

Travaux Pratiques de Chimie



Lycée Bellevue
*PC**
D. Nogué

1^{ère} partie : Généralités

Compétences spécifiques mobilisées lors des activités expérimentales

Compétence	Exemples de capacités associées
S'approprier	<ul style="list-style-type: none"> - rechercher, extraire et organiser l'information en lien avec une situation expérimentale - énoncer une problématique d'approche expérimentale - définir les objectifs correspondants
Analyser	<ul style="list-style-type: none"> - formuler et échanger des hypothèses - proposer une stratégie pour répondre à la problématique - proposer un modèle - choisir, concevoir ou justifier un protocole ou un dispositif expérimental - évaluer l'ordre de grandeur d'un phénomène et de ses variations
Réaliser	<ul style="list-style-type: none"> mettre en oeuvre un protocole - utiliser (avec la notice) le matériel de manière adaptée, en autonomie pour celui de la liste « matériel », avec aide pour tout autre matériel - mettre en oeuvre des règles de sécurité adéquates - effectuer des représentations graphiques à partir de données expérimentales
Valider	<ul style="list-style-type: none"> - exploiter des observations, des mesures en identifiant les sources d'erreurs et en estimant les incertitudes - confronter un modèle à des résultats expérimentaux - confirmer ou infirmer une hypothèse, une information - analyser les résultats de manière critique - proposer des améliorations de la démarche ou du modèle
Communiquer	<ul style="list-style-type: none"> - à l'écrit comme à l'oral : <ul style="list-style-type: none"> o présenter les étapes de son travail de manière synthétique, organisée, cohérente et compréhensible o utiliser un vocabulaire scientifique adapté o s'appuyer sur des schémas, des graphes - faire preuve d'écoute, confronter son point de vue
Être autonome, faire preuve d'initiative	<ul style="list-style-type: none"> - travailler seul ou en équipe - solliciter une aide de manière pertinente - s'impliquer, prendre des décisions, anticiper

Concernant la compétence « **Communiquer** », l'aptitude à **rédigier un compte-rendu** écrit constitue un objectif de la formation. Dans ce cadre, on doit développer les capacités à définir la problématique du questionnement, à **décrire les méthodes**, en particulier expérimentales, utilisées pour y répondre, à **présenter les résultats obtenus et l'exploitation, graphique ou numérique**, qui en a été faite, et à **analyser les réponses apportées au questionnement initial et leur qualité**.

Les activités expérimentales sont aussi l'occasion de travailler l'expression orale lors d'un point de situation ou d'une synthèse finale par exemple.

Le but est de préparer les élèves de CPGE à la présentation des travaux et projets qu'ils auront à conduire et à exposer au cours de leur formation en école d'ingénieur et, plus généralement, dans le cadre de leur métier de chercheur ou d'ingénieur. L'utilisation d'un cahier de laboratoire, au sens large du terme en incluant par exemple le numérique, peut constituer un outil efficace d'apprentissage.

La compétence « **Être autonome, faire preuve d'initiative** » est par nature transversale et participe à la définition du niveau de maîtrise des autres compétences. Le recours à des activités s'appuyant sur les questions ouvertes est particulièrement adapté pour former les élèves à l'autonomie et l'initiative.

- Port d'une blouse en coton et des lunettes de protection obligatoires
- Utilisation raisonnée des hottes et des gants de protection

PRODUITS CHIMIQUES

Les 9 nouveaux pictogrammes de danger

Dangers physiques

- J'EXPLOSE**
 - Je peux exploser, suivant le cas, au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, d'un choc, de frottements...
- JE FLAMBE**
 - Je peux m'enflammer, suivant le cas, au contact d'une flamme, d'une étincelle, d'électricité statique, sous l'effet de la chaleur, de frottements, au contact de l'air ou au contact de l'eau si je dégage des gaz inflammables.
- JE FAIS FLAMBER**
 - Je peux provoquer ou aggraver un incendie, ou même provoquer une explosion en présence de produits inflammables.
- JE SUIS SOUS PRESSION**
 - Je peux exploser sous l'effet de la chaleur (gaz comprimés, gaz liquéfiés, gaz dissous).
 - Je peux causer des brûlures ou blessures liées au froid (gaz liquéfiés réfrigérés).

Dangers pour la santé

- JE RONGE**
 - Je peux attaquer ou détruire les métaux.
 - Je ronge la peau et/ou les yeux en cas de contact ou de projection.
- JE TUE**
 - J'empoisonne rapidement, même à faible dose.
- JE NUIS GRAVEMENT À LA SANTÉ**
 - Je peux provoquer le cancer.
 - Je peux modifier l'ADN.
 - Je peux nuire à la fertilité ou au fœtus.
 - Je peux altérer le fonctionnement de certains organes.
 - Je peux être mortel en cas d'ingestion puis de pénétration dans les voies respiratoires.
 - Je peux provoquer des allergies respiratoires (asthme par exemple).
- J'ALTÈRE LA SANTÉ OU LA COUCHE D'OZONE**
 - J'empoisonne à forte dose.
 - J'irrite la peau, les yeux et/ou les voies respiratoires.
 - Je peux provoquer des allergies cutanées (eczéma par exemple).
 - Je peux provoquer somnolence ou vertiges.
 - Je détruis l'ozone dans la haute atmosphère.

Dangers pour l'environnement

- JE POLLUE**
 - Je provoque des effets néfastes sur les organismes du milieu aquatique (poissons, crustacés, algues, autres plantes aquatiques...).

inrs Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles • 30 rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • AA 746 • © INRS 2011 • Création Sophie Boulet

Verrerie usuelle

Becher	Erlenmeyer	Tube a essai	Coupelles et sabot (de pesée)	Ballon à fond plat	Pipette Pasteur
			 En verre ou en plastique		
	<i>Col large ou col étroit</i>				

Verrerie de précision

Pipette graduée	Pipette jaugée	Fiole jaugée	Burette graduée	Eprouvette graduée
	 <i>à 1 trait ou 2 traits</i>			 Moins précise que les pipettes

Les pipettes (graduées ou jaugées) sont utilisées pour prélever des volumes précis de liquides et les transvaser d'un récipient à l'autre. Elles doivent être associées à des propipettes ou des pompes à Crémaillère.

Le pipettes graduées sont utilisées pour prélever des liquides dont la précision du volume n'est pas un critère important.

☞ **Une pipette doit toujours être tenue verticalement.**

<i>Propipette</i>	<i>Pompe à crémaillère</i>
 <ul style="list-style-type: none"> → Valve A : permet de charger la propipette (elle est mise en dépression en appuyant sur le corps) → Valve S : permet de remplir la pipette par aspiration → Valve E : permet de vider la pipette 	

■ **Classe d'une pipette : elle indique la précision**

Classe A+	Classe A	Classe B
<i>Très haute précision</i>	<i>Haute précision</i>	<i>Précision courante</i>
Tolérance < 0,2 % sur le volume indiqué.		Tolérance < 0,5 % sur le volume indiqué.

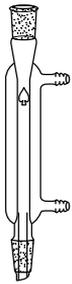
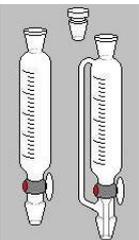
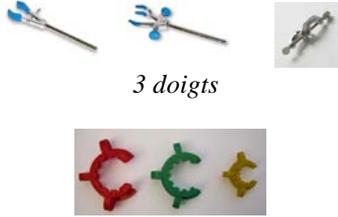
■ **verrerie In et Ex : ces caractéristiques se rapportent au calibrage :**

Verrerie Ex : elle a été calibrée pour écouler (Pipettes)

Par exemple , pour une pipette jaugée à un trait , il reste une faible quantité de liquide à l'intérieur : cette quantité a été prévue , ne pas chercher à le faire descendre . Le volume vidé jusqu'à la dernière goutte correspond bien au volume imprimé sans cette petite quantité restante

Verrerie In : elle a été calibrée pour contenir (fiole jaugée , éprouvette graduée)

Verrerie et matériel pour les montages de chimie organique

ballon bicol ou tricol	Refrigérant à boules	Refrigérant droit	Allonge coudée	Colonne de Vigreux (colonne à distiller)
			 Avec prise de vide	 C752-1
<i>Ampoules de coulée</i>	Ampoules à décanter	Flacon de garde	Réducteur de col	Colonne de chromatographie
 <i>Isobare</i>		 Utilisation de gaz, barbotage		
Valet	Pince + noix ; Clips	Support élévateur	Chauffe ballon / plaque chauffante avec agitation magnétique	
	 <i>3 doigts</i>			
Fiole à vide	Büchner	Entonnoir en verre fritté		
				

La verrerie rodée assure la connexion entre les rodages des différentes parties d'un dispositif. Le rodage assure l'étanchéité du dispositif. Lorsque la verrerie rodée est chauffée, elle doit être graissée.

Prélever une espèce chimique

- S'interroger d'abord sur les précautions à prendre en consultant les pictogrammes de sécurité .
- S'interroger ensuite sur le degré de précision souhaité pour la quantité de matière à prélever et choisir le matériel à utiliser en conséquence : pipette jaugée ou éprouvette graduée pour un liquide , balance de précision ou non pour un solide ou un liquide .

Utilisation d'une balance de précision

Les balances électroniques dont on dispose sont classées en deux groupes

Balance de pesée grossière

Précision de l'ordre de 0,01 à 1 g



- Masse ne devant pas être connue très précisément

Balance de précision

Précision de l'ordre de 0,1 mg (jusqu'à 1 µg)



- Masse devant être connue très précisément
- Réactifs en défaut pour une synthèse organique
Composés utilisés pour préparer une solution titrée

Quelques règles pour réaliser une pesée précise :

- ◆ la balance doit être de **niveau**. Pour cela mettre la balance hors tension et la placer sur une surface plane. Un niveau à bulle permet de vérifier et de contrôler le réglage du niveau. Régler le niveau à l'aide des pieds réglables jusqu'à ce que la bulle soit au centre du niveau.
- ◆ les mesures doivent s'effectuer **portes fermées**. Après avoir éventuellement effectuer la tare, placer la substance à peser dans le contenant (verre de montre, sabot de pesée) puis fermer la porte de la balance pour relever la mesure. Cette précaution évite des erreurs dues aux courants d'air .
- ◆ ne pas s'appuyer sur la paillasse supportant la balance. Les moindres vibrations perturbent la mesure.
- ◆ nettoyer avec précaution la balance après utilisation.

Comme tout appareil de métrologie, l'étalonnage des balances doit être contrôlé périodiquement.

Mise en œuvre expérimentale

◆ Après s'être assuré de l'horizontalité du plateau (bulle de niveau) et de la propreté du plateau (le nettoyer éventuellement avec un pinceau) , ouvrir les deux portes latérales* , placer délicatement une soucoupe de pesée ou un sabot de pesée au centre du plateau et fermer le compartiment .



Soucoupe de pesée



sabot de pesée

- ◆ Tarer la balance
- ◆ Introduire le produit dans le sabot ou la soucoupe à l'aide d'une spatule de taille adaptée , fermer le compartiment ; la **pesée se fait à l'intérieur de la balance** et la masse à peser doit être approchée **par défaut** . Ne jamais tapoter la spatule sur le récipient de pesée.
- ◆ **Refermer les portes** de la balance et attendre la stabilisation de l'affichage .
- ◆ **Lire et relever la valeur** exacte de la pesée .

