le pK_A de l'acide titré est petit (dans le cas du titrage d'une base faible par un acide fort, le saut est d'autant plus grand que le pK_A de la base est grand).
- La courbe présente deux points d'inflexion, un à l'équivalence et l'autre à la demi-équivalence (où $pH = pK_A$).
- Le pH à l'équivalence est différent de 7 (il est supérieur à 7 pour le dosage d'un acide faible par une base forte et inférieur à 7 pour le dosage d'une base faible par un acide fort).
- Autour de la demi-équivalence, le pH varie très faiblement lors de l'ajout de la solution titrante. Ce domaine est appelé **domaine de Henderson**.

3. Titration conductimétriqueCaractéristiques de courbes $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ dans le cas d'un titrage :

- L'équivalence d'un titrage peut être repérée par conductimétrie si des espèces ioniques sont consommées ou formées au cours du titrage.
- On peut montrer qu'en négligeant la dilution ($V_{\text{versé}} \ll V_{\text{initial}}$), la courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ est constituée par des portions de droite
- L'équivalence peut être repérée au niveau de la rupture de pente.

Remarques :

- *En pratique, on dilue généralement la solution à titrer dans un grand volume d'eau quand on réalise un suivi conductimétrique. Cet ajout ne modifie pas le volume équivalent.*
- *L'étalonnage du conductimètre n'est pas nécessaire pour un titrage car on cherche à repérer une rupture de pente et non une valeur particulière de la conductivité.*
- *Afin de justifier l'allure qualitative de la courbe de titrage, il faut dresser un tableau indiquant l'évolution des concentrations des différents ions au cours de l'expérience.*

La polarimétrie

Les **molécules chirales** possèdent une **activité optique** : elles dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement.

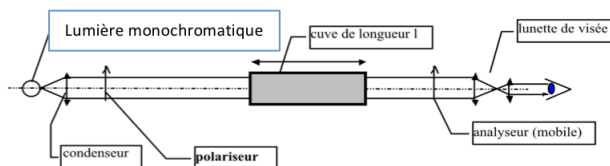
Une mesure de cette déviation permet de caractériser des molécules chirales ou **des mélanges optiquement actifs**. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un **polarimètre**.

La polarimétrie est une technique expérimentale basée sur la mesure de la déviation du plan de polarisation d'une lumière polarisée traversant une solution composée d'une ou de plusieurs molécules chirales.

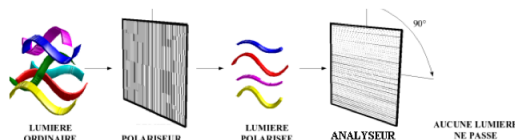
Rappel : une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image par un miroir plan.

I. PRINCIPE D'UNE MESURE POLARIMETRIQUE

Le pouvoir rotatoire d'un échantillon est mesuré à l'aide d'un **polarimètre** : un faisceau de lumière monochromatique traverse successivement un polariseur et un analyseur ; le premier polarise la lumière, le second permet de repérer la direction du plan de polarisation de la lumière obtenue.

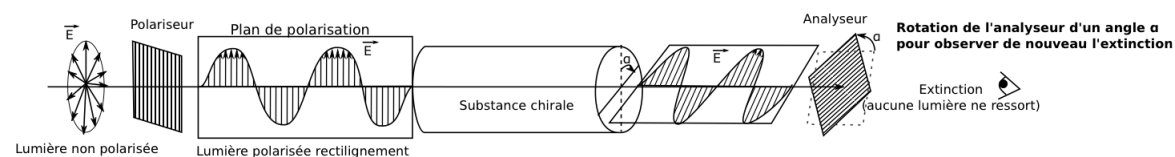
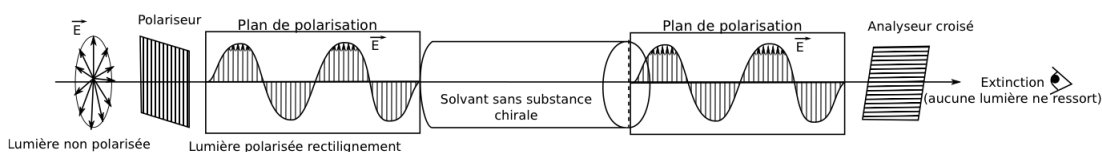


Lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés, aucune lumière ne sort.



