

Techniques expérimentales

Bibliographie

Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard, Dunod.

Avant la manipulation

Il faut se renseigner sur les produits chimiques. Au pire, il doit y avoir une étiquette sur la bouteille.

Choix des solvants Selon le rôle de la substance lors de la manipulation, on peut envisager de la remplacer par une autre molécule moins toxique. Par exemple, si un mode opératoire préconise l'utilisation du méthanol comme solvant, il est souvent possible d'utiliser à la place de l'éthanol qui possède des propriétés voisines.

1 Préparation des solutions

Choix de verrerie

Volumes peu précis Pour des volumes peu précis, utiliser des éprouvettes graduées. Typiquement pour les titrages où on veut remonter à la quantité de matière et donc le volume d'eau ajouté (pour que les électrodes trempent) n'a pas d'importance. Si on fait un suivi colorimétrique, le volume n'a pas d'importance. Si on fait un suivi par absorbance ou conductimétrique, il faut prendre en compte la dilution dans les calculs.

Volume précis Pour stocker un volume précis, on utilise de la verrerie portant la mention "In" comme une fiole jaugée. Pour délivrer un volume précis, on utilise de la verrerie portant la mention "Ex", comme des pipettes jaugées et graduées. *De plus, une indication de classe de verrerie est inscrite. La classe A correspond à une incertitude relative inférieure à 0,2 % sur le volume total indiqué, alors que la classe B correspond à une incertitude relative inférieure à 0,5 %.*

Solvants organiques et verrerie de précision La verrerie de précision est conçue pour mesurer les volumes indiqués dans le cas de solutions aqueuses. La précision n'est pas assurée avec des solvants ne possédant pas les mêmes propriétés physiques et en particulier pas la même viscosité.

Mélange vigoureux Lorsqu'il faut agiter vigoureusement pour maximiser la surface de contact, utiliser un erlenmeyer au lieu d'un bécher.

Dégagement gazeux Utiliser un erlenmeyer au lieu d'une ampoule à décanter si on s'attend à de forts dégagements gazeux : l'ampoule à décanter supporte moins les hautes pressions.

Entonnoirs, ampoule de coulée Pour transférer des solides, utiliser des entonnoirs à solide (plastique). Pour verser des liquides dans une ampoule à décanter, utiliser un entonnoir à liquide en verre. Les liquides peuvent aussi être introduits au goutte à goutte dans un ballon à l'aide d'une ampoule d'addition isobare appelée aussi ampoule de coulée isobare. La tubulure latérale permet d'assurer l'égalité des pressions de part et d'autre du robinet et donc de réaliser le goutte-à-goutte avec l'ampoule fermée.

Pipetage

Pipetage Pour ne pas casser la pipette et se transpercer la main, il faut insérer la pipette dans le ballon en la tenant au plus près du point d'attache. 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. Pour la lecture, il faut tenir la pipette verticale et repérer le bas du ménisque. Pour s'affranchir de l'hystérésis de mouillage, la convention est de monter au dessus du trait puis redescendre.

Dé-pipetage 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. Pour que l'écoulement rampant se termine, il faut attendre quelques secondes. Pour une pipette avec un seul trait de jauge, ne pas essayer de faire tomber le liquide au bout de la pipette : elle est calibrée pour avoir un état final d'équilibre de la pression intérieure avec la pression atmosphérique. *Sur la verrerie délivrant un volume précis de solution (Ex) est noté un temps, en général 15 ou 30 secondes. Il correspond au temps de drainage qu'il faut attendre avec la pipette en position verticale, pour que le film de liquide qui se forme par mouillage sur les parois de verre s'écoule complètement.*

Pesée

Précaution Il ne faut pas déplacer les balances de précision.

Erreurs de mesure Les sources d'erreurs lors d'une pesée sont multiples (i) Courants d'air (ii) caractère hygroscopique de la substance pesée. Elle absorbe de la vapeur d'eau atmosphérique et sa masse augmente au cours de la pesée. (iii) Parois du récipient de pesée chargées par électrisation. Des molécules d'eau de l'air ambiant viennent s'y déposer, augmentant ainsi la valeur de la masse pesée. Pour pallier ce problème, on peut « décharger » le récipient en le touchant avec une main non gantée.

"Environ exactement" Lorsque le protocole indique peser "environ exactement" 1g de réactif, on n'est pas nécessaire de mesurer exactement 1g de réactif limitant : on peut introduire une masse proche de 1g mais connue avec le plus de précision possible.

Dilution et dissolution

Fiole jaugée Quand on complète une fiole jaugée, il faut homogénéiser aux 2/3. Pour compléter au trait de jauge, finir les dernières gouttes avec une pipette Pasteur.

Dissolution d'un solide Lors d'une dissolution d'un solide, il faut d'abord dissoudre le solide dans un bécher (hors de la fiole) en l'introduisant dans un fond d'eau. Penser à laver la soucoupe ou le sabot de pesée avec le solvant s'il reste des traces de solide dessus. *Pour aider à la dissolution d'un solide, il est possible de placer la fiole dans une cuve à ultra-sons. Par contre, il ne faut pas chauffer le liquide car sa dilatation fausse la lecture du volume.*

Chauffage, réfrigérant

Accompagnement du chauffage Un chauffage s'accompagne toujours d'un support boy sous le chauffeur pour le baisser vite et d'une pince pour le bécher ou le ballon qui est chauffé.

Réfrigérant On utilise un réfrigérant pour des réactions chauffées ou exothermiques. L'intérieur peut être ondulé pour augmenter la surface de contact. L'eau arrive par le bas du réfrigérant. Un fort débit n'est pas nécessaire pour assurer la circulation d'eau et risquerait de provoquer des fuites. Sécurité : les vapeurs produites ne doivent pas dépasser le tiers du réfrigérant. Quand le ballon est à température ambiante, fermer le robinet d'eau, remonter le réfrigérant en l'attachant avec la pince trois-doigts et récupérer le ballon pour les traitements ultérieurs. Sécurité : si l'arrêt de la circulation d'eau se fait lorsque le milieu réactionnel est encore chaud, des vapeurs risquent de s'échapper.

Graissage du rodage La graisse assure une bonne étanchéité du montage et permet de retirer plus facilement les éléments de verrerie lors du démontage. Cependant, si trop de graisse est appliquée, elle risque de souiller le milieu réactionnel. Pour éviter cela, un trait vertical de graisse est déposé sur la partie mâle du rodage. La rotation de la verrerie lors de l'emboîtement de la partie femelle permet de la répartir uniformément.

A faire Mettre un thermomètre pour monitorer. Pour accélérer le chauffage, on peut calorifuger avec une feuille d'aluminium. Monter les tuyaux sur le réfrigérant avant de la monter.

Sécurité Ne pas réchauffer un récipient clos pour éviter la surpression et l'explosion. Ne pas approcher des gants d'une source de chaleur : banc Kofler, bec électrique, flamme, ballon. Ne pas laisser les tuyaux en caoutchouc du réfrigérant en contact avec la plaque chauffante car ils risquent de fondre.

Agitation

Olives et ballons Les olives sont pour les ballons, les barreaux pour les fonds plats.

Rinçage

Les instruments qui permettent de prélever ou de délivrer un volume précis (pipettes, burettes) doivent être rincés avec la solution considérée pour minimiser l'incertitude sur la concentration de cette dernière. A contrario, une fiole jaugée ne doit pas être rincée avec la solution mère pour ne pas faire d'erreur sur la quantité de matière de soluté contenu dans la fiole. On peut éventuellement la rincer avec le solvant.

Séchage

Pas de verrerie de précision à l'étuve La verrerie de précision ne doit en aucun cas être chauffée à haute température car la dilatation du verre peut diminuer irréversiblement la précision de l'instrument

Appareil de Dean-Stark

Utilisation On l'utilise lorsque l'eau est un produit secondaire comme l'acétalisation ou l'estérification.