CARLO ERBA REAGENTI

in the laboratory since 1853

Periodic table of the elements

PERIODS	GROUPS		I A		II A		III A		IV A		V A		VI A		VII A		VIII A (noble gases)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18														
1	1 H AN Hydrogen 0.30 1766	2 He - Helium 0.93 1895																														
2	3 Li B+ Lithium 1.55 1817	4 Be AN Beryllium 1.12 1798	5 B A- Boron 0.98 1808	6 C A- Carbon 0.91 1808	7 N A+ Nitrogen 0.92 1808	8 O - Oxygen 0.66 1808	9 F - Fluorine 0.64 1808	10 Ne - Neon 1.60 1898																								
3	11 Na B+ Sodium 1.90 1807	12 Mg B+ Magnesium 1.60 1807	13 Al AN Aluminium 1.43 1825	14 Si AN Silicon 1.32 1823	15 P A- Phosphorus 1.28 1807	16 S A- Sulfur 1.04 1807	17 Cl A- Chlorine 0.99 1807	18 Ar - Argon 1.91 1869																								
4	19 K B+ Potassium 2.35 1807	20 Ca B+ Calcium 1.97 1808	21 Sc B+ Scandium 1.60 1879	22 Ti AN Titanium 1.46 1791	23 V AN Vanadium 1.34 1801	24 Cr A Chromium 1.27 1774	25 Mn A+ Manganese 1.26 1803	26 Fe AN Iron 1.26 1803	27 Co AN Cobalt 1.25 1803	28 Ni B- Nickel 1.24 1803	29 Cu B- Copper 1.28 1803	30 Zn Zinc 1.33 1803	31 Ga AN Gallium 1.41 1803	32 Ge AN Germanium 1.37 1803	33 As A Arsenic 1.39 1803	34 Se A+ Selenium 1.40 1803	35 Br A- Bromine 1.14 1803	36 Kr - Krypton 14.00 1803														
5	37 Rb B+ Rubidium 2.48 1807	38 Sr B+ Strontium 2.15 1808	39 Y B- Yttrium 1.79 1801	40 Zr AN Zirconium 1.60 1789	41 Nb A- Niobium 1.46 1801	42 Mo A- Molybdenum 1.38 1778	43 Tc A- Technetium 1.36 1937	44 Ru A- Ruthenium 1.33 1844	45 Rh AN Rhodium 1.34 1803	46 Pd B- Palladium 1.28 1803	47 Ag AN Silver 1.44 1803	48 Cd B- Cadmium 1.54 1803	49 In AN Indium 1.66 1803	50 Sn AN Tin 1.52 1803	51 Sb A- Antimony 1.59 1803	52 Te A- Tellurium 1.60 1803	53 I A- Iodine 1.33 1803	54 Xe - Xenon 2.20 1803														
6	55 Cs B+ Cesium 2.67 1807	56 Ba B+ Barium 2.22 1808	57 La B Lanthanum 1.87 1803	58 Ce B- Cerium 1.81 1803	59 Pr B- Praseodymium 1.82 1803	60 Nd B- Neodymium 1.82 1803	61 Pm B- Promethium 1.65 1803	62 Sm B- Samarium 1.65 1803	63 Eu B- Europium 2.04 1803	64 Gd B- Gadolinium 1.79 1803	65 Tb B- Terbium 1.71 1803	66 Dy B- Dysprosium 1.77 1803	67 Ho B- Holmium 1.76 1803	68 Er B- Erbium 1.75 1803	69 Tm B- Thulium 1.74 1803	70 Yb B- Ytterbium 1.92 1803	71 Lu B- Lutetium 1.98 1803	72 Hf AN Hafnium 1.58 1803	73 Ta A- Tantalum 1.46 1803	74 W A- Tungsten 1.39 1803	75 Re A- Rhenium 1.37 1803	76 Os A- Osmium 1.34 1803	77 Ir B- Iridium 1.36 1803	78 Pt B- Platinum 1.38 1803	79 Au AN Gold 1.44 1803	80 Hg B- Mercury 1.57 1803	81 Tl B- Thallium 1.71 1803	82 Pb AN Lead 1.75 1803	83 Bi A- Bismuth 1.70 1803	84 Po AN Polonium 1.76 1803	85 At - Astatine 1.40 1803	86 Rn - Radon 2.50 1803
7	87 Fr B+ Francium 4.0 1803	88 Ra B+ Radium 5.28 1803	89 Ac - Actinium 1.88 1803	90 Th B- Thorium 6.95 1803	91 Pa B- Protactinium 11.5 1803	92 U AN Uranium 6.10 1803	93 Np AN Neptunium 6.00 1803	94 Pu AN Plutonium 5.10 1803	95 Am - Americium 6.00 1803	96 Cm - Curium 6.00 1803	97 Bk - Berkelium 6.00 1803	98 Cf - Californium 6.00 1803	99 Es - Einsteinium 6.00 1803	100 Fm - Fermium 6.00 1803	101 Md - Mendelevium 6.00 1803	102 No - Nobelium 6.00 1803	103 Lr - Lawrencium 6.00 1803	104 Rf AN Rutherfordium 10.10 1803	105 Db AN Dubnium 10.10 1803	106 Sg AN Seaborgium 10.10 1803	107 Bh AN Bohrium 10.10 1803	108 Hs AN Hassium 10.10 1803	109 Mt AN Meitnerium 10.10 1803	110 Ds AN Darmstadtium 10.10 1803	111 Rg AN Roentgenium 10.10 1803	112 Cn AN Copernicium 10.10 1803	113 Nh AN Nihonium 10.10 1803	114 Fl AN Flerovium 10.10 1803	115 Lv AN Livermorium 10.10 1803	116 Ts AN Tennessine 10.10 1803	117 Og AN Oganesson 10.10 1803	

Atomic number & symbol
20 Ca B+
Calcium

Name
Calcium

First ionization
1.97

Energy in eV
6.11 3.4 · 10⁴

Discovery year
1808

Oxide class
A = Acid; B = Basic; AN = Amphoteric;
+ = Strong; - = Slightly

Atomic radius in Å
1808

Occurrence in the earth's crust in p.p.m. (⊗ < 0.003 p.p.m.)
1808

SOLIDS

LIQUIDS

GASEOUS

The elements on the right of the black line are nonmetals, on the left are metals; adjacent elements are homometallic.

Intern Transition Elements

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce B- Cerium 1.81 1803	Pr B- Praseodymium 1.82 1803	Nd B- Neodymium 1.82 1803	Pm B- Promethium 1.65 1803	Sm B- Samarium 1.65 1803	Eu B- Europium 2.04 1803	Gd B- Gadolinium 1.79 1803	Tb B- Terbium 1.71 1803	Dy B- Dysprosium 1.77 1803	Ho B- Holmium 1.76 1803	Er B- Erbium 1.75 1803	Tm B- Thulium 1.74 1803	Yb B- Ytterbium 1.92 1803	Lu B- Lutetium 1.98 1803

Distributed by:



Bureau
International des
Poids et
Mesures

UNITÉS DE BASE

LA SECONDE

La seconde, symbole s, est l'unité de temps du SI. Elle est définie en prenant la valeur numérique fixée de la fréquence du césium, $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, la fréquence de la transition hyperfine de l'état fondamental de l'atome de césium 133 non perturbé, égale à 9 192 631 770 lorsqu'elle est exprimée en Hz, unité égale à s^{-1} .

LE KELVIN

Le kelvin, symbole K, est l'unité de température thermodynamique du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la constante de Boltzmann, k , égale à $1,380\,649 \times 10^{-23}$ lorsqu'elle est exprimée en J K^{-1} , unité égale à $\text{kg m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$, le kilogramme, le mètre et la seconde étant définis en fonction de h , c et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

LE MÈTRE

Le mètre, symbole m, est l'unité de longueur du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la vitesse de la lumière dans le vide, c , égale à 299 792 458 lorsqu'elle est exprimée en m s^{-1} , la seconde étant définie en fonction de $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

LA MOLE

La mole, symbole mol, est l'unité de quantité de matière du SI. Une mole contient exactement $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro », correspond à la valeur numérique fixée de la constante d'Avogadro, N_A , lorsqu'elle est exprimée en mol^{-1} .

LE KILOGRAMME

Le kilogramme, symbole kg, est l'unité de masse du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la constante de Planck, h , égale à $6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ lorsqu'elle est exprimée en J s , unité égale à $\text{kg m}^2\text{s}^{-1}$, le mètre et la seconde étant définis en fonction de c et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

La quantité de matière, symbole n , d'un système est une représentation du nombre d'entités élémentaires spécifiées. Une entité élémentaire peut être un atome, une molécule, un ion, un électron, ou toute autre particule ou groupement spécifié de particules.

L'AMPÈRE

L'ampère, symbole A, est l'unité de courant électrique du SI. Il est défini en prenant la valeur numérique fixée de la charge élémentaire, e , égale à $1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ lorsqu'elle est exprimée en C, unité égale à A s, la seconde étant définie en fonction de $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.

LA CANDELA

La candela, symbole cd, est l'unité du SI d'intensité lumineuse, dans une direction donnée. Elle est définie en prenant la valeur numérique fixée de l'efficacité lumineuse d'un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} Hz, K_{cd} , égale à 683 lorsqu'elle est exprimée en lm W^{-1} , unité égale à cd sr W^{-1} , ou $\text{cd sr kg}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^3$, le kilogramme, le mètre et la seconde étant définis en fonction de h , c et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.



CONSTANTES

Les définitions des unités du SI sont établies à partir d'un ensemble de sept constantes de la physique. À partir des valeurs fixées de ces sept constantes, exprimées en unités SI, il est possible de déduire toutes les unités du système. Ces sept constantes sont ainsi l'élément le plus essentiel de la définition de tout le système d'unités.

COURANT ÉLECTRIQUE



- **Constante** : charge élémentaire
- **Symbole** : e
- **Valeur numérique** : $1,602\ 176\ 634 \times 10^{-19}$
- **Unité** : C

TEMPS



- **Constante** : fréquence de la transition hyperfine du césium
- **Symbole** : $\Delta\nu_{\text{Cs}}$
- **Valeur numérique** : 9 192 631 770
- **Unité** : Hz

TEMPÉRATURE THERMODYNAMIQUE



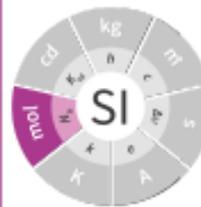
- **Constante** : constante de Boltzmann
- **Symbole** : k
- **Valeur numérique** : $1,380\ 649 \times 10^{-23}$
- **Unité** : J K⁻¹

LONGUEUR



- **Constante** : vitesse de la lumière dans le vide
- **Symbole** : c
- **Valeur numérique** : 299 792 458
- **Unité** : m s⁻¹

QUANTITÉ DE MATIÈRE



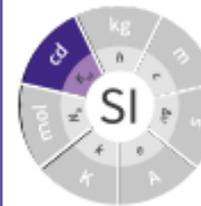
- **Constante** : constante d'Avogadro
- **Symbole** : N_A
- **Valeur numérique** : $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$
- **Unité** : mol⁻¹

MASSE



- **Constante** : constante de Planck
- **Symbole** : h
- **Valeur numérique** : $6,626\ 070\ 15 \times 10^{-34}$
- **Unité** : J s

INTENSITÉ LUMINEUSE



- **Constante** : efficacité lumineuse
- **Symbole** : K_{Cd}
- **Valeur numérique** : 683
- **Unité** : lm W⁻¹