Disposons entre polariseur et analyseur une cuve transparente remplie de solvant sans substance chirale : l'écran reste sombre : l'eau n'a pas d'activité optique (image ci-dessous en haut). En revanche si on place une solution d'une substance chirale dans la cuve, la lumière sort du polarimètre : la solution possède un pouvoir rotatoire, elle a fait tourner le plan de polarisation de la lumière qui n'est plus perpendiculaire à l'analyseur : la lumière peut traverser.

Pour obtenir à nouveau un écran sombre (image ci-dessous en bas), il faut tourner l'analyseur d'un angle α correspondant au pouvoir rotatoire de l'échantillon.



Remarque : Pourquoi utiliser une lumière monochromatique ? Car le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ dépend de la longueur d'onde. Si la lumière utilisée est polychromatique, on ne parviendra pas à avoir extinction pour toutes les longueurs d'onde en même temps.

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell c$$

avec :

- α : le pouvoir rotatoire (en $^{\circ}$) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^T$: le **pouvoir rotatoire spécifique** (en $^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$) ;
- ℓ : la longueur traversée par la lumière dans l'échantillon (en dm) ;
- c : la concentration massique de la solution, en ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^T$ permet de **caractériser une molécule chirale**. Cette grandeur dépend cependant :

- de la température T ;
- de la longueur d'onde du rayonnement incident (généralement, la mesure est effectuée à une longueur d'onde de 589,3 nm, correspondant à la raie D du sodium) ;
- du solvant.

Par exemple, le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène est noté :

$$[\alpha_{+}]_{\text{D}}^{25} = 10,6^{\circ} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1} \text{ (dans l'éthanol)}$$

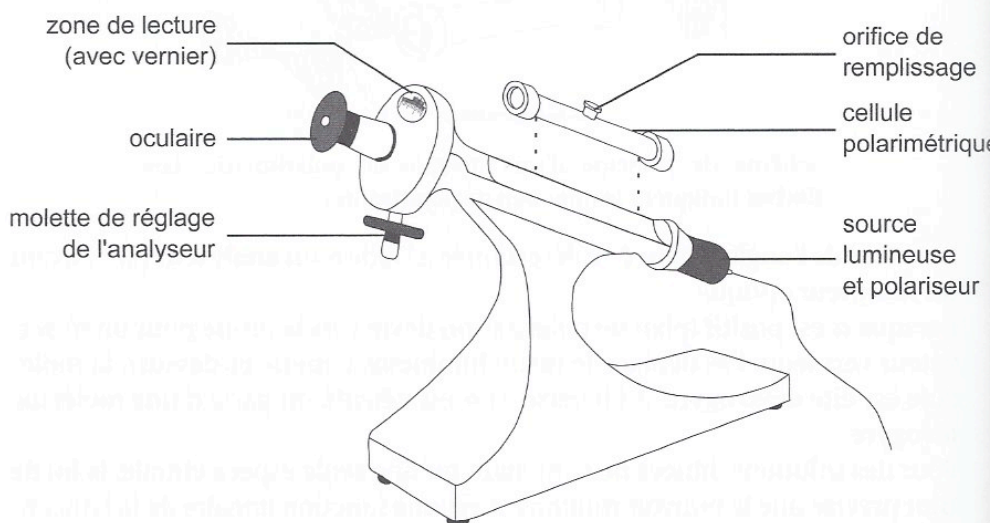
Si la solution étudiée contient plusieurs molécules chirales (notées i , de concentration massique c_i et de pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha_i]_{\lambda}^T$), la loi de Biot est additive :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \ell c_i$$

Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques **opposés**. Par conséquent, un mélange en proportions égales de ces deux énantiomères, appelé **mélange racémique**, ne présente pas d'activité optique.

Dispositif expérimental

La mesure du pouvoir rotatoire peut s'effectuer à l'aide d'un **polarimètre de Laurent** représenté sur la figure suivante.



Un modèle de polarimètre de Laurent.

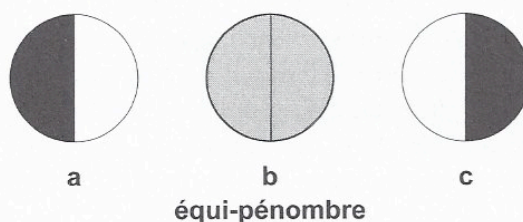
Cet appareil est composé des éléments suivants :

- une **source lumineuse** (en général une lampe à vapeur de sodium) qui produit une lumière monochromatique **non polarisée** ;
- un **polariseur fixe** ;
- une **cellule polarimétrique** contenant la solution ;
- un **analyseur mobile**, actionné par une molette et relié à une échelle munie d'un vernier permettant de lire la valeur du pouvoir rotatoire.