Interprétation hétéroazéotropique La teneur en eau du mélange réactionnel est inférieure à la composition hétéroazéotropique eau-toluène. Les vapeurs sont donc de composition plus riche en eau que le milieu : l'eau est

alors éliminée. Comme l'eau est plus dense que le toluène, il ne ressort pas de la cartouche graduée. *Dans le cas de l'hydrodistillation à la vapeur, c'est l'eau qui est en excès. Dans le cas de l'entraînement à la vapeur, le milieu est préchauffé préalablement, puis chauffé par la vapeur et distillé avec elle. Le composé naturel est entraîné par la vapeur d'eau. De cette façon, il n'est pas chauffé directement. Cette méthode est donc utilisée si le composé à extraire peut se dégrader à chaud comme c'est le cas, par exemple, des essences de fleurs.*

Volume d'eau recueilli Suite à la démixtion de l'eau et du toluène, l'avancement de la réaction pourrait être déterminé par simple lecture du volume d'eau dans le tube gradué. Si le solvant ou les réactifs ne sont pas anhydres, le volume d'eau recueilli sera supérieur au volume théorique.

Pourquoi l'APTS ? Contrairement aux acides aqueux (comme l'acide chlorhydrique HCl ou l'acide sulfurique), l'acide paratoluène sulfonique est une source organique de protons H^+ qui n'introduit pas d'eau dans le milieu réactionnel.

Alternative verte au toluène ? Depuis des décennies, le toluène est utilisé pour déterminer la teneur en eau des aliments. Mais sa toxicité a conduit au développement de distillations basées sur des solvants « verts » comme le (+)-limonène, formant un hétéroazéotrope avec l'eau à 97,4 degrés C.

Appareil de Soxhlet

Utilisation Les réactions d'aldolisation et de cétolisation sont des réactions équilibrées. Dans le cas de la cétolisation, l'équilibre est défavorable au produit (cétol). L'appareil de Soxhlet, utilisé sous catalyse basique hétérogène, permet de déplacer l'équilibre dans le sens direct en isolant le compartiment de synthèse du cétol de son compartiment de stockage.

Fonctionnement sur un exemple L'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2(s)$ (catalyseur solide basique) est placé dans la cartouche poreuse disposée dans le corps de l'appareil de Soxhlet : c'est le compartiment de synthèse. La propanone (réactif) est introduite dans le ballon : c'est le compartiment de stockage. Un bain d'huile vaporise la propanone dont les vapeurs sont condensées dans le réfrigérant et retombent dans le corps central de l'appareil au contact de l'hydroxyde de baryum : c'est là que la réaction de cétolisation a lieu. Lorsque le volume du milieu réactionnel, alimenté en continu en propanone par le reflux, est suffisamment important, le siphon assure la vidange du compartiment de synthèse vers le ballon. L'hydroxyde de baryum étant insoluble dans la propanone et dans le cétol, seuls le cétole formé et la propanone n'ayant pas réagi sont entraînés vers le ballon. La cétolisation a donc uniquement lieu dans le compartiment de synthèse et l'absence de base dans le ballon empêche la rétro-cétole du cétole. Lors des cycles ultérieurs, étant que le produit d'intérêt (cétol) a une température d'ébullition plus élevée que le réactif (cétone), seul le réactif est vaporisé et est donc recyclé via le tube d'admission vers le compartiment de synthèse. Le ballon, lieu de stockage du produit, s'enrichit donc en cétole et s'appauvrit en cétone.

2 Méthodes de dosage

Dosage et titrage

Un dosage est l'action qui consiste à déterminer la quantité d'une substance précise (l'analyte) présente dans une autre ou dans un mélange (la matrice). On distingue le dosage par étalonnage (non destructif) et le dosage par titrage (destructif) qui s'appuie sur une réaction chimique. Une réaction de dosage doit être unique, totale, rapide (3).

Point de fin de titrage vs. point d'équivalence

Le point de fin de titrage, qui selon le suivi, peut être un point anguleux, un point de pente/dérivée maximale, n'est pas nécessairement le point d'équivalence qui est le point de stoechiométrie 1 : 1.

Choix des volumes et concentrations de l'espèce titrante/à titrer

Volume équivalent Lorsqu'aucune indication particulière n'est donnée, il faut toujours maximiser les volumes à mesurer de sorte à minimiser l'incertitude relative $\Delta V/V$. Ainsi, on préfère prélever un grand volume de réactif à titrer et choisir la concentration du réactif titrant de sorte à obtenir un volume équivalent important.

Saut de pH Pour maximiser l'amplitude du saut de pH, prendre des solutions plutôt concentrées.

Verrerie du dosage

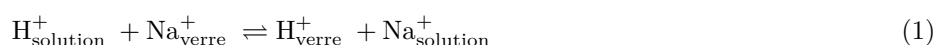
Remplissage du burette Quand on remplit une burette, vérifier qu'il n'y a pas de bulle de burette.

pH-métrie

Principe La pHmétrie est une technique potentiométrique d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons présents en solution. Cette technique nécessite d'utiliser une électrode indicatrice spécifique sensible aux protons appelée électrode de verre, associée à une électrode de référence. Par définition :

$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \approx -\log\left(\frac{c_{H_3O^+}}{c^\circ}\right) \quad \text{où } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Electrode de verre L'électrode de verre du pH-mètre est une électrode spécifique à H^+ et est constituée d'un bulbe de verre d'épaisseur $50 \mu\text{m}$ qui plonge dans la solution dont on veut mesurer le pH. Elle est constituée d'un fil d'argent couvert de AgCl, trempant dans une solution de (H^+, Cl^-) à 0.1 mol/L et séparée de l'analyte par une membrane de verre de 0.1 mm d'épaisseur. Le schéma est le suivant : composition solution | interface de silice hydratée | verre | interface de silice hydratée | solution interne. Le bulbe de l'électrode de verre est formé d'une membrane de silice hydratée. Celle-ci est constituée d'un réseau tridimensionnel de groupements silicoxy SiO_4^{4-} . Les charges négatives des groupements silicates sont compensées par la présence de cations monovalents (généralement du sodium) dans les interstices de la structure. L'intérieur de la membrane est du verre sec et à la surface se trouve une couche silice hydratée. Au niveau des deux interfaces silice hydratée - solution, une réaction d'échange entre les ions Na^+ et les protons H^+ a lieu selon l'équilibre suivant :



Si les concentrations en protons de part et d'autre de la membrane diffèrent, une dissymétrie de charges se crée entre les deux interfaces, conduisant à l'apparition d'une différence de potentiel appelée potentiel de membrane. Cette d.d.p. est reliée au pH de la solution par une relation affine. Notons que les échanges ioniques au niveau de la membrane ne mettent en jeu que très peu d'ions et ne modifient pas la concentration en ions de la solution. L'électrode de verre peut être combinée avec une électrode de référence Ag/AgCl dans un autre compartiment. Sinon, il faut utiliser une électrode de référence en solution.

Théorie et potentiel de jonction La différence d'activité en H^+ de part et d'autre de la membrane crée un potentiel de membrane ou de jonction $\Delta E_{sp} = RT/F \ln(a_{H^+}^{\text{analyte}}/a_{H^+}^{\text{ref}})$, qui est une fonction affine du pH. Ainsi, on peut étalonner l'électrode avec deux solutions tampon à pH 4 et 7 si on travaille en milieu acide, pH 7 et 10 si on travaille en milieu basique. On ajoute généralement un colorant aux solutions tampon commerciales pour les distinguer.

Nettoyage de l'électrode de verre Pour la nettoyer, il faut rincer à l'eau distillée et tapoter au papier Joseph, sans frotter pour éviter les phénomènes de triboélectricité qui peuvent perturber la mesure.

Conservation de l'électrode de verre Elle se conserve dans de l'eau distillée (ou une solution saline diluée telle que du KCl?). Il ne faut pas qu'elle trempe dans de la soude concentrée qui va boucher les sites d'absorption.

Limites : dépendance en température Le pH des solutions tampon dépend de la température. Cependant, une dépendance tabulée est connue par l'appareil. En entrant la température, le pH-mètre corrige.