PREFIXES

FACTEUR	NOM	SYMBOLE	FACTEUR MULTIPLICATEUR
10^{24}	yotta	Y	1 000 000 000 000 000 000 000 000
10^{21}	zetta	Z	1 000 000 000 000 000 000 000
10^{18}	exa	E	1 000 000 000 000 000 000
10^{15}	péta	P	1 000 000 000 000 000
10^{12}	téra	T	1 000 000 000 000
10^9	giga	G	1 000 000 000
10^6	méga	M	1 000 000
10^3	kilo	k	1 000
10^2	hecto	h	100
10^1	déca	da	10
10^{-1}	déci	d	0.1
10^{-2}	centi	c	0.01
10^{-3}	milli	m	0.001
10^{-6}	micro	μ	0.000 001
10^{-9}	nano	n	0.000 000 001
10^{-12}	pico	p	0.000 000 000 001
10^{-15}	femto	f	0.000 000 000 000 001
10^{-18}	atto	a	0.000 000 000 000 000 001
10^{-21}	zepto	z	0.000 000 000 000 000 000 001
10^{-24}	yocto	y	0.000 000 000 000 000 000 000 001

Quelques facteurs de conversion

Longueur

Unité SI : mètre (m)

1 mètre	= 1,0936 yards
1 centimètre	= 0,39370 pouce
1 pouce	= 2,54 centimètres
1 kilomètre	= 0,62137 mile
1 mile	= 5280 pieds
	= 1,6093 kilomètres
1 angström	= 10^{-10} mètre
	= 100 picomètres

Volume

Unité SI : mètre cube (m³)

1 litre	= 10^{-3} m ³
	= 1 dm ³
	= 1,0567 quarts
1 gallon	= 4 quarts
	= 8 pintes
	= 3,7854 litres
1 quart	= 32 onces liquides
	= 0,94633 litre

Énergie

Unité SI : joule (J)

1 joule	= 1 kg.m ² .s ⁻²
	= 0,23901 calorie
	= 9,4781 X 10 ⁻⁴ btu (British thermal unit)
1 calorie	= 4,184 joules
	= 3,965 X 10 ⁻³ btu
1 btu	= 1055,06 joules
	= 252,2 calories

Masse

Unité SI : kilogramme (kg)

1 kilogramme	= 1000 grammes
	= 2,2046 livres
1 livre	= 453,59 grammes
	= 0,45359 kilogramme
	= 16 onces
1 tonne	= 2000 livres
	= 907,185 kilogrammes
1 tonne métrique	= 1000 kilogrammes
	= 2204,6 livres
1 unité de masse atomique	= 1,66056 X 10 ⁻²⁷ kilogramme

Pression

Unité SI : pascal (Pa)

1 pascal	= 1 N.m ⁻²
	= 1 kg.m ⁻¹ .s ⁻²
1 atmosphère	= 101,325 kilopascals
	= 760 torrs (mmHg)
	= 14,70 livres par pouce carré (psi)
1 bar	= 10 ⁵ pascals

Température

Unité SI : kelvin (K)

0 K	= -273,15 °C
	= -459,67 °F
K	= °C + 273,15
°C	= 5/9(°F — 32)
°F	= 9/5(°C) + 32

Incertitudes

En sciences expérimentales il n'est pas possible de déterminer la valeur vraie (y_{vraie}) d'une grandeur Y (grandeur désignée par mesurande), il existe forcément une incertitude, liée entre autres aux sources d'erreurs lors du mesurage .

Le résultat doit alors être présenté sous la forme générale

$$\boxed{Y = y \pm U(Y) \text{ unité avec un niveau de confiance de } \dots \%}$$

↓
↓
↓

Meilleure estimation de la valeur de Y incertitude élargie 95 ou 99

► L'incertitude (ou Uncertainty) $U(Y)$ est une estimation de l'erreur de mesure et permet de définir un intervalle dans lequel la valeur vraie a de grandes chances de se trouver : on parle d'**intervalle de confiance** . En général on donne un intervalle de confiance à 95% ou 99%, intervalle pour lequel on a respectivement 95 % ou 99 % de chances de trouver la valeur vraie à l'intérieur.

► L'incertitude sera exprimée avec **un seul chiffre significatif** et on ajustera en conséquence les chiffres significatifs de la valeur y

► $\frac{U(Y)}{y}$ est désigné par incertitude relative

Evaluation de l'incertitude : les différentes étapes

On considère que le mesurande Y est une fonction d'autres mesurandes X_i :

$$Y = f (X_1, X_2, \dots X_i)$$

1^{ère} étape : évaluation de l'incertitude type pour chaque mesurande X_i , $u_i = u(X_i)$

Il existe deux méthodes indépendantes :

On effectue une seule mesure de X_i

- ◆ Meilleure estimation de X_i : valeur x_i mesurée
- ◆ S'interroger sur les différentes sources d'erreur .

On a : $u_i^2 = u_{i \text{ erreur1}}^2 + u_{i \text{ erreur2}}^2 + \dots$

☞ **A noter : si on juge une source d'erreur comme majeure , on a simplement $u_i \approx u_{i \text{ erreur majeure}}$**

- ◆ **incertitude de type B** pour une grandeur suivant une loi uniforme (profil rectangulaire)

On effectue N mesures de X_i

- ◆ Meilleure estimation de X_i : valeur moyenne des valeurs mesurées , $x_{i \text{ moy}}$

◆ **Incrtitude de type A** ou **incrtitude de répétabilité** , liée à l'écart type :

$$u_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \underbrace{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - x_{i \text{ moy}})^2}}_{\text{Ecart type}}$$

1) incrtitude-type évaluée par l'expérimentateur:

x_i obtenue par lecture

► Pour une simple lecture :

(Ex : règle graduée, éprouvette graduée, vernier , oscilloscope)

$$u_i = \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

d : plus petite graduation ou plage de valeurs

► Pour une double lecture :

Ex : burette (lecture de $V=0$ et de v)

$$u_i = \sqrt{2} \frac{d}{2\sqrt{3}}$$

d : plus petite graduation

2) incrtitude-type donnée par le constructeur

x_i obtenue à l'aide

d'un appareil de mesure

(Ex : voltmètre numérique , oscilloscope, burette graduée)

ou d'un composant (résistance électrique)

$$u_i = \frac{t}{\sqrt{3}}$$

t : tolérance ou précision-constructeur fournie par le constructeur

Exemple Volume équivalent lu sur une burette

► On considère deux sources d'erreur : l'erreur indiquée par le constructeur (elle est notée sur la burette) et l'erreur de lecture . Il s'agit d'un exemple de double lecture (lecture de $V = 0$ et de V_e)

$$u(V_e) = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2} = 0,05 \text{ mL}$$

2^{ème} étape : détermination de l'incertitude composée , u (Y)

Cas général : $Y = f (X_1, X_2, \dots X_i) \Rightarrow u(Y) = \sqrt{\sum_i (c_i u_i)^2}$ avec $c_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq i}$

Cas particuliers : Y s'exprime comme une somme des X_i

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_i \Rightarrow u(Y) = \sqrt{\sum_i (u_i)^2}$$

Y s'exprime selon un produit ou un quotient des X_i

$$Y = X_1 X_2 / X_3 \dots / X_i \Rightarrow \frac{u(Y)}{y} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{u_i}{x_i} \right)^2}$$

Y s'exprime selon Y = a X où a est une constante

$$Y = a X \Rightarrow u(Y) = |a| u(X)$$

3^{ème} étape : détermination de l'incertitude élargie

$$\text{Incertainité élargie } U = k u$$

k est le **facteur d'élargissement** , il dépend du niveau de confiance souhaité , de la méthode d'évaluation de l'incertitude , de la répartition (gaussienne ou rectangulaire) de la grandeur de sortie Y.

Cette distribution n'est pas forcément connue⁽¹⁾ .

Quelques cas usuels sont envisagés ci-dessous :

① La distribution de sortie correspond à une combinaison de distributions d'entrée -qu'elles soient rectangulaires ou gaussienne - on a vérifié qu'alors elle est plus proche d'une gaussienne et alors le facteur d'élargissement celui associé à un profil gaussien :

Pour une distribution gaussienne des valeurs et un niveau de confiance de 95 % **k=1,96 ≈ 2**

↳ c'est le cas le plus fréquent

② La grandeur de sortie est un simple mesurande X pour lequel on a réalisé N mesures (cf incertitude de type A) , k dépend alors aussi du nombre de mesures(N) , sa valeur est donnée par la loi statistique ou loi de Student . On se reportera au tableau suivant :

N	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
k ₉₅	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23	2,20	2,18	2,16	2,15	2,13
k ₉₉	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17	3,11	3,06	3,01	2,98	2,95

③ la grandeur de sortie Y est un simple mesurande X avec une distribution rectangulaire des valeurs

$$k = 0,95\sqrt{3} \text{ pour un niveau de confiance de 95\%}$$

④ la grandeur de sortie Y est une combinaison de mesurandes d'entrée X parmi lesquels celui qui est associé à l' incertitude type relative la plus élevée est de type A **avec un faible nombre de mesures** (< 10) , le facteur d'élargissement de Y s'identifie au facteur d'élargissement de ce dernier , utiliser alors le tableau du ②.

⁽¹⁾ la seule méthode sûre pour obtenir la forme de la distribution de sortie est la méthode de Monte –Carlo.

Remarque : les erreurs dont il est question dans cette fiche sont les erreurs **aléatoires** . Il existe aussi des erreurs **systematiques** .

Logiciel de calcul d'incertitudes libre et gratuit : GUM_MC

2^{ème} partie : chimie analytique, dosages

En chimie minérale ou générale , la plupart des TP font appel à des dosages ou titrages en solution aqueuse ; l'objectif de cette partie est de reprendre

A. les caractéristiques essentielles de ces dosages

B. le principe et le protocole expérimental des méthodes de suivi usuelles .

A1. Une question préliminaire de vocabulaire : titrage ou dosage ?

D'après le dictionnaire de physique – Chimie

Dosage : mesure de la quantité d'un ou plusieurs constituants dans un mélange .

Titrage : Obtention du titre d'une solution en un composé donné par dosage **volumétrique**

titre : teneur d'un constituant dans un mélange . synonyme : concentration

Les deux termes sont utilisés ; on retiendra que :

☞ **Doser ou titrer une solution consiste à déterminer la concentration molaire d'une espèce contenue dans cette solution**

A2. Les méthodes de dosage

■ On distingue principalement deux types de dosage dont le principe succinct est le suivant :

Dosage par étalonnage	On prépare différents échantillons de la solution que l'on cherche à doser à différentes concentrations précises . On mesure une grandeur physique X dépendant de la concentration (absorbance par exemple) et on trace la courbe d'étalonnage X en fonction de C . On mesure X pour la solution de concentration inconnue et en se reportant sur la courbe d'étalonnage on en déduit la valeur de C .
Dosage volumétrique Désigné usuellement par titrage	On introduit progressivement (à l'aide d'une burette graduée) dans la solution à doser une solution titrante de concentration connue précisément . L'espèce titrante doit donner lieu à une réaction quantitative , instantanée sur l'espèce à doser , cette réaction constitue la réaction support du dosage La détermination de la concentration inconnue est basée sur la (ou les) relation(s) à l' équivalence . La relation à l'équivalence est conditionnée par la stoechiométrie de la réaction support du dosage : la relation à l'équivalence ne peut pas être écrite sans avoir écrit au préalable l'équation bilan de la réaction support du dosage

■ Les grandeurs physiques mesurables utilisables lors d'un dosage doivent pouvoir être reliées à une (ou des) concentration(s) des espèces impliquées dans le dosage . Pour les titrages leur **variation** doit être importante au voisinage de l'équivalence .