En regardant dans l'oculaire, on observe que le champ de vue est divisé verticalement en **deux demi-plages** d'intensité lumineuse différente. En fonction de la position de l'analyseur, l'intensité lumineuse relative des deux demi-plages varie.

Ainsi, en tournant la molette, on passe d'une situation extrême où l'une des demi-plages est noire et l'autre très brillante à la situation symétrique (figures **a** et **c**). Entre les deux, il existe un réglage de la molette pour lequel on observe une zone de pénombre uniforme entre les deux demi-plages (figure **b**) : on parle d'**équi-pénombre**.

La détermination du pouvoir rotatoire est effectuée en réglant la molette de sorte à observer l'équi-pénombre.



Intensité lumineuse relative entre les deux demi-plages observées en fonction de la position de l'analyseur.

La valeur d'angle ainsi obtenue correspond au pouvoir rotatoire de l'échantillon **modulo 180°**.

Ainsi, une mesure d'angle de 10,00° peut correspondre à un pouvoir rotatoire de +10,00°, ou -170,00°.

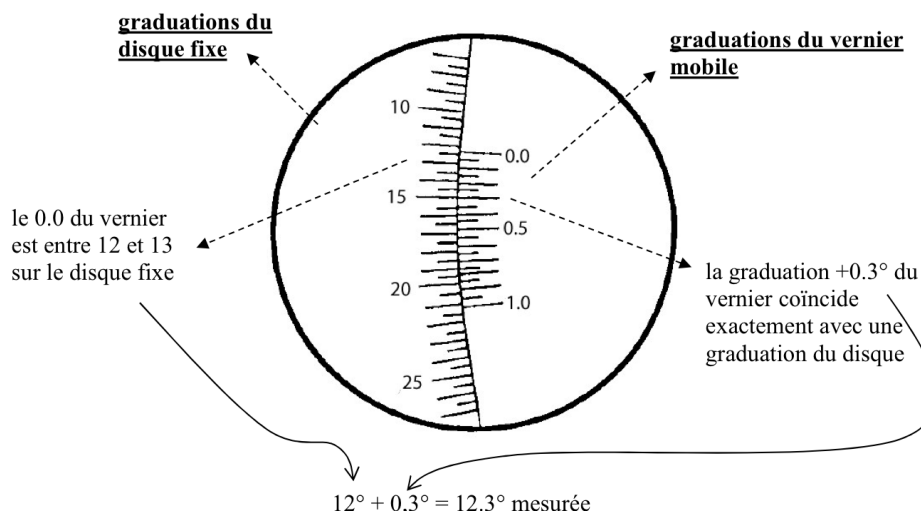
Remarque : Les pouvoirs rotatoires étant en général compris entre -180° et +180°, on se limite à ces deux valeurs. Mais en théorie, un mesure d'angle de 10° pourrait également correspondre à +190°, +370°, -350°...

Si on ignore si une substance est lévogyre ou dextrogyre, il faudra faire au moins deux mesures, avec deux concentrations différentes.

Exemple : On réitère la mesure précédente, avec une solution deux fois moins concentrée. Si on mesure un angle de 5,00° (10,00°/2), c'est que le pouvoir rotatoire de la première solution était 10,00°, et que la substance est dextrogyre. Si on mesure un angle de -85,00°, c'est que le pouvoir rotatoire de la première solution était -170,00°, donc que la substance est lévogyre.