Limites : erreur alcaline basique, erreur acide Lorsque $pH > 12$, l'activité des autres petits cations comme Na^+ et Li^+ qui peuvent s'échanger à la membrane ne sont plus négligeables et le pH est sous-estimé : on parle d'erreur alcaline basique. *Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour mesurer des pH très élevés appelées électrodes de haute alcalinité. Elles sont constituées d'un verre enrichi en ions lithium et peuvent mesurer des pH proches de 13.* A $pH < 0.5$ on constate que la valeur de la mesure est trop élevée, on parle d'erreur acide.

Papier pH Pour estimer rapidement le pH d'une solution aqueuse, on peut utiliser de fines bandelettes de papier imprégnées de plusieurs indicateurs colorés acido-basiques appelées « papier pH ». Il convient d'utiliser une baguette de verre pour déposer une goutte de solution à analyser sur un petit morceau de papier pH (et non de tremper le papier directement dans la solution). On compare ensuite la couleur du papier avec l'échelle de teinte fournie.

pH en milieu ammoniacal En milieu ammoniacal, le pH est défini à partir de l'activité du proton sous forme solvatée :

$$pH = -\log(a_{NH_4^+})$$

Il existe des électrodes de verre spécialement conçues pour chaque type de solvant : le solvant de la solution interne est le même que le solvant dans lequel plonge l'électrode de verre.

Titration colorimétrique

Visualisation Pour aider la visualisation, il faut mettre un fond blanc sous le bécher pour mieux voir. De plus, on peut mettre un bécher témoin "avant" à côté du bécher titré pour repérer le virage. On peut aussi faire un titrage rapide pour estimer grossièrement le volume équivalent puis un titrage goutte à goutte ou encore faire un "essai à la goutte", en titrant dans un tube à essai une goutte de volume approximatif 0.05 mL .

Indicateurs colorés acido-basiques Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base où l'acide et la base n'ont pas les mêmes couleurs. La zone de virage se situe entre $pK_A \pm 1$ i.e. 90%/10% de prédominance. Un

indicateur coloré acido-basique est adapté à un titrage si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage. On ajoute un indicateur coloré en quantité négligeable pour ne pas modifier le pH.

Indicateur	pK _A à 25°	milieu acide	milieu basique	zone de virage
Hélianthine	3,7	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	5,0	rouge	jaune	4,2 – 6,2
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	9,6	incolore	rose	8,0 – 9,9

Spectrophotométrie UV-visible

Spectrophotomètre L'absorbance (ou la transmittance) peut être mesurée par un spectrophotomètre. À partir d'une source de lumière polychromatique, un système dispersif (prisme, réseau) et un diaphragme permettent de sélectionner la longueur d'onde souhaitée. Après absorption d'une partie des radiations par la solution, un photodétecteur recueille l'intensité transmise. L'afficheur du spectrophotomètre donne directement l'absorbance (ou la transmittance) de la solution. Si l'absorbance de la solution étudiée est supérieure à 2, le spectrophotomètre "sature", il convient de la diluer en conséquence.

Hypothèses de la loi de Beer-Lambert La solution doit être (i) assez diluée pour la linéarité (ii) assez diluée pour l'homogénéité, la limpidité, l'absence d'agréats et de particules diffusantes (iii) espèces ni fluo ni phosphorescentes (iv) lumière monochromatique (v) contrôle de la température.

Intérêts du maximum d'absorption L'intérêt de se placer au maximum d'absorption est (i) augmenter la sensibilité $dA/dc = \epsilon_\lambda l$ (ii) minimiser l'incertitude sur A_λ que puisque $dA_\lambda/d\lambda = 0$, une variation de λ (due au spectrophotomètre) induit une variation de A du deuxième ordre. La haute valeur d'absorbance permet d'utiliser des solutions plus diluées, et donc de rester dans le cadre des approximations de la loi de Beer-Lambert).

Faire le blanc Faire le blanc permet de s'affranchir de l'absorbance du solvant et de toutes les espèces chimiques présentes dans "le blanc", ainsi de la réflexion due à la cuve.

Dépendances du coefficient d'extinction molaire Il dépend de l'espèce, du solvant, de la longueur d'onde, de la température.

Réalisation pratique Garder la même cuve pour avoir toujours la même erreur due aux défauts de surface de la cuve. Rincer quelques fois la cuve avec la solution à analyser avant de l'analyser pour enlever la solution d'avant. Essuyer avec un mouchoir non abrasif.

Matériau de la cuve Plusieurs matériaux de cuves sont disponibles. Le plastique : ce sont des cuves jetables qui sont adaptées pour les solutions aqueuses seulement ; les solvants organiques (acétone, dichlorométhane...) altèrent en effet le polymère. De plus, le plastique absorbe les rayonnements de longueur d'onde inférieure à environ 380 nm. Ces cuves ne peuvent donc pas être utilisées pour faire des mesures dans l'UV. Le verre : ce matériau est utilisé pour étudier des solutions en solvant organique dans le domaine visible car il absorbe aussi en dessous de 380 nm. Le quartz : ce matériau (coûteux) est utilisé pour étudier des solutions en solvant organique ou aqueux dans le domaine visible ou dans l'UV jusqu'à environ 220 nm. Les cuves en verre et en quartz doivent être nettoyées à l'acétone et séchées après chaque utilisation.

Point isobestique : Longueur d'onde pour laquelle l'absorbance totale d'un échantillon reste constante au cours d'une réaction chimique (ex réaction acide base : même absorbance sous la phase basique ou acide). En ce point, toutes les espèces chimiques ont la même absorbance molaire (ϵ).

Suivi potentiométrique

Principe 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.

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.

Appareil On utilise l'appareil du pH-mètre en mode potentiomètre. Contrairement à un pHmètre, un potentiomètre ne s'étalonne pas.

En cas de mesures aberrantes Si les mesures sont aberrantes, le câble peut être défectueux.

Précaution pour les ions argent (I) Si des ions Ag^+ sont impliqués, ne pas utiliser une électrode d'argent ou ECS sinon il y a précipitation en AgCl . On peut utiliser une allonge en verre remplie d'une solution de nitrate de potassium.

Entretien des électrodes Pendant le vissage câble-électrode, tourner l'électrode et pas le câble pour ne pas tordre les fils électriques et avoir un faux-contact. Stocker les électrodes de platine tête en bas.

Bulle d'air On chasse les bulles d'air en tapotant sur l'électrode.

Lecture de l'équivalence La méthode des tangentes n'est rigoureusement applicable que dans le cas où le même nombre d'électrons est échangé dans les deux demi-équations. Sinon, le point équivalent n'est plus exactement confondu avec le milieu du saut de potentiel.

Double équivalence et potentiel mixte A la double équivalence, on s'attendrait à trouver le potentiel mixte du couple titrant. On peut trouver légèrement différent à cause du potentiel mixte due à la présence d'eau.

Potentiel en milieu organique Peut-on mesurer un potentiel en solvant organique ? L'ESH sert de référence en milieu aqueux uniquement. Certains couples oxydant/réducteur ont un potentiel globalement indépendant du solvant et peuvent donc servir de référence en milieu organique. Depuis 1984, IUPAC préconise l'utilisation du couple ferricinium / ferrocène (Fc^+/Fc) en tant que référence de potentiel en solvants non aqueux pour toute température.

Electrode de référence : ECS Avant de l'utiliser, il faut vérifier que l'ECS est saturée. Sinon il faut remplir avec du KCl solide jusqu'à saturation, avec un papier en dessous car on en met partout. On complète avec une solution de KCl saturée si besoin. Pour la conservation, le bouchon doit être rempli de KCl saturé et pas de l'eau distillée sinon l'ECS se désature.

Electrode de référence : électrode d'argent Ag/AgCl Ne pas saturer l'électrode. En général, 3 mol/L.

Electrode de mesure : électrode de platine L'électrode de platine se présente sous la forme d'un fil fin, d'aspect gris métallique pas brillant. On peut lire les lettres "Pt" sur le corps de l'électrode ou le capuchon. Elle permet de réduire les surtension associées au couple de l'eau.