Grandeur	Relation avec C	Domaine d'application	Matériel nécessaire à la mesure
A Absorbance	Loi de Beer Lambert $A = \sum \epsilon_i l C_i$	Espèces colorées (absorption dans le domaine du visible) Solutions très diluées	Spectrophotomètre
σ Conductivité	$\sigma = \sum \lambda_i^\circ C_i$	Solutions ioniques (solutions électrolytiques) Solutions diluées pour pouvoir considérer λ_i° indépendant de la concentration .	Conductimètre relié à une cellule de conductimétrie
U Différence de potentiel	Relation de Nernst		Voltmètre relié à deux électrodes : -électrode de mesure -électrode de référence
pH	$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{C^\circ}\right)$	Titrages s'accompagnant d'une variation de pH de la solution	pH-mètre relié -électrode de verre -électrode référence (ECS) Ou pH-mètre relié à une électrode de verre combinée.

A3. Les méthodes de titrage ; l'équivalence

▪ Définition : L'équivalence est le point particulier du dosage pour lequel les réactifs ont été introduits selon les proportions stoechiométriques de la réaction support de dosage .

On a introduit la quantité juste suffisante d'espèce titrante pour consommer la totalité de l'espèce à doser selon le bilan de la réaction support

▪ La principale difficulté expérimentale des titrages est de déterminer avec précision l'équivalence et le volume équivalent .

Pour les méthodes précédemment citées , l'équivalence correspond à

- Un saut de potentiel pour la potentiométrie
- Un saut de pH pour la pH-métrie
- Un point anguleux pour la conductimétrie

L'équivalence peut aussi être déterminée par colorimétrie . On distingue deux cas : soit un des réactifs ou produits est coloré , soit on introduit un **indicateur coloré** ou un **indicateur de fin de réaction** .

Exemples :

Dosage acide-base en présence d'un indicateur . L'indicateur doit être choisi de façon à ce que le pH à l'équivalence se trouve dans la zone de virage de l'indicateur .

Dosage des ions Fe^{2+} par MnO_4^- : MnO_4^- : coloré en rose violet / Mn^{2+} : incolore

Dosage de I_2 par thiosulfate $S_2O_3^{2-}$: utilisation d'empois d'amidon (ou de thiodène) qui donne un complexe coloré avec I_2 ; **il doit être introduit au voisinage de l'équivalence (et pas au début)**

L'indicateur doit être introduit en petites quantités .

A4. Choix l'espèce ou réactif titrant

▪ Critères de choix pour le réactif titrant : Réaction quantitative et Réaction instantanée .

▪ Exemples :

Titration d'une solution d'acide AH **agent titrant privilégié : base**

Base forte $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$ $K^o = 10^{14 - pK_a}$ dosage possible si $pK_a < 10$

Base faible $AH + B \rightarrow A^- + BH^+$ $K^o = 10^{pK_a(B) - pK_a(AH)}$ dosage possible si $pK_a(B) - pK_a(AH) > 4$

Titration d'une solution de base B **agent titrant privilégié : acide**

Acide fort $B + H_3O^+ \rightarrow BH^+ + H_2O$ $K^o = 10^{pK_a}$ dosage possible si $pK_a (BH^+ / B) > 4$

Acide faible $B + AH \rightarrow A^- + BH^+$ $K^o = 10^{pK_a(B) - pK_a(AH)}$ dosage possible si $pK_a (B) - pK_a(AH) > 4$

Titration d'une solution d'ions argent **agent titrant privilégié : ion chlorure Cl^-**

dosage par précipitation $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$

Titration d'une solution d'ions ferreux Fe^{2+} : **Dosage redox par les ions Ce^{4+} ou les ions permanganate**

$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$

$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ acidification de la solution à doser par **H_2SO_4**

HCl et HNO_3 non utilisables

Titration d'une solution de diiode (ou I_3^-) **agent titrant privilégié : ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$**

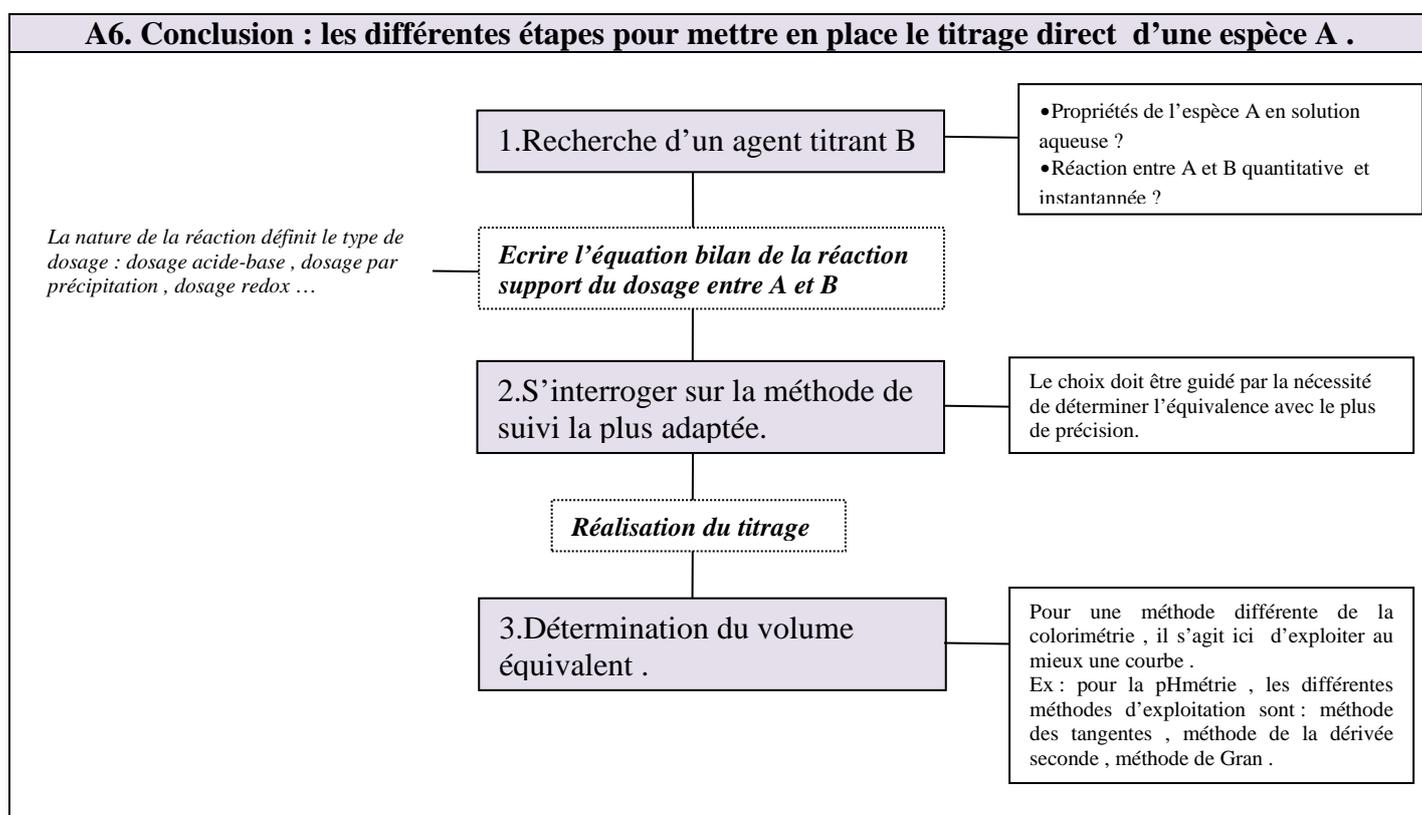
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Titration d'une solution d'ions chlorure (Cl^-) Dosage par précipitation $Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(s)}$

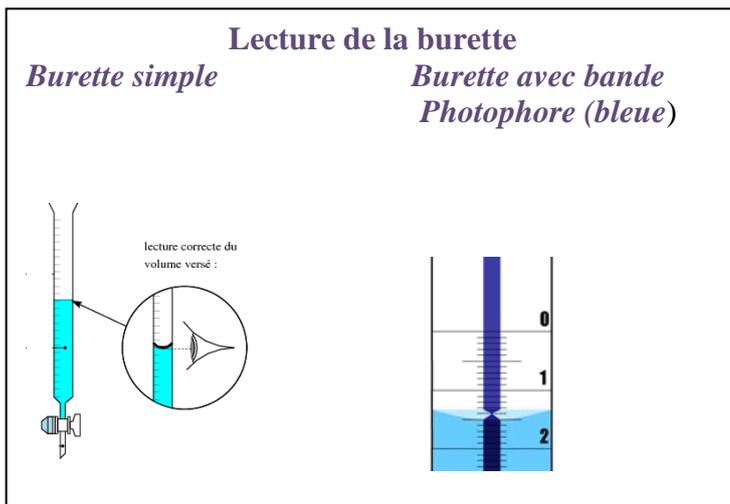
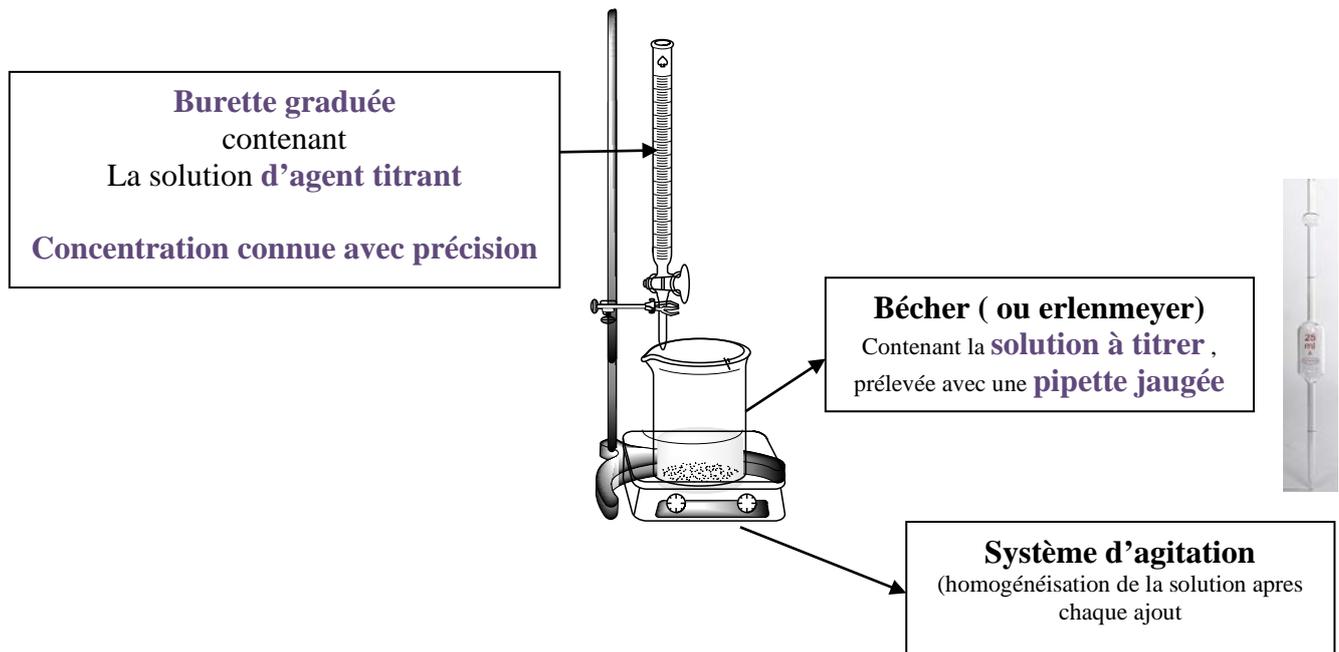
Titration d'une solution d'ions Mg^{2+} (ou cation métallique) : Dosage par complexation en milieu tampon (pH = 10,3) , utilisation de l'EDTA disponible commercialement sous la forme de H_2Y^{2-}

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2HO^- \rightarrow MgY^{2-} + 2H_2O$

A5. Les différentes méthodes (types de dosage) pour déterminer la concentration d'une espèce A	
Dosage direct	Dosage volumétrique par une espèce titrante réagissant sur l'espèce A .
Dosage indirect	L'espèce A est engagée dans une réaction quantitative (qui peut être lente) et on dose un produit P de cette réaction .
Dosage en retour	L'espèce A est engagée dans une réaction quantitative (qui peut être lente) avec un excès d'espèce B . On dose l'excès de B . Il faut connaître (avec précision) la quantité initiale de B introduite



Le montage de base indispensable à tout titrage



B1. Titrage colorimétrique

Principe :

La détection de l'équivalence se fait de façon visuelle, l'expérimentateur apprécie le **changement de couleur** de la solution.