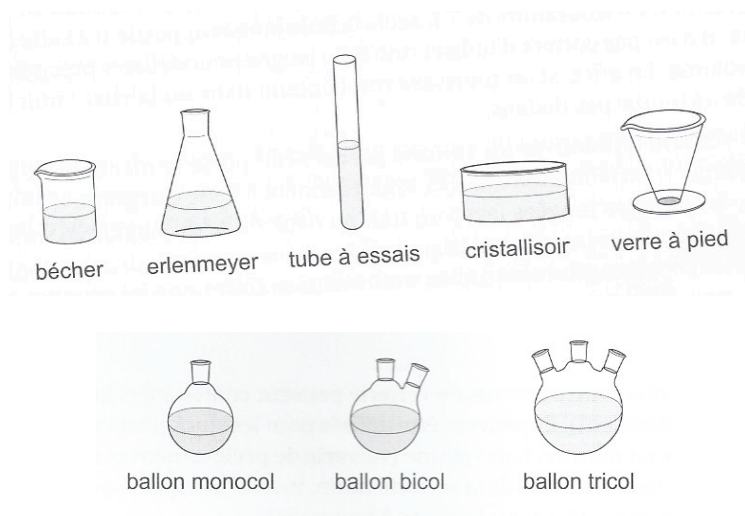
ANNEXE : Indication sur la lecture de l'angle :

La rotation de l'analyseur et du cercle gradué s'est faite dans le sens des aiguilles d'une montre. Il faut lire le vernier à partir de son zéro vers le bas (signe +).



Verrerie de laboratoire

☑ **Les contenants** : Ils servent à conserver un liquide pendant la durée d'une manipulation. En fonction de la nature et de la quantité de liquide à stocker, plusieurs ustensiles sont disponibles :

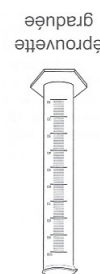


☑ **Verrerie de prélèvement et de mesure** :

Mesure grossière :

Parfois, il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision sur un volume de liquide comme dans le cas :

- d'un solvant en chimie organique
- d'eau à rajouter lors d'un titrage
- d'un réactif en excès...



La mesure grossière d'un volume est réalisée grâce à une **épiprouvette graduée**. Cependant, il ne faut utiliser les graduations d'un bécher ou d'un erlenmeyer pour mesurer un volume, même grossièrement !!

Mesure précise :

Un volume de liquide doit être mesuré avec précision dans les cas suivants :

- Volume d'un réactif limitant en chimie organique
- Volume d'une solution à titrer ou d'un réactif titrant
- Préparation d'une solution de concentration précise

Deux types de verrerie de précision sont à distinguer :

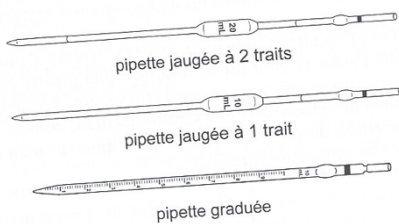
□ La verrerie qui **contient** un volume précis : elle porte la mention « **In** » pour « Intérieur ». En laboratoire de TP, seule la **fiolle jaugée** appartient à cette catégorie. Il n'est pas correct d'utiliser une fiolle jaugée pour délivrer un volume précis. En effet, si on transvase son contenu dans un bécher : tout le liquide ne tombe pas dedans.



fiolle jaugée

□ La verrerie qui **délivre** un volume précise : elle porte la mention Ex pour « Expurger ». En labo de TP, appartiennent à cette catégorie :

- les **pipettes jaugées** (avec un ou deux traits de jauge)
- les **pipettes graduées** : elles sont moins précises que les précédentes. Elles peuvent être utilisées lorsque la précision du volume prélevé est moins critique, mais également si aucune pipette jaugée n'est adaptée pour prélever le volume voulu.
- Les **burettes graduées** : utilisées pour les titrages volumétriques.



pipette jaugée à 2 traits

pipette jaugée à 1 trait

pipette graduée

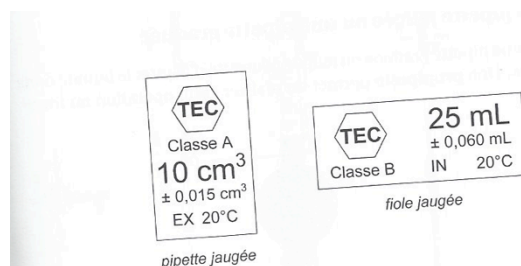


burette graduée

Incertitude sur le volume

Généralement, l'ustensile de verrerie indique le volume qu'il contient ou délivre ainsi que l'incertitude sur cette valeur. Ces indications sont valides **à condition que l'instrument soit utilisé correctement**. De plus, une indication de classe de verrerie est inscrite.

- **Classe A** : incertitude relative inférieure à 0,2% sur le volume indiqué.
- **Classe B** : incertitude relative inférieure à 0,5% sur le volume indiqué.