Electrode de mesure : électrode d'argent L'électrode d'argent se présente sous la forme d'un fil épais, noirâtre si recouverte de AgCl ou oxyde, brillant si polie. On peut lire les lettres "Ag". En général, on l'utilise comme électrode de première espèce dans Ag/Ag^+ ou seconde espèce dans Ag/AgCl .

Conductimétrie

Hypothèses pour la loi de Kohlrausch (i) pour la linéarité, il faut travailler en domaine limité de variation des concentrations (facteur 10) (ii) pour la linéarité, il faut une forte constante diélectrique du solvant pour conserver proportionnalité entre conductance du milieu et concentration des espèces présentes (iii) il faut contrôler précisément la température car la conductivité molaire ionique augmente fortement avec T (iv) pas d'effets de bord de la cellule conductimétrique.

Principe de la mesure La cellule conductimétrique est composée de deux plaques de platine platiné (noir) de surface $S \sim 1 \text{ cm}^2$ séparés d'une longueur $l \sim 1 \text{ cm}$. Pour cela, il impose une différence de potentiel U entre les plaques **ODG:** U entre 10 et 200 mV, pour ne pas faire d'électrolyse. Cette tension imposée est alternative **ODG:** qqes 100 Hz au kHz selon la gamme (la fréquence augmente lorsque la conductance augmente), pour éviter la polarisation des plaques et faible pour ne pas électrolyser les espèces contenues dans la solution. S'il y a des couples red/ox en solution, la tension alternative permet de ne pas biaiser la composition du système en créant une double couche électronique. Lorsque l'appareil change de calibre, la fréquence de mesure change, il peut y avoir discontinuité des mesures. On peut forcer la gamme pour éviter ce problème. Le conductimètre donne la conductance $G = 1/R$ en Siemens. On en déduit la conductivité $\sigma (\text{S/m})$ en négligeant les effets de bord, avec $G = \sigma/K$ avec $K = l/S$ constante de cellule. *Des fabricants définissent $G = k\sigma$ où k est en m.* **ODG:** $\sigma \sim 1 \text{ S/m}$ pour des solutions aqueuses contre $\sigma \sim 10^7 \text{ S/m}$ dans le cuivre.

Détermination du fin de titrage Contrairement à un titrage pH métrique, il n'est pas nécessaire de resserrer les points expérimentaux aux abords de l'équivalence.

Agitation L'école française recommande de ne pas agiter lors de la mesure de conductimétrie pour ne pas perturber les lignes de champ électrique par des mouvements de convection forcée.

Constante de cellule La valeur numérique de K importe peu si on fait des suivis conductimétriques où on repère un changement qualitatif de la conductivité. La valeur de K est méconnue car la surface exacte des plaques est difficile à évaluer puisque le noir de platine ne constitue pas un dépôt homogène. De plus la valeur de S peut varier suite à une altération de l'état de surface des plaques (rayure, adsorption de molécules). Pour la mesurer, il faudrait faire un étalonnage du conductimètre avec une solution étalon de KCl.

Aspect théorique de la formule de Kohlrausch En régime permanent, on obtient la vitesse des ions en équilibrant la force électrique avec une force visqueuse de type Stokes, qui dépend de la viscosité et du rayon ionique. Ainsi, la vitesse s'exprime $\vec{v} = z_i e / 6\pi r \eta \vec{E} = u_i \vec{E}$ avec u_i la mobilité de l'ion, algébrique. En sommant les différentes contributions dans la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ et en introduisant la conductivité molaire ionique λ_i , obtient $\sigma = \sum_i \lambda_i c_i$ avec $\lambda_i = z_i F u_i > 0$ avec z_i la charge de l'ion, qui dépend de la température, de la composition de la solution et du solvant. Dans le cas limite de solution infiniment diluée et conditions standard, on définit la conductivité ionique molaire (équivalente) limite λ_i° ($\lambda_{i,eq}^\circ$). Pour un électrolyte de concentration c : $\Lambda = \sigma/c = \lambda_{ion} + \lambda_{contre-ion}$. On observe expérimentalement une dépendance en concentration : $\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c}$. **ODG:** $\lambda^\circ \sim 1 \text{ mS m}^2/\text{mol}$ exception pour $\lambda_{H_3O^+}^\circ = 35 \text{ mS m}^2/\text{mol}$, $\lambda_{HO^-}^\circ = 20 \text{ mS m}^2/\text{mol}$.

Mécanisme de Grotthuss Le mécanisme de Grotthuss explique les conductivités molaires élevées de H^+ et HO^- . Il consiste en un déplacement de charge de proche en proche d'une molécule d'eau à une autre (sans mouvement macroscopique) sur un réseau de liaisons hydrogène.

Rayon hydrodynamique, rayon ionique Aussi, pour les alcalins, la conductivité molaire ionique croît dans la série $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ alors que le rayon ionique augmente. En fait, le rayon hydrodynamique est plus grand que le rayon ionique. Les petits cations ont une densité surfacique de charge plus élevée et donc sont plus solvatés $\rightarrow$ ils sont plus freinés par le solvant.

Dépendances de la conductivité molaire ionique (i) λ_i augmente avec la charge de l'ion : plus il est chargé et plus la force électrique qui s'applique sur lui est forte ; (ii) λ_i diminue avec la taille de l'ion (en prenant en compte la sphère de solvation) : plus il est gros et plus son déplacement est difficile ; (iii) λ_i diminue avec la concentration de l'ion : plus il y a d'ions en solution et plus ils se gênent, cela diminue leur mobilité ; (iv) λ_i diminue avec la viscosité du solvant : plus le solvant est visqueux et plus les ions sont freinés et leur mobilité amoindrie ; (v) λ_i augmente avec la température du solvant : plus le solvant est chaud et moins il est visqueux.

Unités Attention aux unités, il faut convertir c en mol/m³. Il y a toujours la conductivité du contre-ion, ne pas oublier pour les calculs de titrage. Il faut vérifier si on se place en l'approximation $\lambda \approx \lambda^\circ$.

Titration iodométrique

Titration iodométrique Souvent, c'est un titrage indirect : on titre le diiode issu de la réduction de l'espèce d'intérêt avec I^- . Souvent, la solution se teinte en marron, couleur d'une solution aqueuse du diiode, dès la première goutte de solution d'ions iodure versée. En fait, la coloration marron est due au complexe $I_{3,(aq)}^-$ formé par réaction entre $I_2(aq)$ et $I^-(aq)$.

Timing de l'empois d'amidon. Le complexe amidon-iodure possède une couleur bleue intense. Il faut ajouter l'empois d'amidon avant l'équivalence sinon il y a problème cinétique. L'amidon a une structure de gaine/hélice et peut emprisonner des molécules de diiode. Si on ajoute l'empois d'amidon trop tôt, le diiode met trop de temps à se libérer et l'équivalence est faussée.

Précaution Il faut avoir du thiosulfate de sodium solide à côté pour le neutraliser s'il y a des éclaboussures ou avant de la jeter à la poubelle.

3 Séparation

Extraction liquide-liquide/lavage

Principe L'extraction liquide-liquide consiste à transférer de manière aussi sélective que possible une substance A présente dans un solvant S contenant de nombreux solutés vers une phase S' où A est (quasiment) le seul soluté. S et S' sont non miscibles (typ. phase aqueuse et phase organique).

Lavage/relargage Lorsque la substance à extraire est une impureté, on parle de lavage : le produit d'intérêt ne change pas de phase. Par exemple, on peut laver une solution organique de ses impuretés ioniques par une extraction par une phase aqueuse. *Dans le cas d'impuretés acides ou basiques, le pH de la solution aqueuse utilisée pour le lavage doit être judicieusement choisi de sorte à ioniser les impuretés pour les faire passer plus facilement dans la phase aqueuse.* On utilise souvent une phase aqueuse riche en NaCl modifier l'équilibre de partage et minimiser le relargage i.e. le transfert de molécules organiques vers la phase aqueuse.