Un **titrage colorimétrique** peut être envisagé dans les cas suivants :

- Le réactif titrant ou le réactif titré est **coloré** (ex : I_2 , MnO_4^- , etc).
- Un **indicateur coloré** est ajouté à la solution à titrer (ex : héliantine, indicateur coloré acido-basique ; bleu de méthylène, indicateur coloré d'oxydoréduction, etc).
- Un **indicateur de fin de réaction** est ajouté à la solution à titrer (ex : les ions chromates CrO_4^{2-} lors du dosage des ions Ag^+).

Indicateurs colorés

1. Indicateur coloré acido-basique

Un **indicateur coloré acido-basique** est un **couple acide/base** tel que les solutions aqueuses des formes acides et basique ont des couleurs différentes.

- Chaque indicateur est caractérisé par son pK_A et par une zone de pH autour du pK_A appelée **teinte sensible** ou **zone de virage**. Celle-ci correspond à une zone de pH dans laquelle l'œil perçoit un mélange des deux couleurs, donc un mélange des deux formes.
- Un indicateur acido-basique est adapté si le **pH à l'équivalence** est **compris dans sa zone de virage**. L'étendu de cette zone correspond approximativement à la zone $[pK_A-1 ; pK_A+1]$. Cette méthode est adaptée si le saut de pH est supérieur à 2 unités.

Nom usuel de l' indicateur coloré	Couleur de la forme HA	Zone sensible, intervalle de pH	Couleur de la forme A ⁻
Vert de malachite (premier virage)	Jaune	0.10-2.00	Vert
Bleu de thymol (premier virage)	Rouge	1.20-2.80	Jaune
Jaune d' alizarine R (premier virage)	Rouge	1.90-3.30	Jaune
Bleu de bromophénol	Jaune	3.00-4.60	Bleu
Hélianthine	Rouge	3.10-4.40	Jaune
Rouge d' alizarine S (premier virage)	Jaune	3.70-5.20	Violet
Vert de bromocrésol	Jaune	3.80-5.40	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4.20-6.20	Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune	6.00-7.60	Bleu
Rouge de phénol	Jaune	6.80-8.40	Rouge
Rouge de crésol	Jaune	7.20-8.80	Rouge
Bleu de thymol (second virage)	Jaune	8.00-9.60	Bleu
Phénolphtaléine	Incolore	8.30-10.00	Violet
Thymolphtaléine	Incolore	9.30-10.50	Bleu
Rouge d' alizarine S (second virage)	Violet	10.00-12.00	Jaune
Jaune d' alizarine R (second virage)	Jaune	10.10-12.10	Violet
Vert de malachite (second virage)	Vert	11.50-13.20	Incolore
Carmin d' indigo	Bleu	11.60-14.00	Jaune

Exemple : le BBT est adapté au dosage de l'acide chlorhydrique par la soude.

2. Indicateur coloré redox

Un **indicateur coloré redox** est un **couple oxydant/réducteur** tel que les solutions aqueuses des formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes.

- Chaque indicateur est caractérisé par son E° .
- Un indicateur coloré redox est adapté au titrage si le potentiel à l'équivalence est proche de son potentiel standard.
- *Exemples :*

Indicateur	Couleur (Ox ; Red)	E° (V)
Bleu de méthylène	Bleu pâle ; incolore	0,52V
Diphénylamine	Violet ; incolore	0,76
Orthophénantroline ferreuse	bleue ; rouge	1,06

3. Choix de l'indicateur coloré

Pour choisir un indicateur coloré : on détermine (par le calcul ou en utilisant un logiciel de simulation) une valeur approximative du pH ou du potentiel redox à l'équivalence.

Indicateur de fin de réaction

Un **indicateur de fin de réaction** est une espèce chimique qui interagit **spécifiquement** avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en formant une **espèce colorée** par complexation ou précipitation.

Exemples :

- l'empois d'amidon ou le thiodène s'associe au I_2 pour donner un complexe fortement coloré en violet-noir
- Le noir ériochrome T complexe les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} .
- Les ions chromate CrO_4^{2-} précipitent avec les ions Ag^+ pour former un précipité orange de Ag_2CrO_4 .

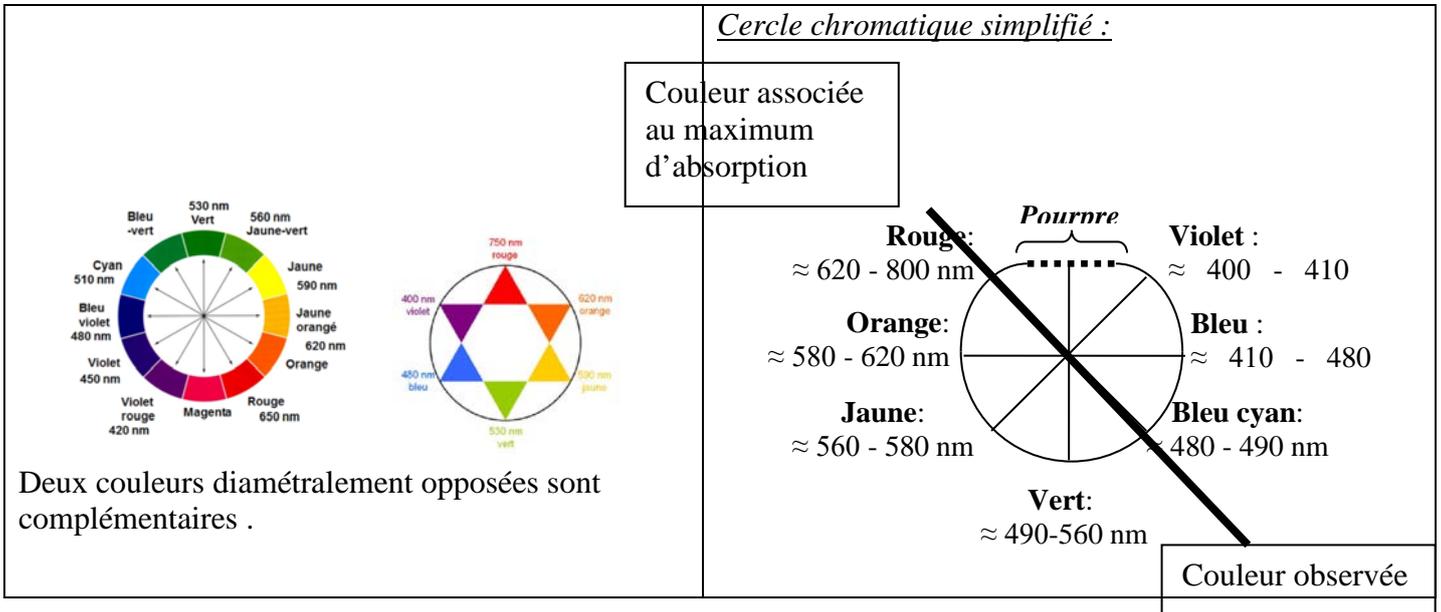
Mise en œuvre pratique

- Effectuer un premier dosage rapide pour estimer grossièrement la valeur du volume équivalent.
- Effectuer un deuxième dosage précis : verser rapidement, en agitant, le réactif titrant jusqu'à $V_{\text{éq}}-2$ puis ajouter goutte à goutte jusqu'au changement de couleur.

Le dosage doit se faire à la goutte près.

B2. La spectrophotométrie UV – Visible

La spectrophotométrie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une substance, elle est en partie absorbée et en partie transmise. Une substance colorée absorbe dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée.



Soit une cuve de largeur l contenant une solution d'une substance colorée à la concentration c . Un faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ traverse cette solution .

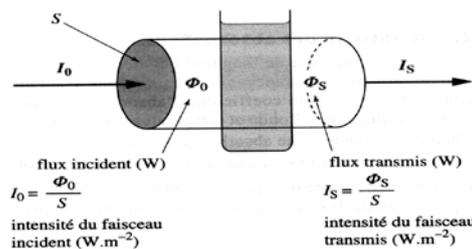
Soit I_0 l'intensité lumineuse de ce faisceau à l'entrée de la cuve et I l'intensité à la sortie.

L'absorption de cette lumière par cette solution peut être caractérisée par deux grandeurs : la transmittance et l'absorbance :

Transmittance
$$T = \frac{\phi}{\phi_0} = \frac{I}{I_0}$$

Absorbance ou Densité optique :
$$A = DO = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Grandeur sans dimension



LOI de BEER-LAMBERT

▪ L'expérience montre que pour une solution *peu concentrée en* substance colorante, l'absorbance A est, à une température donnée, proportionnelle à la largeur de la cuve et la concentration C de l'espèce : il s'agit de la **loi de Beer- Lambert** :

$$A = \varepsilon_{\lambda} l c$$

ε_{λ} : coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de l'espèce considérée.

Unité : $\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$ (les cuves utilisées ont une largeur de 1 cm)

Il dépend de la nature de cette substance, de la température, de la longueur d'onde de la lumière utilisée, de la nature du solvant.

▪ L'absorbance est une grandeur additive : si une solution contient plusieurs espèces absorbantes :

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \varepsilon_i l c_i$$

▪ Réalisation pratique d'une mesure d'absorbance

Les échantillons utilisés étant généralement des solutions, si on veut déterminer l'absorbance liée à une seule espèce, il faut réaliser au préalable « le zéro » :

- Fixer la longueur d'onde à laquelle on veut travailler.
- Remplir la cuve avec le solvant (et toute autre espèce autre que celle étudiée), la placer dans le spectrophotomètre et régler à 0 (touche « zéro » sur le spectrophotomètre)
- vider la cuve, la rincer, puis la remplir avec la solution de l'espèce étudiée, la placer dans le spectrophotomètre et lire la valeur affichée.

☞ **Le « zéro » doit être refait chaque fois que la longueur d'onde est modifiée.**

▪ Utilisation de la spectrophotométrie comme méthode de suivi (dosage ou cinétique)

Comment choisir la longueur d'onde de travail ?

Il faut que les valeurs de l'absorbance ne soient pas faibles pour que leur exploitation soit correcte et réponde au souci de précision : en général on choisit la longueur d'onde correspondant au **maximum d'absorption** λ_{max} .

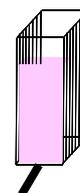
La détermination de λ_{max} est purement expérimentale : on trace le **spectre d'absorption**, c'est-à-dire la courbe donnant les variations de A en fonction de λ , tous les autres paramètres étant constants.