- L'indication de gauche ci-dessus lue sur une pipette jaugée précise que : la pipette jaugée (de classe A et de marque TEC) remplie d'eau à 20 °C délivre 10 mL à plus ou moins 0,015 mL.
- L'indication de droite lue sur une fiolle jaugée signifie que : la fiolle jaugée (de classe B et de marque TEC) remplie d'eau et ajustée au trait de jauge à 20 °C contient 25 mL à plus ou moins 0,060 mL.

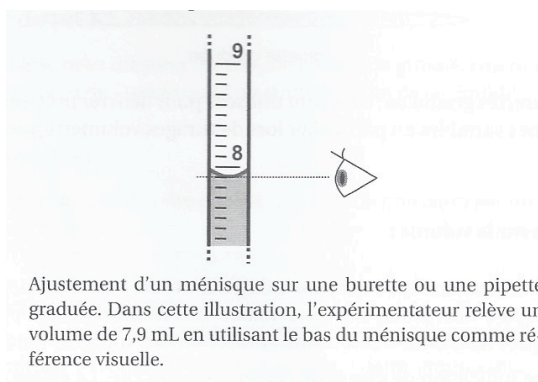
✓ Les bons gestes

Lecture et ajustement d'un volume

Le bas du ménisque sert de référence visuelle.

Cette référence doit être utilisée pour ajuster le volume d'une fiole jaugée ou d'une pipette jaugée et pour lire le volume d'une pipette graduée ou d'une burette.

- L'élément de verrerie doit être rigoureusement vertical
- L'observation du ménisque doit se faire dans un plan horizontal afin d'éviter les erreurs de parallaxe.



Utiliser une pipette jaugée ou une pipette graduée

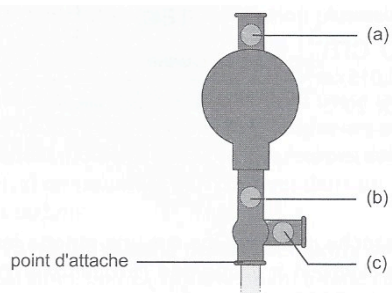
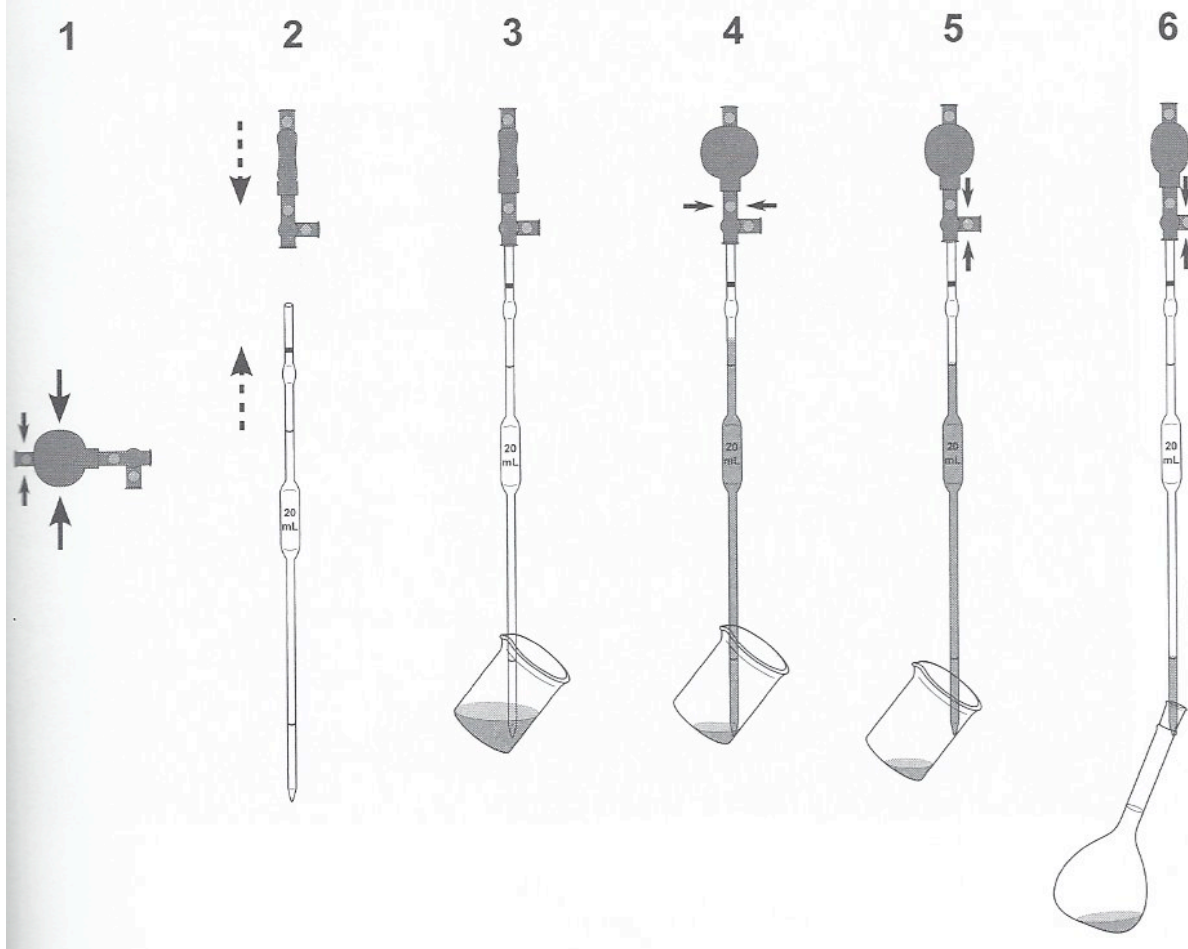