Coefficient de partage La constante de l'équilibre $A_{(S)} = A_{(S')}$ est le coefficient de partage : $K^0 = [A]_{S'}^{eq}/[A]_S^{eq}$. Pour une extraction efficace, $K^0 \gg 1$. **ODG:** $K^0 \sim 70$ pour I_2 de l'eau vers le cyclohexane. Les coefficients de partage ne sont pas renseignés dans le Handbook car en considérant l'équilibre triphasique entre le solide A et ses formes dissoutes dans S et S', le coefficient de partage s'exprime comme le rapport des solubilités de A dans S' et S.

Quel volume de solvant ? L'extraction utilisant plusieurs petits volumes de solvant est plus efficace que celle utilisant un seul grand volume (composé de la somme de tous les petits volumes).

Réalisation pratique On introduit dans une ampoule à décanter la solution S et le solvant d'extraction S' avec des entonnoirs en verre, pour éviter de déposer du liquide sur les parois rodées. *Ne pas remplir l'ampoule au delà des 2/3.* On met le bouchon et on effectue un premier dégazage vers le fond de la hotte puis on agite pour augmenter la surface de contact entre les phases et on dégaze à nouveau. En effet, l'agitation mécanique chauffe le milieu par dissipation visqueuse, ainsi que la chaleur des mains de l'expérimentateur, ce qui augmente le quantité de gaz dans l'ampoule. Après agitation et dégazage, on pose l'ampoule à décanter sur un anneau fermement fixé et les phases se séparent par décantation. *Attention quand on fait couler ça peut partir sur le côté, remonter le bécher.* On peut effectuer des extractions successives pour augmenter la quantité d'espèce A transférée. Pour vérifier s'il reste de la phase aqueuse, on peut ajouter du sulfate de sel anhydre jusqu'à ce que ça pulvérise.

Quelle phase surnage ? Les solvants organiques chlorés ont une densité supérieure à 1 et se trouvent sous de la phase aqueuse. Le reste des solvants organiques (cyclohexane, éther-oxydes ...) se retrouvent au dessus. Pour être sûr, on peut introduire quelques gouttes d'eau pour voir à quelle phase elles s'ajoutent. Il est aussi possible d'ajouter quelques millilitres de solvant organique ou d'eau pour voir la phase correspondante augmenter de volume.

Si la décantation n'est pas efficace ? Il peut arriver que l'interface entre les deux phases ne soit pas nette et qu'il s'y forme une émulsion : quelques gouttes de phase aqueuse sont piégées dans la phase organique et inversement. Le problème peut parfois être résolu :

- en faisant pivoter l'ampoule autour de son axe au niveau de la partie inférieure
- en introduisant une baguette en verre pour agiter légèrement ;

- en ajoutant 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 c'est la plus dense) ;
- en attendant car une émulsion n'est pas thermodynamiquement stable (mais peut parfois être cinétiquement très stable).

Si les méthodes précédentes sont inefficaces, le solvant d'extraction doit être changé.

Sécurité Les dangers sont liés aux surpressions dans l'ampoule. En effet, le mélange peut s'échauffer à cause de l'agitation et/ou de la chaleur dégagée par les mains de l'expérimentateur. De plus, le passage des composés d'une phase à l'autre peut être exothermique. Cela entraîne la vaporisation des solvants organiques volatils. Il est donc important d'ouvrir régulièrement le robinet lors de l'agitation et de ne jamais laisser bouchée une ampoule à décanter au repos. Par ailleurs, l'ajout d'une solution de carbonate de sodium d'hydrogénocarbonate de sodium pour laver une phase organique contenant des espèces acides doit être effectué hors de l'ampoule (dans un erlenmeyer fermement attaché sous agitation vigoureuse) pour éviter une surpression trop forte à l'intérieur de l'ampoule, due au dégagement de dioxyde de carbone gazeux.

Filtrage et essorage avec une fiole à vide

Terminologie La filtration et l'essorage sont des techniques utilisées en chimie organique pour 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 appelée essorage. Au contraire, le produit de la réaction peut être en solution tandis que des réactifs en excès, des produits secondaires ou des impuretés sont sous forme solide ; l'opération qui consiste à récupérer la phase liquide est appelée filtration et le liquide obtenu filtrat. Ces deux techniques diffèrent uniquement par la nature de la phase à isoler, mais reposent sur le même principe.

Verrerie Pour la verrerie soumise à la pression réduite, il faut utiliser une fiole à vide (paroi épaisse) ou un ballon (sphérique), pas un erlenmeyer ou un bécher.

Réalisation du filtrage/essorage On commence par fixer fermement la fiole à vide à l'aide d'une pince. On humidifie le papier filtre avec un peu de solvant afin qu'il adhère correctement à la paroi de l'entonnoir et que le solide ne passe pas entre le papier filtre et la paroi. Verser le mélange dans l'entonnoir. Ouvrir le robinet d'eau avec un débit assez fort et ne plus y toucher. Rincer le ballon avec du solvant de façon à récupérer tout le solide. Avant de verser le brut réactionnel, veiller à retirer le barreau aimanté du ballon à l'aide d'une tige aimantée et à le rincer au-dessus de l'entonnoir Büchner avec le solvant. Si le filtrat est trouble, une partie du solide a pu traverser le papier filtre. Il faut alors recommencer la filtration en utilisant un entonnoir en verre fritté de faible porosité.

Réalisation du lavage Pour enlever les traces de solvant du solide, on réalise un lavage (sans dissoudre le solide). On commence par couper l'aspiration en déconnectant le tuyau de la fiole à vide sans couper l'eau, pour éviter un "retour d'eau". On ajoute assez de solvant de lavage de façon à recouvrir le solide puis on casse les agrégats de solide avec une baguette de verre ou une spatule pour que tout le solide soit en contact avec le solvant de lavage, tout en prenant garde à ne pas déchirer le papier filtre lors de la trituration. Cette opération est appelée trituration.

Si le solide est trop fin Si le solide ne nous intéresse pas et que le solide passe à travers le filtre, mettre de la célite (poudre de coquillages) sur le filtre. Il s'agit d'une poudre blanche très fine composée essentiellement de silice qui provient de la calcination de micro-algues appelées diatomées. La célite est déposée sur le papier filtre ou le verre fritté puis humidifié par du solvant. Le liquide est ensuite aspiré pour obtenir une couche compact de célite de 3 à 4 cm. Lors de la filtration, les particules de solide sont alors retenues sur la célite. Cette opération est impossible dans le cas d'un essorage car le solide est mêlé à la célite et l'ensemble est jeté à la fin de l'expérience.

Séchage

Objectif L'eau est partiellement miscible avec la majorité des solvants, il en reste donc toujours des traces dans les phases organiques après extraction et lavage même si ces traitements sont parfaitement réalisés. Le séchage d'une phase liquide organique consiste alors à éliminer l'eau encore présente.

Principe Les desséchants rencontrés en chimie organique sont des sels anhydres. Ils doivent être inertes chimiquement et absorber l'eau rapidement et efficacement sans se dissoudre dans le milieu organique à sécher. Pour cela, les sels les plus couramment utilisés sont le sulfate de magnésium anhydre $\text{MgSO}_{4(s)}$ (risque de complexation) ou le sulfate de sodium anhydre $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ (meilleur). Lorsqu'une partie du mélange est pulvérulent sous agitation, filtrer le mélange par gravité en le versant dans un entonnoir muni d'un filtre plissé et récolter le filtrat dans un ballon sec préalablement taré. Le solvant du filtrat est ensuite éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Critère de séchage En s'hydratant au contact du solvant organique à traiter, le desséchant a tendance à former des agglomérats ou à se coller aux parois du récipient. Pour assurer un séchage optimal, il convient d'ajouter du desséchant jusqu'à ce qu'il virevolte dans le liquide sous agitation (on dit qu'il est pulvérulent).

Évaporateur rotatif

Objectif 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.