-Conformément au schéma ci-dessus, λ_{max} est diamétralement opposée sur le cercle chromatique à la longueur d'onde associée à la couleur observée pour l'espèce.

-Si la valeur de λ_{max} varie avec le solvant, on parle de **solvatochromie**.

▪ Précautions

- La cuve utilisée doit résister au solvant et doit être transparente dans le domaine des longueurs d'onde étudiées : en quartz pour des mesures en dessous de $\lambda = 330 \text{ nm}$, en verre ou en PMMA pour des mesures dans le visible.
- Attention à bien placer la cuve dans le spectrophotomètre de façon à ce que le faisceau lumineux la traverse selon les faces non striées (ou polies)
- Eviter de laisser des traces de doigts sur les faces non striées des cuves
- Eliminer toute bulle d'air présente dans la solution étudiée



B3. La conductimétrie

I- Conductivité d'une solution électrolytique

Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} , les ions acquièrent une vitesse proportionnelle à ce champ électrique : $\mathbf{v}_+ = \mathbf{u}_+ \vec{E}$ pour les cations, $\mathbf{v}_- = \mathbf{u}_- \vec{E}$ pour les anions.

u est appelée *mobilité ionique de l'ion*. Elle est fonction de la viscosité du milieu, du rayon de l'ion, de sa concentration et de celle des autres ions présents en solution.

■ Pour une solution électrolytique, la loi d'Ohm est vérifiée et conduit à l'expression de la conductivité σ de la solution : $\sigma = \sum |z_i| C_i u_i F$

z_i : nombre de charge de l'ion C_i : concentration de l'ion (exprimée en mol m^{-3}) u_i : mobilité de l'ion
 $F = 96500 \text{ C}$; 1 Faraday, charge d'une mole de charge élémentaire $F = N_a e$

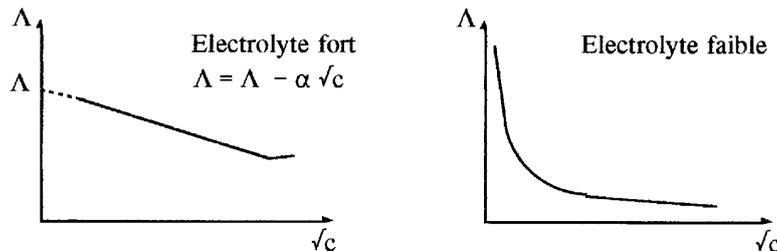
■ Pour un ion on définit alors sa conductivité molaire ionique par $\lambda_i = |z_i| u_i F$

On obtient alors

$$\sigma = \sum \lambda_i C_i$$

La conductivité molaire d'une solution électrolytique est définie par $\Lambda = \sigma / C$

Cette conductivité molaire dépend de la concentration de la solution selon les lois expérimentales de Kolrausch :



Si on se place en solution très diluée, on pourra considérer la conductivité molaire comme constante et alors l'expression de la conductivité peut se réécrire :

$$\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$$

λ_i° : conductivité ionique molaire à dilution infinie ; les valeurs de cette grandeur sont répertoriées pour un grand nombre d'ions ; on trouve également dans les tables les conductivités molaires ioniques équivalentes à dilution infinie définie par

$$\lambda_i^\circ \text{ équivalente} = \lambda_i^\circ / |z_i|$$

ATTENTION AUX UNITES.

II- Aspects expérimentaux de la conductimétrie :

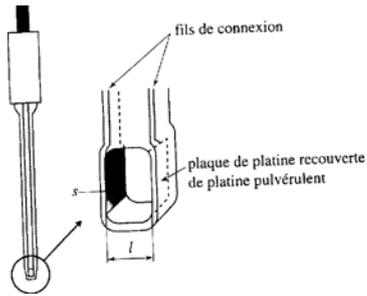
La conductimétrie est une méthode physique d'analyse qui consiste à mesurer la conductivité d'une solution : elle n'a d'intérêt que si cette dernière est effectivement non nulle (!) : la conductimétrie ne peut être envisagée que pour des

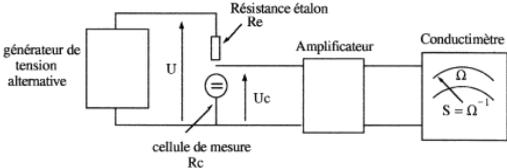
solutions ioniques

Mesure de la conductivité d'une solution :

On utilise une **cellule de conductimétrie reliée à un conductimètre**

La grandeur physique réellement mesurée est la **conductance** d'une portion de solution comprise entre deux plaques de platine définissant la cellule de mesure.

Schéma d'une cellule de conductimétrie	<p>G : conductance de la solution piégée dans la cellule Relation entre G et σ :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> $G = \sigma / K$ </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block; margin-left: 20px;"> Unités G : S et σ : sm^{-1} </div> <p>K: constante de cellule, $K = \frac{l}{S}$ (m^{-1})</p> <p>⇒ nécessité d'étalonner le conductimètre pour fixer la valeur de K si on a <u>besoin des valeurs de la conductivité</u></p> <p>L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions de chlorure de potassium calibrées (KCl)</p>
	

<p>Le conductimètre n'est autre qu'un ohmètre alimenté en courant alternatif; le schéma de principe du conductimètre est le suivant</p> 	<p>$U_c / R_c = U / (R_c + R_e)$</p> <p>si $R_c \leq R_e$: $U_c \approx U \cdot R_c / R_e$</p> <p>$R_e$ est variable et permet de changer de gamme. Si ρ (Ωm) désigne la résistivité de la solution, et K (m^{-1}) la constante de cellule, $R_c = \rho \cdot K$.</p>
---	--

Les mesures de conductance sont très sensibles à la température; il est donc nécessaire que la cellule, le récipient et la solution soient en équilibre thermique.

Suivi de dosage par conductimétrie :

La réaction support du dosage doit faire apparaître, disparaître ou échanger des ions

On prendra soin de **ne pas emprisonner de bulle d'air** lorsqu'on plonge la cellule dans la solution. Il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter la détérioration de la couche de noir de platine.

■ La détermination du volume équivalent ne nécessite pas de connaître avec précision la valeur de la constante de cellule : aussi il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre .
Mais s'il est demandé d'exploiter les **valeurs** de conductivité , il sera nécessaire d'étalonner .

■ Si la dilution est négligeable au cours du dosage, les courbes $G = f(V)$ présentent en général une succession de segments de droites. Le point équivalent est repéré par un point anguleux.

Pour limiter le phénomène de dilution, plusieurs méthodes sont possibles:

-Le réactif ajouté est plus concentré (environ 10 fois) que la solution à doser. Le volume équivalent est alors très petit; afin que sa détermination reste précise, il est nécessaire d'utiliser une microburette.

-Le réactif ajouté est légèrement plus concentré que la solution à doser (= 2 fois). On ajoute alors un grand volume d'eau à la solution initiale.

Ceci permet également de négliger les variations de σ avec la concentration des espèces , c'est-à-dire de considérer que λ_i° est indépendant des concentrations .

■ Si la dilution n'est pas négligeable, il faut, pour retrouver des courbes linéaires étudier les variations de la conductance corrigée G' : $G' = G \cdot (V + V_0) / V_0$

Valeurs de quelques conductivités molaires ioniques à dilution infinie

Solution aqueuse ; $t = 25^{\circ}\text{C}$



La conductivité varie avec la température selon la relation

$$\sigma = \sigma_{25^{\circ}\text{C}}[1 + x(t - 25^{\circ}\text{C})]$$

x varie de 0,019 à 0,021 pour les sels.

B4. La potentiométrie

1- Principe

La potentiométrie ou méthode potentiométrique est une méthode analytique basée sur la mesure du potentiel de la solution étudiée.

Plus précisément à l'aide d'un voltmètre, on mesure la différence de potentiel entre une ELECTRODE de REFERENCE et une ELECTRODE INDICATRICE

2- Les électrodes de référence

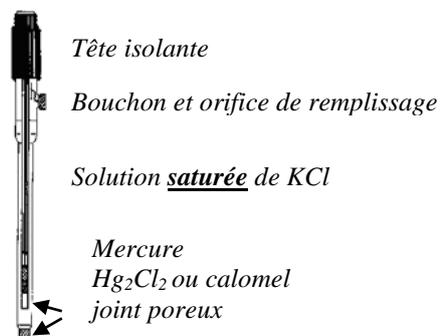
Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connu et est indépendant de la composition de la solution que l'on cherche à doser.

En pratique on dispose essentiellement des électrodes de référence suivantes :

Electrode au calomel saturé (ECS) , dont le potentiel est égal à **0,245 V à 25°C**
Electrode au sulfate mercurieux (ESM) dont le potentiel est égal à **0,658 V à 25°C**

Electrode argent-chlorure d'argent (AgCl/Ag), dont le potentiel est égal à **0,199 V à 25°C**.
Cette électrode constitue l'élément interne de référence des électrodes de verre combinées.

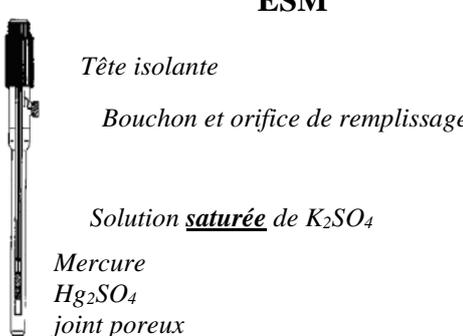
ECS



$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-$

T°C	0	10	20	25	30	40	50
mV	259,2	253,9	247,7	244,5	241,2	234,5	227,4

ESM



$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2 \text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

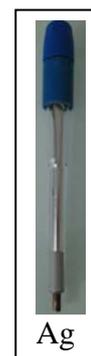
3- Electrodes indicatrices

■ **électrode indicatrice** : électrode dont le potentiel dépend de l'activité d'une espèce de la solution à doser . Dans le cas des solutions très diluées l'activité est reliée simplement à la concentration ($a_i = [A_i] / C^\circ$)
 ⇒ Ainsi le potentiel de l'électrode indicatrice dépend de la concentration d'une espèce présente dans la solution à doser .

■ trois types distincts d'électrodes : les électrodes métalliques , les électrodes à membrane sélective (comme l'électrode de verre , cf pH-métrie) et les transistors sélectifs à effet de champ.