Schéma d'une propipette. Le point (a) permet de laisser sortir l'air de la poire lorsqu'on la comprime. Le point (b) entraîne la montée du liquide dans la pipette. Le point (c) permet l'expulsion du liquide de la pipette.

Pour effectuer un prélèvement grâce à une pipette et une propipette, il est nécessaire de suivre les étapes suivantes :

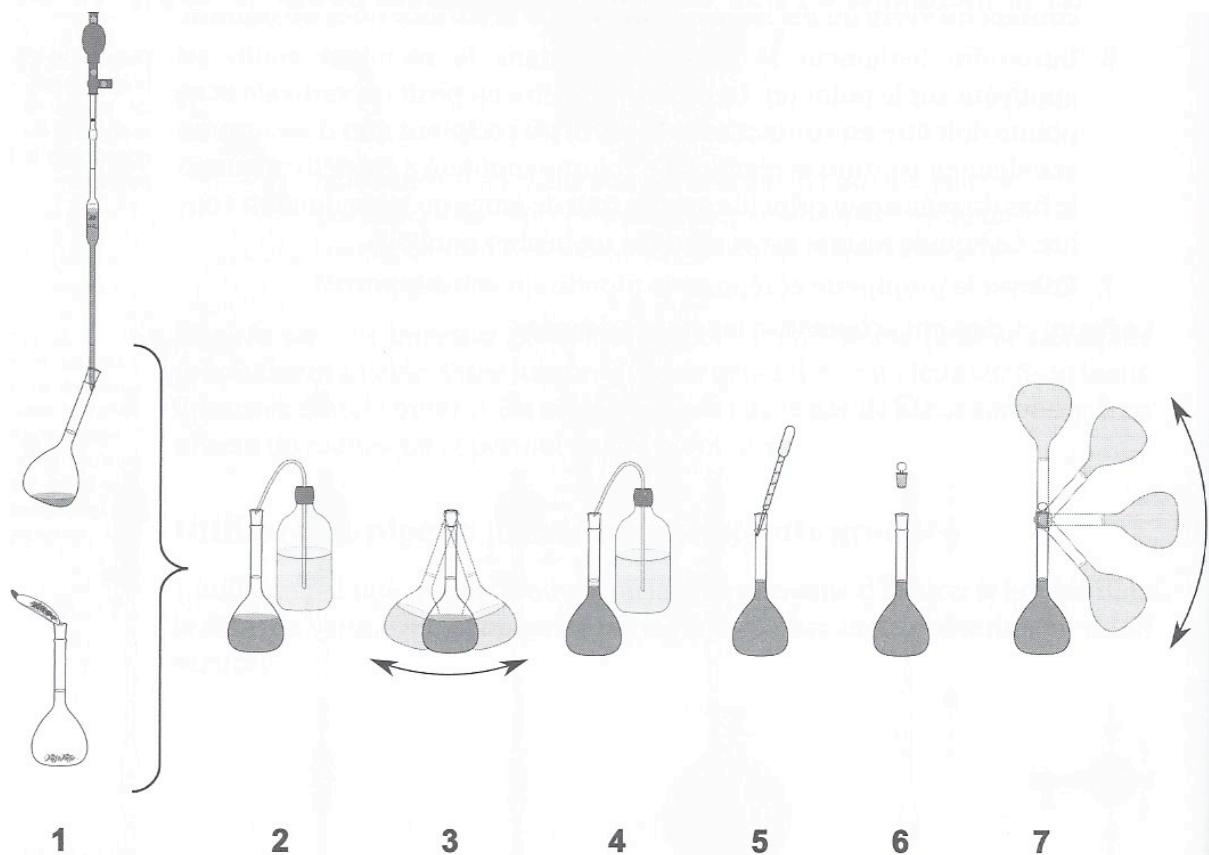
1. Vider l'air de la partie sphérique de la propipette en appuyant simultanément sur le corps et sur le point (a).
2. Fixer la propipette sur la pipette.
Sécurité : le bout de la pipette peut se casser en l'enfonçant dans la propipette. Pour minimiser ce risque, il faut tenir les deux instruments **au plus près du point d'attache**.
3. Plonger la pointe de la pipette dans un bécher contenant la solution à prélever. Une main tient l'ensemble pipette + propipette en **position verticale**, l'autre tient le bécher incliné à 45° . Il est possible de maintenir la pipette dans le bec du bécher pour augmenter la stabilité.
4. Aspirer **lentement** le liquide en appuyant sur le point (b) de la propipette. Dépasser le trait de jauge ou la graduation voulue d'environ 1 cm.
5. Appuyer sur le point (c) pour expulser le liquide de la pipette et ajuster le ménisque au trait de jauge en plaçant la pointe de la pipette **au contact du verre** du bécher et **au-dessus de la surface libre du liquide**.
6. Introduire lentement le prélèvement dans le récipient voulu en appuyant sur le point (c). La pipette doit être en position verticale et sa pointe doit être **en contact avec la paroi du récipient** afin d'assurer un écoulement continu et régulier. Le volume souhaité a été délivré quand le bas du ménisque coïncide avec le trait de jauge ou la graduation voulue. Le liquide restant est versé dans un bécher poubelle.
7. Enlever la propipette et reposer la pipette sur son support.