Principe L'évaporateur rotatif permet de faciliter l'ébullition du solvant en jouant sur deux paramètres thermodynamiques : pression et température. Une pompe à vide baisse la pression en dessous de la pression de vapeur saturant du solvant, qui entre en ébullition. Le bain d'eau thermostaté permet d'augmenter la température à l'intérieur du ballon ce qui augmente la pression de vapeur saturante (cf. formule de Clapeyron). Au cours du processus, le solvant pur est condensé sur le serpentin à eau et recueilli dans le ballon de récupération. Finalement, le solvant se trouve intégralement dans le ballon de récupération, le composé d'intérêt est resté dans le ballon.

Intérêt de la rotation La rotation du ballon plaque le liquide sur les parois ce qui a pour effet d'augmenter la surface de contact avec la source thermique (bain d'eau), permettre la montée homogène en température de tout le liquide, augmenter la surface d'échange avec l'atmosphère sous pression réduite : cela favorise le départ des molécules sous forme gazeuse, assurer l'agitation pour éviter les phénomènes de retard à l'ébullition.

Utilisation ➤ Bernard pour le protocole détaillé. (i) Préparation S'assurer de l'étanchéité du raccord au système d'obtention du vide. Estimer les valeurs optimales de pression et de température à l'aide d'un tableau d'équivalence pression-température ou d'une abaque. Ouvrir l'arrivée d'eau du circuit de refroidissement. Si nécessaire, faire préchauffer le bain d'eau thermostaté jusqu'à la température déterminée. Tarer le ballon vide pour pouvoir déterminer la masse du composé à la fin de l'opération. (ii) Déroulement. Relier le ballon contenant le liquide à l'évaporateur rotatif et le maintenir à l'aide d'un clip de sécurité. Mettre le ballon en rotation en allumant le rotor et le plonger dans le bain à l'aide de la poignée de descente. Fermer le robinet d'aération. Régler le système d'obtention du vide pour atteindre la pression de travail. (iii) Fin. 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). Rétablir la pression atmosphérique dans le système en ouvrant progressivement le robinet d'aération. Éteindre le chauffage du bain, le système d'obtention du vide et couper la circulation d'eau. 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.

Sécurité La pression de travail doit être établie de façon progressive ! En effet, une ébullition trop forte peut conduire à l'apparition de mousse voir à la montée du liquide dans le corps de l'évaporateur rotatif.

Formation de glace sur la face extérieure du ballon ? L'ébullition ou l'évaporation étant des processus endothermiques, le système reçoit de l'énergie de l'extérieur. La partie non-immersée du ballon refroidit donc l'air à proximité d'où une possible condensation de l'eau atmosphérique. Une collerette de glace peut alors apparaître. Le même phénomène peut se produire sur le ballon de récupération.

Comment prévenir la projection d'éclats en cas d'implosion ? Si les pièces de verrerie sont endommagées (fissures, étoiles), une implosion peut avoir lieu avec projection d'éclats de verre. Les différents ballons et le corps des évaporateurs modernes sont recouverts d'une fine couche de plastique. Sinon, il convient de les placer dans des filets plastiques extensibles protégeant l'utilisateur.

Quelle différence y a-t-il entre ébullition et évaporation ? L'évaporation est un phénomène surfacique se produisant à toute température au cours duquel seules les molécules proches de l'interface passent de l'état liquide à gazeux. L'ébullition (ou vaporisation) a lieu pour un couple pression-température donné et traduit le changement d'état de tout le liquide. Le résultat des deux processus est le même mais l'ébullition conduit beaucoup plus vite à l'état gazeux de tout le solvant.

Extraction solide-liquide (extracteur de Soxhlet)

L'appareil de Soxhlet est également qualifié « d'extracteur » car il est utilisé pour la réalisation d'extractions solide-liquide, lors desquelles une molécule d'intérêt présente dans un solide est extraite par un solvant. Dans le cas de substances naturelles contenues dans les plantes, les feuilles ou les fleurs réduites en poudre sont placées dans la cartouche et du solvant constamment distillé assure la solubilisation et le passage des molécules recherchées dans le ballon inférieur (ex : extraction de la caféine des feuilles de thé).

Distillation

Principe La distillation est utilisée pour séparer des composés dont les températures d'ébullition sont très différentes. Elle permet, par exemple, de purifier des solvants volatils contenant des impuretés (comme de l'eau ou des molécules organiques peu volatiles).

Réalisation Des micro-bulles d'air, emprisonnées dans la pierre ponce sont relâchées pendant le chauffage et permettent de réguler l'ébullition. Une colonne de Vigreux n'est pas refroidie par circulation d'eau, comme un réfrigérant à eau !

Théorie Une courbe d'analyse thermique en tête de colonne représente l'évolution de la température mesurée en tête de colonne en fonction du temps. Elle permet de suivre le déroulement de la distillation et donc de savoir quand changer de récipient récupérateur de sorte à isoler les produits purs. Chaque nouveau récipient contient donc une partie du mélange initial appelée fraction. Dans le cas d'un mélange AB, au début de la distillation, on recueille la fraction 1 appelée fraction de tête, qui contient des impuretés très volatiles. Quand la température devient constante, un nouveau récipient est utilisé : on récupère la fraction 2 qui contient B pur. Dès que la température évolue le récipient est à nouveau changé pour récupérer la fraction 3 appelée fraction intermédiaire. Quand la température se stabilise à nouveau, un dernier récipient permet de récupérer la fraction 4 contenant A pur. Le nombre de plateaux théorique quantifie le pouvoir séparateur de la colonne. Avec les colonnes de TP, on observe 2 à 3 plateaux.

Catalyse par transfert de phase (CTP)

Principe Lorsqu'une réaction ne peut se réaliser que par mise en contact d'un réactif ionique soluble uniquement dans l'eau et un substrat soluble uniquement dans un solvant organique non miscible à l'eau, la réaction est lente car elle ne se déroule qu'à l'interface entre les deux solvants. Pour remédier à cela, on effectue un transfert de phase d'un réactif. Par exemple, on peut transférer l'ion PhO^- de la phase aqueuse vers la phase organique sous une autre forme $\text{PhO}^- \text{R}_4\text{N}^+$ en utilisant des ions ammonium quaternaires. La présence en volume dans la phase organique de l'ion d'intérêt accélère la réaction.

Différence avec la catalyse traditionnelle En catalyse chimique traditionnelle, l'accélération provient d'un chemin réactionnel différent (diminution de la barrière d'énergie). La CTP consiste à augmenter la concentration des réactifs en présence.

Utilisation d'ions ammonium quaternaires Les ions ammonium quaternaires sont hydrophiles (forte solubilité en phase aqueuse sous forme d'ions dissociés car ils ont une charge positive) et lipophiles (forte solubilité en phase organique sous forme de paire d'ions car ils possèdent de longues chaînes carbonées).

4 Purification

Recristallisation

Principe et réalisation La recristallisation est une méthode de purification des solides fondée sur la différence de solubilité à chaud et à froid entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés dans un solvant judicieusement choisi. Une recristallisation consiste à solubiliser à chaud (*pas trop chaud pour ne pas liquéfier le solide à purifier*) un composé solide impur dans un minimum de solvant (*en utilisant un ballon avec un réfrigérant à eau et une ampoule d'addition isobare*) dans lequel le solide pur est insoluble à froid. Si des impuretés sont éventuellement solides à chaud, on peut les filtrer. En refroidissant, le solide recristallise, débarrassé d'une grande partie des impuretés qui restent en solution. Un essorage permet enfin d'éliminer le solvant et d'isoler le solide purifié. *Il vaut mieux refroidir jusqu'à température ambiante puis éventuellement utiliser d'un bain de glace. Lors d'un refroidissement trop rapide, le solide piège une grande partie des impuretés rendant la purification peu efficace.*

Choix du solvant Le solvant idéal est (i) sélectif : le produit à purifier est soluble à chaud et insoluble à froid (facteur >5 sur la solubilité) tandis que les impuretés sont solubles à chaud et à froid (ii) minimise les pertes : le solvant ne réagit pas avec le solide à purifier. De plus, il faut $T_{\text{éb, solvant}} < T_{\text{fus, solide}}$ pour éviter l'apparition d'une phase huileuse liée à la liquéfaction du solide. On choisit généralement un solvant avec des similarités physico-chimiques avec le solide à purifier.