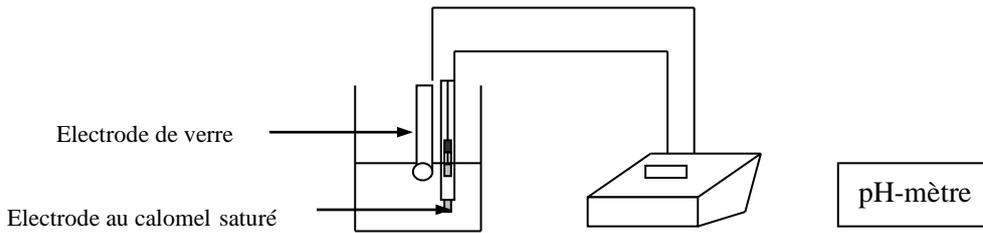
■ Electrodes métalliques : constituées d'un fil métallique dont la nature précise le nom , elles peuvent être de première espèce ; de seconde espèce ou de troisième espèce (électrodes redox inertes)

	Électrode	Expression du potentiel
1 ^{ère} espèce	Argent	$E_{\text{Ag}} = E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$
	Zinc	$E_{\text{Zn}} = E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{C^\circ} \right)$
3 ^{ème} espèce	Platine	pour une électrode de platine plongée dans une solution contenant des ions ferreux et ferrique : $E_{\text{Pt}} = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$



Principe : Cas particulier de potentiométrie

montage expérimental:



L'électrode de verre constitue l'électrode **indicatrice** dans la mesure où le potentiel pris par cette électrode dépend effectivement du pH de la solution dans laquelle elle plonge . Plus précisément , on montre que le potentiel de l'électrode de verre s'exprime selon :

$$U_{\text{verre}} = a - b \text{ pH} \text{ où } b \text{ est un paramètre dépendant de la température .}$$

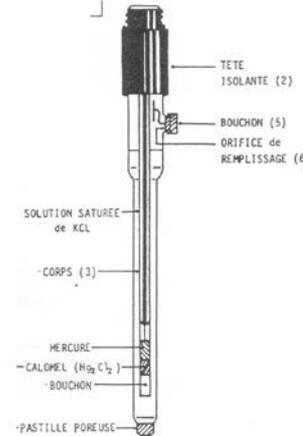
L'électrode de verre est facilement reconnaissable par son extrémité sphérique ; cette extrémité est constituée d'une membrane de verre mince (épaisseur variant de 0,03 à 0,1 mm)

L'électrode au calomel saturé constitue l'électrode de **référence** : son potentiel est indépendant de la valeur du pH et garde une valeur constante .

Ainsi , lors de la mesure du pH , on mesure

$$U = V_{\text{verre}} - V_{\text{ref}} = A - b\text{pH} \text{ avec } b \text{ est un paramètre dépendant de la température}$$

Schéma des électrodes :

<p style="text-align: center;">Electrode de verre combinée</p>  <p>Electrodes de verre simples</p> <p>Références : XG100, TG100 ou TG110.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Conservation pendant les périodes d'utilisation (TP) dans l'eau distillée ou tampon légèrement acide (pH 4.00 par exemple). • Pendant les périodes de non-utilisation prolongée, conservation possible à sec. Réimmerger dans eau distillée pendant quelques heures avant une nouvelle utilisation. • Lavage possible tous les 2 mois pendant 1 minute dans l'eau de javel à 5 % puis rinçage à l'eau distillée et immersion une nuit dans l'eau distillée ou un tampon légèrement acide. 	<p>Electrode au calomel saturé</p>  <p>Labels : TETE ISOLANTE (2), BOUCHON (5), ORIFICE de REMPLISSAGE (6), SOLUTION SATURÉE de KCL, CORPS (3), MERCURE, CALOMEL (Hg₂Cl₂), BOUCHON, PASTILLE POREUSE.</p>	<p style="text-align: center;">Electrode de verre combinée</p>  <p>Electrodes combinées</p> <p>Références : TC100, XC100 ou TC110, TC200, XC200, pHC3001-8, pHC3005-8.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Solution de remplissage en KCl - AgCl saturée ou KCl 3M - AgCl saturée suivant le modèle d'électrode. • Conservation et stockage dans une solution KCl saturée ou KCl 3M suivant le remplissage de l'électrode. • En cas de stockage prolongé, obturer l'orifice de remplissage avec un film type PARAFILM®. • Pour le lavage éventuel, procéder comme pour les électrodes de verre.
--	---	---

Remarque : on peut remplacer les deux électrodes par une électrode unique , désignée par **électrode combinée de pH** . Cette électrode comprend à la fois l'électrode de verre (elle garde une extrémité sphérique) et l'électrode de référence (il s'agit alors du système AgCl / Ag).

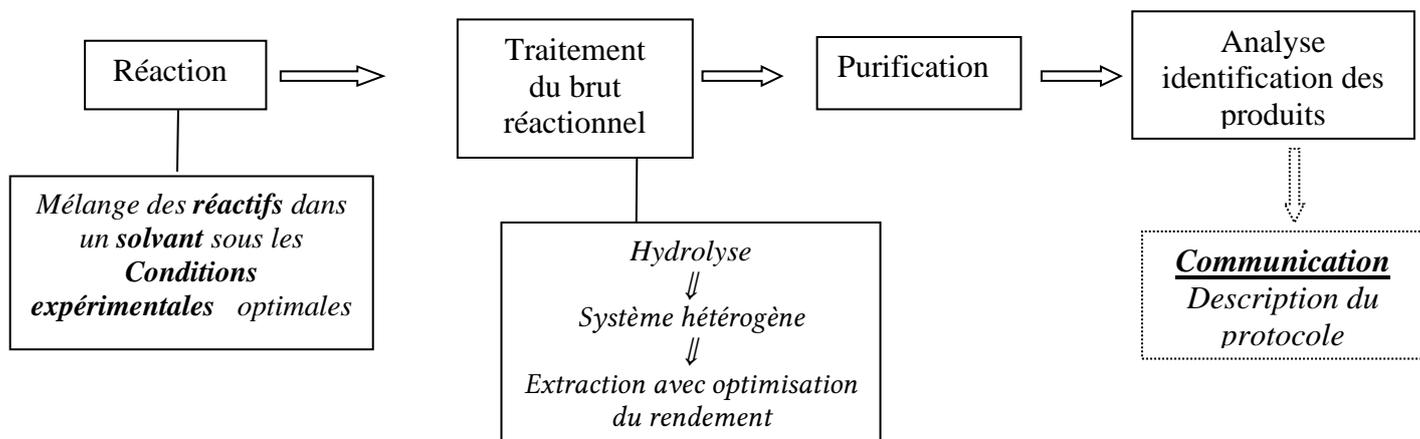
Protocole expérimental

- 1^{ère} phase : **étalonnage** du pH-mètre . Cette phase permet de fixer les valeurs des paramètres a et b . En pratique , on utilise une solution tampon et on ajuste la température ou on utilise 2 solutions tampons .
- 2^{ème} phase : mesure réelle du pH

La pH –métrie ne peut être utilisée comme méthode de suivi d'un dosage que si le pH de la solution varie au cours du dosage . De plus il faut que le saut de pH autour de l'équivalence ait une amplitude suffisante pour que le volume équivalent soit déterminé avec précision .

3^{ème} partie : chimie organique

Schématiquement une synthèse organique peut être décomposée en quatre phases auxquelles sont associés des montages ou méthodes spécifiques qui seront décrits dans les pages suivantes.



Suivi de la transformation

► Bien observer les modifications du milieu réactionnel (apparition d'un trouble , formation d'un solide , changement de couleur , élévation de température) et les noter sur le compte rendu

► l'état d'avancement de la transformation , la disparition d'un réactif ou la formation d'un produit peuvent être analysés en faisant un **SUIVI par CCM** (Chromatographie sur Couche Mince) , méthode analytique dont le principe et le protocole seront décrits p 43-44

Il faut pour cela déposer sur la plaque des échantillons prélevés directement dans le milieu réactionnel à différents instants. On peut ainsi déterminer la durée minimale de réaction.

Grandeurs caractéristiques associées à une transformation chimique

▪ le **rendement** en produit , généralement exprimé en pourcentage , défini par

$$\text{rendement} = 100 \frac{\text{quantité de produit obtenue}}{\text{quantité de produit que l'on obtiendrait si la réaction était totale}}$$

La quantité peut être exprimée en mole ou en masse

► **Le rendement ne peut être évalué que si on connaît l'équation bilan.**

▪ l'**excès énantiomérique** ee , uniquement si le produit de la réaction est un mélange de deux énantiomères.

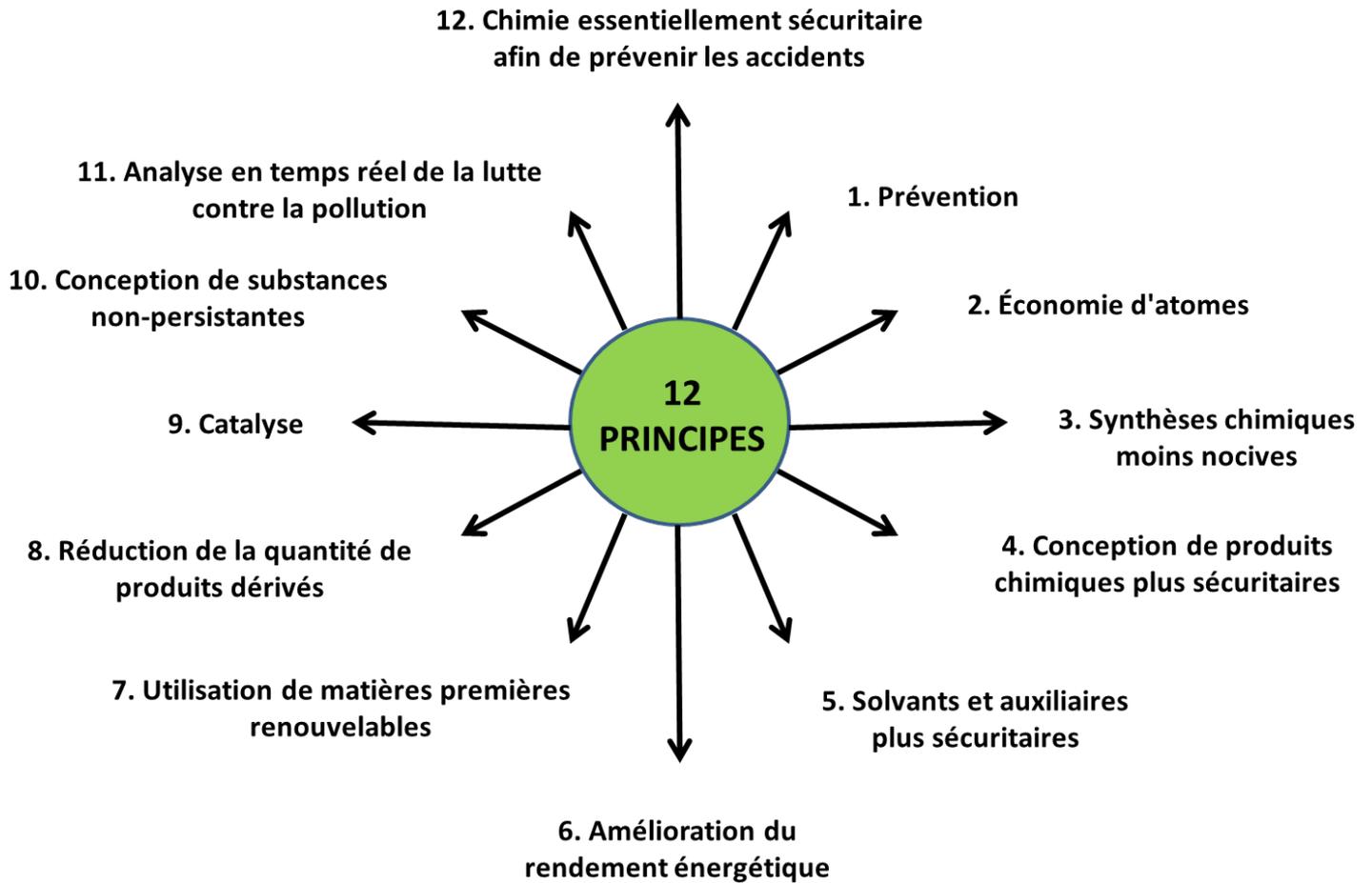
Pour un mélange de deux énantiomères E_d et E_l , l' ee est défini par la relation

$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_l la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_l dans l'échantillon

$0 \leq ee \leq 1$; $ee=0$ pour un mélange racémique - $ee = 1$ pour un énantiomère pur

La recherche d'un protocole expérimental , des conditions expérimentales doit être faite dans le respect de l'environnement et s'inscrire dans le cadre de la chimie verte .