Utiliser une fiole jaugée

1. Introduire dans la fiole jaugée un volume précis prélevé grâce à une pipette jaugée ou une masse précise pesée dans une soucoupe ou un sabot de pesée avec une balance de précision. Prendre soin de ne pas mettre de liquide ou de solide sur le col de la fiole.
2. Remplir la fiole à environ 2/3 de son volume avec le solvant.
3. Agiter latéralement pour homogénéiser la solution.
4. Continuer le remplissage en agitant de temps en temps pour que la solution soit la plus homogène possible.
5. Ajuster au trait de jauge avec une pipette Pasteur pour plus de précision.
6. Boucher la fiole avec un bouchon.
7. Terminer l'homogénéisation en la retournant plusieurs fois.

La figure ci-dessous schématise les étapes décrites.



Rendement en chimie organique

Le but d'une synthèse est de transformer un réactif organique A en une molécule cible P avec le meilleur rendement possible.

Comment définit-on et calcule-t-on le rendement ?

Tout d'abord, la quantité de matière initiale de A (masse molaire M_A) que l'on introduit dans le montage, notée n_0 , est précisément déterminée, en général par la pesée d'une masse m_0 de A sur une balance de précision si A est un solide : $n_0 = \frac{m_0}{M_A}$.

Si A est un liquide, on peut aussi réaliser une pesée, mais il est souvent plus commode de prélever un volume V_0 , par exemple avec une pipette graduée. Si ρ_A est la masse volumique de A, alors $n_0 = \frac{\rho_A V_0}{M_A}$.

La quantité de P obtenue après réaction, séparation, purification, est déterminée de la même manière et notée n_p .

On écrit alors l'équation chimique de la réaction de synthèse, par exemple : $A + B \rightarrow 2P + Q$.

La **quantité maximale théorique de P** n_{max} correspond à la quantité de P que l'on peut espérer obtenir **si la réaction de synthèse atteint son avancement maximal**.