Théorie La dissolution d'un solide étant généralement endothermique (sauf pour le calcaire). La loi de Van't Hoff donne que la constante de solubilité augmente avec la température. Lorsque le solvant de recristallisation est porté au reflux, le composé et les impuretés sont donc plus solubilisés. Quand la solution est refroidie, la solubilité diminue jusqu'à ce que la condition de précipitation soit réalisée : le composé recristallise. Si une trop grande quantité de solvant est utilisée, le composé y sera en partie ou en totalité soluble à froid, diminuant le rendement de recristallisation voire empêchant cette dernière. Le minimum de solvant doit donc être employé. Les impuretés étant idéalement en faible quantité, elles ne vérifient pas la condition de précipitation et restent en solution.

Que faire si le solide ne précipite pas ? On peut abaisser la solubilité du solide en plongeant le ballon dans un bain eau-glace ou ajouter un solvant dans lequel le produit pur est peu soluble. Parfois, un blocage cinétique peut empêcher la précipitation même si les conditions thermodynamiques sont favorables. Le système est alors dans un état métastable. Le franchissement de la barrière d'activation peut se faire suite à un apport supplémentaire d'énergie. Ainsi, la précipitation peut débuter en grattant l'intérieur du ballon avec une baguette en verre, en ensemençant le mélange avec un cristal du composé pur, en tapotant les parois du ballon. Si trop de solvant a été ajouté, la recristallisation n'a pas lieu. Il est alors nécessaire d'éliminer tout le solvant à l'évaporateur rotatif et de recommencer le protocole.

Chromatographie sur colonne

Objectif La chromatographie sur colonne est une méthode de purification qui sépare les constituants d'un mélange. Contrairement à la chromatographie sur couche mince (CCM) qui est une technique essentiellement analytique, la chromatographie sur colonne est utilisée en chimie préparative. Elle permet, en effet, de purifier une quantité importante de produit (pouvant aller jusqu'à plusieurs grammes) pour une utilisation ultérieure en synthèse.

Principe La séparation des produits d'un mélange repose sur les mêmes principes que la CCM, à savoir leurs affinités relatives pour une phase mobile et une phase stationnaire. Lors d'une chromatographie sur colonne, l'adsorbant placé dans la colonne constitue la phase stationnaire tandis que l'éluant qui se déplace par gravité (et parfois sous l'effet d'une surpression) constitue la phase mobile.

Réalisation (i) Préparation de la colonne. Disposer du coton tassé par une baguette de verre, du sable, le gel adsorbant+éluant en le faisant couler doucement sur la paroi pour ne pas déformer la couche de sable. Disposer du sable au dessus du gel à surface horizontale sans fissure ni bulle d'air. (ii) Dépôt du mélange. Diluer dans un minimum de solvant. Ajuster le niveau d'éluant de façon à affleurer la surface du sable. Réaliser le dépôt le plus près possible de la surface de sable en touchant la paroi de la colonne avec l'extrémité de la pipette. (iii) Récupération et révélation. On ne récupère pas la plaque CCM avec les doigts mais on utilise une pince à épiler. On le sèche au sèche cheveux. On entoure les taches, on trace un trait au front de l'éluant.

Mise à l'étuve

Choix de la température Il faut régler la température de l'étuve afin qu'elle soit inférieure à la température de fusion du solide.

Sécurité Pas de verrerie de précision à l'étude, sous peine de déformation irréversible.

5 Caractérisation

Chromatographie sur couche mince

Objectif La chromatographie sur couche mince (CCM) est une technique d'analyse qualitative. Elle a pour but de séparer les produits d'un mélange et permet d'identifier un composé, de vérifier sa pureté ou de suivre l'avancement d'une réaction en analysant des prélèvements successifs du milieu réactionnel afin de mettre en évidence l'apparition de produits et/ou la disparition de réactifs. On peut aussi purifier un composé par CCM en grattant la plaque, dissolvant le solide puis en éliminant la silice par filtration.

Principe Considérons un mélange de composés que l'on souhaite séparer. Lors d'une CCM, le mélange est déposé sur un solide poreux adsorbant appelé phase stationnaire qui recouvre une plaque rigide inerte. La partie inférieure de cette plaque est mise en contact avec un solvant appelé phase mobile qui monte par capillarité : on parle d'élution et la phase mobile est appelée éluant. Lors de l'élution, les différents composés du mélange migrent par entraînement, plus ou moins haut sur la plaque du fait de la compétition entre trois phénomènes :

- l'adsorption des composés sur la phase stationnaire
- la solubilisation des composés dans l'éluant
- l'adsorption de l'éluant sur la phase stationnaire (qui remplace les composés adsorbés sur la phase stationnaire et les « pousse » alors vers le haut).

Ces trois phénomènes sont gouvernés par des interactions faibles de type interactions de Van der Waals et liaisons hydrogène. Pour optimiser la séparation entre les trois acteurs (composé, adsorbant, éluant), il faut prendre en compte leur polarité et leur proticité.

Phase stationnaire La phase stationnaire est souvent une couche de gel de silice SiO_2 (polaire acide), d'alumine (polaire, d'acido-basicité dépendant du traitement) ou de cellulose qui sont des solides polaires sur une plaque d'aluminium, verre ou plastique. Les substances polaires sont alors adsorbées plus facilement et migrent moins efficacement. De plus, selon l'acidité/basicité de la phase stationnaire et de l'éluant, la proticité de la substance influence l'efficacité de migration.

Réalisation (i) Préparation de la plaque. Tracer la ligne de dépôt à 1cm du bas de la plaque, au crayon à papier, sans rayer la plaque. Figurer et légender les endroits de dépôt. (ii) Préparation de la cuve. Remplir la cuve avec l'éluant de sorte à avoir un demi-centimètre de hauteur de liquide. *Si la ligne de dépôt est malencontreusement placée en dessous de la surface libre du liquide, les échantillons se dissolvent dans l'éluant et aucune migration n'est observée.* Fermer la cuve afin de la saturer en vapeur d'éluant. *Un morceau de papier filtre à moitié immergé dans l'éluant peut être ajouté dans la cuve pour améliorer la saturation* Cela permet d'avoir un environnement homogène et une migration verticale. (iii) Dépôt des échantillons dilués. L'échantillon à analyser est dissous s'il est solide (quelques grains dans 1 mL) ou dilué s'il est liquide (une goutte dans 1 mL) dans un solvant très volatil (souvent de l'acétone). Les dépôts

sont réalisés à l'aide d'un tube capillaire, placé perpendiculairement à la plaque de silice. Il est pertinent de déposer sur une même plaque les échantillons à analyser et des produits purs (parfois appelé «authentiques») pour identifier les constituants du mélange. On peut aussi effectuer des co-dépôts en déposant en un même point deux échantillons afin de faciliter l'interprétation. (iv) Introduction dans la cuve. On introduit la plaque verticalement dans la cuve à l'aide d'une pince pour éviter de toucher la plaque avec les doigts. Seul le bas de la plaque, en dessous de la ligne de dépôt, plonge dans le liquide, sinon les échantillons se dissolvent et il n'y a pas de migration. On ferme l'enceinte pour garder saturation en vapeur d'éluant. (v) Elution. Ne pas déplacer la cuve pendant l'élution, sous peine de provoquer des irrégularités dans la montée de l'éluant. Lorsque le front de l'éluant arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, la retirer de la cuve. Par un trait de crayon, repérer immédiatement ce front et faire sécher la plaque (l'éluant s'évapore).

Révélation Il faut maintenant mettre en évidence les espèces chimiques entre la ligne de dépôt et le front de l'éluant. Si les molécules absorbent dans le visible, les taches colorées sont directement observables à l'œil. Dans le cas contraire, il faut rendre visible (c'est-à-dire révéler) la position des espèces chimiques. Les plaques de silice communément utilisées sont couvertes d'un indicateur fluorescent. Sous irradiation UV ($\lambda = 254$ nm), il émet une radiation verte (d'où la couleur de la plaque sous la lampe UV). Dès lors qu'un composé déposé sur la plaque absorbe le rayonnement UV (par exemple s'il est conjugué), il masque la surface fluorescente. On observe donc à cet endroit une tache sombre qui correspond à une absence de fluorescence de l'indicateur. La position des taches est indiquée au crayon. Sinon, si les molécules absorbent peu vers 254 nm, on peut procéder par révélation chimique en utilisant un composé (souvent un oxydant) qui va réagir avec les composés, souvent par oxydation, en faisant apparaître des taches colorées.

Si les taches sont trop larges Il faut diluer la solution.

Banc Kofler

Principe 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 température. 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.

Stabilité du gradient de température Le banc Kofler doit être allumé entre 30 et 45 minutes avant la première utilisation pour que la plaque de métal soit à l'équilibre thermique. Le banc Kofler ne s'utilise pas sous la hotte ou proche d'une fenêtre. La circulation de l'air perturbe le gradient de température du banc. Le nettoyage à l'éthanol perturbe le gradient de température puisque l'évaporation de l'éthanol est endothermique et donc refroidit le banc : il est réservé à la fin de séance.

Utilisation Pour l'étalonnage, utiliser un minimum de solide étalon de température de fusion proche du produit attendu (pur donc cher). Pousser le produit en diagonale avec une spatule fournie par le constructeur (*sinon risque de rayure et surtout ne pas pousser avec le curseur !*) pour repérer l'interface solide liquide. Procéder lentement pour que l'équilibre thermique puisse se faire. Nettoyer en poussant perpendiculairement ou vers la zone froide pour ne pas brûler le coton. En fin de manipulation, nettoyer le banc avec un morceau de coton imprégné d'éthanol ou d'isopropanol. Cette méthode de nettoyage est à proscrire entre l'étalonnage et la mesure puisque l'évaporation de l'éthanol au contact de la plaque chaude refroidit le banc et le retour à l'équilibre thermique peut prendre plusieurs minutes.

Incertitude L'incertitude sur une mesure est de ± 1 K. En tenant compte de l'étalonnage, l'incertitude est de ± 2 K.

Interprétation Si la température est trouvée est supérieure à la grandeur tabulée, il reste peut-être du solvant qui retarde la fusion, il faut le faire sécher à l'étuve. Si la température est trouvée est inférieure à la grandeur tabulée, cela peut être dû à la présence d'impuretés (abaissement cryoscopique). Si le solide «disparaît» sans fusion : il y a sublimation. Si le solide brunit en dégageant parfois de la fumée : il y a décomposition thermique.

Sécurité Ne pas utiliser de gants et manipuler à l'écart de tout produit inflammable.

Comment mesurer des températures de fusion supérieures à 260 °C ? On utilise un appareil à tube capillaire dans lequel un système de chauffage permet d'atteindre des températures de l'ordre de 400 °C.

Réfractométrie

Principe Le prisme est plus réfringent. En utilisant les lois de Snell-Descartes, on repère l'angle limite transmis. La température est fixée et régulée.

Applications La mesure de l'indice de réfraction permet ainsi (i) d'identifier le produit analysé en comparant l'indice mesuré à une valeur tabulée (ii) de vérifier la pureté du liquide car la présence d'impuretés, même en très faible quantité, modifie considérablement l'indice de réfraction. Avec les techniques de purification utilisées en T.P., on considère, de manière empirique, qu'un liquide est pur lorsque son indice est égal à l'indice tabulé $\pm 0,001$. (iii) de déterminer la composition d'un mélange par étalonnage préalablement réalisé.

Polarimétrie

Objectif Les molécules chirales (non superposables à leur image dans un miroir plan) 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 est effectuée à l'aide d'un polarimètre.

Mesure En regardant dans l'oculaire, on observe que le champ de vue est divisé verticalement en deux demi-plages d'intensité lumineuse différente. On tourne l'analyseur mobile pour observer l'équipénombre.

6 Electrochimie

Electrolyse

Précaution Pas de courant dans une électrode de référence, notamment pendant une électrolyse.

Sécurité

Règles générales

Ne pas manipuler tout seul.

Les gants

Latex et nitrile Les gants en nitrile sont plus coûteux mais moins perméable aux substances organiques et sont nécessaires si on utilise de l'acide sulfurique concentrée ou en cas d'allergie au latex (1 à 5% de la population).

Remplacement Les gants ne sont pas indéfiniment imperméables : ils doivent être changés dès qu'ils sont en contact avec un produit toxique, qu'ils se détendent ou qu'ils sont troués ou tâchés.

(Non)-usage des gants Il est préférable de manipuler une solution non toxique et non corrosive sans gant. Par exemple, il est inapproprié de porter des gants pour pipeter une solution de sulfate de cuivre (II). Il ne faut pas utiliser de stylo ou taper au clavier avec des gants.

Produits dangereux

Javel Ne pas acidifier la Javel, le permanganate (explosion si on acidifie avec de l'acide sulfurique), CN^- .

Dichlore Ne pas mélanger le permanganate avec HCl sinon ça produit du dichlore.

Acide sulfurique concentré Il faut utiliser des gants en nitrile.

Ethanol absolu Pour avoir de l'éthanol absolu et franchir l'homoazéotrope du mélange binaire eau/éthanol, il faut ajouter du benzène (CMR) pour passer à un mélange ternaire et franchir la fraction molaire de l'homoazéotrope eau/éthanol.

Accidents

Acide/base 0.1 mol/L pour la peau, 10^{-4} mol/L pour les yeux.

Contamination Douche 10 min en enlevant les vêtements.

Brûlure/feu sur personne Si la brûlure est légèrement, passer la zone 10 à 15 minutes sous l'eau à 24 degrés. Enlever les bijoux. En cas de feu, ne pas utiliser d'extincteur directement sur une personne : la substance peut provoquer des brûlures froides. A la place, utilise une couverture anti-feu, qui permet d'étouffer le feu sur une personne. Pour cela, il faut empêcher la personne de courir, la plaquer au sol et étouffer les flammes avec la couverture en protégeant ses propres mains.

Gestion des déchets

Solides Jeter les solides à la poubelle dans du papier aluminium.

Traitement des déchets La plupart des déchets organiques sont incinérés (certains solvants peuvent être distillés s'ils ne sont pas inflammables). Les acides et bases et les oxydants et réducteurs inorganiques sont neutralisés. Les sels métalliques sont précipités puis retraités. Pourquoi trier les solvants organiques halogénés et non halogénés ? Les solvants non halogénés sont incinérés alors que les solvants halogénés sont traités différemment puisque leur combustion directe dégage des sous-produits dangereux comme du chlorure d'hydrogène (HCl(g)).

Feux et extincteurs

Types de feu Le feu peut être (A) sec : papier, tissu, bois (B) gras : solvant, graisse, huile, plastique (C) gaz : butane, propane, l'acétylène, gaz naturel (D) métaux : sodium, magnésium, poudre d'aluminium. *Particulièrement dangereux puisqu'au contact de l'eau ils dégagent de l'hydrogène entraînant un haut risque d'explosion.* (E) feu électrique *Risque d'électrocution si on essaie d'éteindre avec de l'eau.*

Types d'extincteurs On utilise des extincteurs à eau/mousse pour les feux secs. On utilise des extincteurs à poudre pour les feux secs, gras, de gaz. On utilise un extincteur à gaz (CO_2), pour les feux gras, de gaz et électriques : il baisse drastiquement le taux d'oxygène dans l'air et étouffe le feu. *Le gaz sortant étant relativement froid (environ $-75/-80$ degrés Celsius), il existe des risques de gelures liées à l'utilisation de cette catégorie d'extincteur.* Pour les feux de métaux, il faut utiliser du sable.

Vocabulaire

Platine platiné, noir de platine : recouvert de nanoparticules de platine, recouvert de manière inhomogène, absorbent le rayonnement visible $\rightarrow$ noir.

Il y a 56 moles d'eau par litre. Une solution à 1 mol/L est à fraction molaire 1/56.