Si le **réactif limitant** est A, alors dans cet exemple, la quantité maximale de P est $n_{max} = 2\xi_{max} = 2n_0$.

Mais on ne récupère jamais en fait jamais cette quantité maximale !

Il y a de nombreuses raisons à cela :

- lors de la réaction de synthèse :
 - o raison thermodynamique : si la réaction conduit à un équilibre, on ne peut espérer atteindre ξ_{max} ;
 - o raison cinétique : ξ_{max} s'obtient souvent en théorie au bout d'un temps infini... or il faut bien arrêter à un moment la réaction ;
 - o possibilité de réactions jumelles parasites, consommant A pour produire des impuretés ;

- lors de l'isolement et de la purification : chaque étape (extraction, filtration...) conduit inévitablement à des pertes.

On appelle rendement de la synthèse le rapport entre la quantité de P effectivement obtenue n_p et la quantité maximale théorique n_{max} :

$$\rho = \frac{n_p}{n_{max}}$$

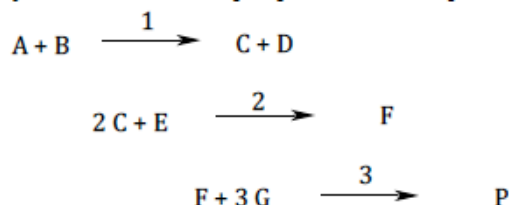
N.B. $0 \leq \rho \leq 1$, mais on le multiplie en général par 100 pour donner le résultat sous forme d'un pourcentage.

Dans l'exemple ci-dessus ($A + B \rightarrow 2P + Q$) :

$$\rho = \frac{n_p}{2n_0}$$

Cas des synthèses multi-étapes

Le plus souvent, il faut plusieurs réactions chimiques à réaliser successivement pour obtenir la transformation de A en P que l'on souhaite. Chacune des réactions est caractérisée par une équation chimique. Par exemple, une synthèse en trois étapes pourrait correspondre au schéma suivant :

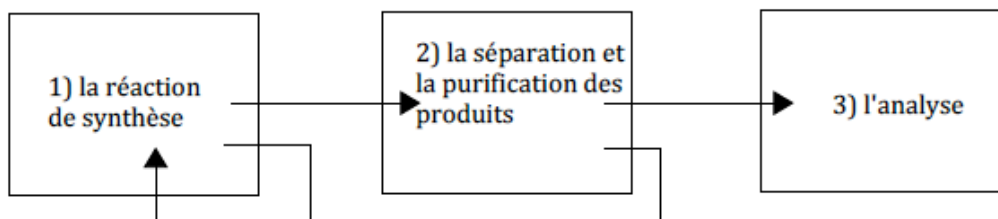


B, E et G sont des réactifs organiques ou inorganiques généralement introduits en excès ; D est un sous-produit que l'on élimine.

Remarquons que les trois réactions peuvent être menées dans le même réacteur : on introduit d'abord B, puis quand on pense la réaction terminée, on ajoute E, puis ultérieurement G.

Mais s'il y a des incompatibilités, il peut être nécessaire de procéder à l'isolement intermédiaire de C et/ou de F...

On peut schématiser le passage par plusieurs réactions de synthèses, éventuellement avec séparations intermédiaires :



Le rendement global de la synthèse se calcule alors de la même façon que précédemment, en définissant la quantité maximale théorique de P comme la quantité que l'on obtiendrait si chaque réaction de synthèse atteignait son avancement maximal.

Ainsi, dans l'exemple de la page précédente, la quantité maximale de C est n_0 d'après la stœchiométrie de la réaction 1.

Donc, d'après 2, la quantité maximale de F est $\frac{n_0}{2}$.

Enfin, d'après 3, on trouve la quantité maximale théorique de P : $n_{max} = \frac{n_0}{2}$.

Finalement, le rendement est :

$$\rho = \frac{2n_P}{n_0}$$

Bien sûr, si on a isolé C (quantité n_C) et F (quantité n_F), on peut déterminer les rendements de chaque étape intermédiaire : $\rho_1 = \frac{n_C}{n_0}$; $\rho_2 = \frac{2n_F}{n_C}$; $\rho_3 = \frac{n_P}{n_F}$... et montrer $\rho = \rho_1 \times \rho_2 \times \rho_3$.

Le rendement global d'une synthèse est le produit des rendements intermédiaires.