La réaction

① Les réactifs

▪ Il est conseillé d'utiliser des **réactifs purs** et donc de procéder éventuellement à une purification de ces réactifs : cf phase de purification

▪ La quantité de matière des réactifs introduite doit être connue (elle interviendra dans la détermination du rendement) : les prélever avec précision (balance de précision (cf partie I), pipette jaugée)

Pour calculer ces quantités de matière, ne pas oublier de prendre en compte la pureté (« assay ») des produits commerciaux.

Savoir également déterminer le ou les réactifs en défaut (limitant)

▪ Dans certains cas les réactifs peuvent être introduits en **quantité catalytique**, comme par exemple OsO_4 dans la réaction d'hydroxylation des alcènes en raison de leur coût et/ou de leur toxicité

▪ Dans le cas de réactions exothermiques ou pour éviter que la réaction ne s'emballé, les réactifs doivent être mélangés avec précaution.
Si un réactif est liquide, on peut l'introduire goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée isobare ou non isobare.



Non isobare



isobare

② Le Solvant

▪ Quels sont les critères de choix fondamentaux pour un solvant ?

Il doit pouvoir solubiliser les réactifs
Il doit être inerte
Il doit pouvoir être facilement éliminé (basse température d'ébullition) ... ou il doit pouvoir supporter des températures élevées selon les besoins de la réaction

On caractérise un solvant par ses pouvoirs ionisant, dissociant et solvatant.
► chaque pouvoir est associé à une grandeur physique caractéristique

▪ **Pouvoir ionisant** : aptitude à ioniser les espèces, formation de paires d'ions ; lié à la polarité (moment dipolaire)
▪ **Pouvoir dissociant** : aptitude à dissocier les paires d'ions ; lié à la permittivité relative ϵ_r
▪ **Pouvoir solvatant** : formation d'une couche de solvation ; lié aux interactions solvant-soluté

On peut aussi caractériser un solvant par son caractère protique ou aprotique.

▪ **Solvant protique (protogène)** : solvant présentant au moins un hydrogène pouvant donner lieu à des liaisons hydrogène (H lié à O ou N)
Exemples : EtOH, CH_3COOH
Solvant très ionisant capable de protoner les anions
▪ **Solvant aprotique** : solvant ne présentant pas d'hydrogène pouvant donner lieu à des liaisons hydrogène (H lié à C)
Exemples : DMF, Acétone, cyclohexane
solvants classés en deux sous groupes : aprotiques polaires (très solvatant) et aprotiques apolaires (peu ionisant et peu solvatant)

Le solvant peut influencer le chemin réactionnel suivi, c'est le cas des SN. Indiquer un solvant favorisant un mécanisme SN2, un mécanisme SN1

SN1 : **Protique** : EtOH
SN2 : **Aprotique polaire** : Acétone, DMF
Les solvants aprotiques polaires sont des solvants appropriés pour des réactions devant libérer un nucléophile anionique. Ils solvatent très bien les cations mais peu les anions

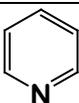
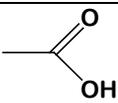
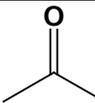
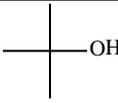
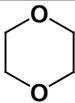
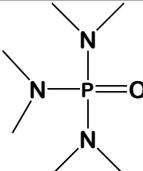
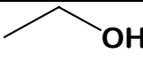
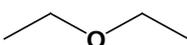
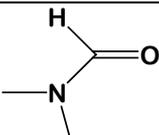
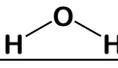
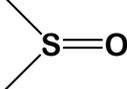
■ Utiliser de préférence des solvants exempts d'impureté, des solvants « propres »

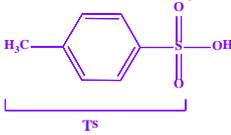
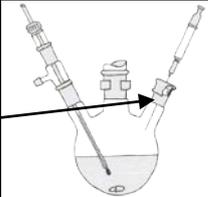
Ne pas oublier que le solvant est utilisé en général en grande quantité et qu'un des principaux défauts est la volatilité.

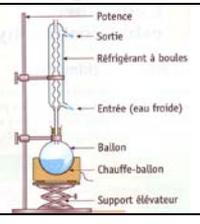
⇒ Dans le cadre de la chimie verte, une des préoccupations majeures est de réduire la quantité de solvant
 « Cinquième principe : Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances auxiliaires »

Quelques solvants organiques usuels

Valeurs de ϵ_r		
La dissociation des paires d'ions est d'autant plus importante que la valeur de ϵ_r est élevée		
Solvants aprotiques		Solvants protiques
Apolaires	Polaire	
Hexane : 1,9	Pyridine : 12	Acide acétique : 6,1
Tétrachlorométhane	Acétone (propanone) : 21	Alcool tertiobutylique
Dioxane : 2,2	HMPT : 30	Ammoniac : 22
Benzène : 2,3	Nitrométhane : 36	Ethanol : 24,5
Ether éthylique : 4,3	DMF : 37	méthanol : 32,7
Chloroforme : 4,8	Acétonitrile : 38	(eau : 78)
Tétrahydrofurane : 7,6	DMSO : 47	

Solvants apolaires ou peu polaires		Solvants polaires		Solvants protiques	
Hexane		Pyridine		Acide acétique	
Tétrachlorométhane Ou tétrachlorure de carbone	CCl ₄	Acétone Ou propanone		Alcool tertiobutylique	
dioxanne		HMPA HexaMéthylPhosphorAmide		Ammoniac	NH ₃ 
benzène		Nitrométhane	CH ₃ NO ₂	Ethanol CH ₃ CH ₂ OH ou C ₂ H ₅ OH ou EtOH	
Ether éthylique Ou éther Ou éthoxyéthane		DMF DiMéthylFormamide		Méthanol ou MeOH	CH ₃ OH
Chloroforme	HCCL ₃	Acétonitrile	CH ₃ CN	eau	H ₂ O 
Tétrahydrofurane Ou THF		DMSO DiMéthylSulfOxyde			

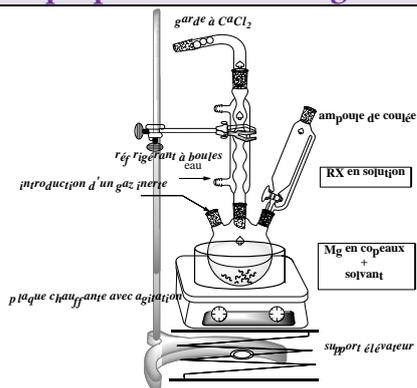
③ Les conditions expérimentales	
■ Utilisation d'un catalyseur	
Exemples de catalyseur et réactions catalysées	
Catalyse acide (de Bronstéd) H^+ (ou H_3O^+)	<p>hydratation des alcènes : H_2SO_4 déshydratation des alcools : H_2SO_4 , H_3PO_4 estérification , acétalisation : APTS (ou TsOH)</p> 
Catalyse acide (de Lewis)	<p>$AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_2$, BF_3 Réaction de Diels Alder (la complexation permet d'abaisser le niveau des OF)</p>
Catalyse basique HO^-	<p>essentiellement $NaOH$ ou KOH « potasse alcoolique : solution de KOH dans l'éthanol » Réaction d'aldolisation</p>
Catalyse redox	OsO_4 : Coupure oxydante de Lemieux –Jonhson
Catalyse hétérogène	<p>Métal finement divisé Ni , Pd , Pt : hydrogénation des alcènes Ag : époxydation des alcènes</p>
Catalyse organométallique	<p>Complexe d'un métal de transition , catalyse homogène très largement répandue aujourd'hui , possibilité de catalyse asymétrique Catalyseur de Wilkinson $Rh(PPh_3)_3Cl$: hydrogénation des alcènes Catalyseur de Grubbs : $Cl_2 (PCy_3)_2 Ru=CH Ph$: Réaction de métathèse</p>
■ Nécessité d'un milieu anhydre	
Comment en pratique procède – t-on pour que cette condition soit réalisée ?	<p>Utilisation de solvants , réactifs fraîchement distillés Solvants conservés sur tamis moléculaires Garde à $CaCl_2$</p>
Citer au moins un exemple de réaction devant se produire dans des conditions anhydres	<p>Synthèse d'un organomagnésien Composé très basique qui réagit quantitativement sur l'eau selon une réaction acide base $RMgX + H_2O = RH + (HOMgX)$ <i>HOMgX évolue dans le milieu</i></p>
■ Nécessité d'un milieu inerte	
<p>Que signifie cette condition et comment la réalise-t-on en pratique ? Absence de dioxygène(ou d'air) : on réalise une purge du montage avant utilisation en y introduisant un gaz inerte (N_2 , argon) plus dense que l'air. L'introduction du gaz se fait à l'aide d'une seringue plantée dans un bouchon septum .</p>	

■ Température du milieu réactionnel			
Température élevée	► Quels sont les différents dispositifs permettant de « chauffer » un milieu réactionnel ?	<p>■ Chauffe –ballon (le pb est qu’il est souvent dépourvu de système d’agitation d’où l’introduction de pierre ponce ou de billes de verre pour réguler l’ébullition)</p> <p>■ Plaque chauffante munie d’agitation magnétique</p>	 
	► Comment éviter l’évaporation du solvant (ou de tout composé volatil) ?	<p>Utilisation d’un montage de chauffage à reflux</p> <p><i>Le chauffage à reflux permet de porter le mélange réactionnel à des températures élevées sans perdre de matière par évaporation. Utilisé lorsque le solvant a une température d’ébullition peu élevée ; indispensable pour une recristallisation .</i></p>	
Basse température	► Quels sont les différents dispositifs permettant de travailler à basse température ?	<p>Le ballon est placé dans un vase Dewar contenant un mélange réfrigérant</p> <p>0°C : Eau – glace (+NaCl) - 40°C : Carboglace –acétone - 78°C : diazote liquide</p>	
► Ne pas oublier : La température est un facteur cinétique et thermodynamique			

④ Réalisation du montage	
La préoccupation essentielle doit être la sécurité	
► Consulter les pictogrammes de sécurité associés aux espèces impliquées dans la réaction envisagée .	
► Bien fixer toutes les pièces de verrerie à l’aide clips , de pince	
<p>Noix et pinces</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les pinces doivent être fixées uniquement aux barres verticales au moyen de noix de serrage. Ces noix doivent être vissées dans le sens qui permet de soutenir les pinces. • Il est nécessaire de savoir distinguer les pinces de fixation (destinées au serrage d'un col) ou les pinces plates des pinces de guidage ou de soutien qui sont des pinces à trois ou quatre doigts. • Sur les noix peuvent aussi être fixés des anneaux servant à maintenir les ampoules à décanter ou les entonnoirs. 	 
<p>Sécurisation des assemblages par rodages</p> <ul style="list-style-type: none"> • Les pièces de verrerie assemblées par rodages peuvent être solidarisées par des « clips » de rodage. • Lorsque les pièces de verrerie peuvent se déboîter du seul fait de la gravité, l'utilisation du « clip » est obligatoire (Exemple : montage de distillation). • Un montage en verrerie rodée ne doit être fixé qu'en un seul point avec le cas échéant un ou deux points de soutien ou de guidage. 	 
<p>► Support élévateur</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sous le montage, il faut toujours ménager un espace permettant le passage d'un support élévateur. <p>(...en position haute !)</p>	

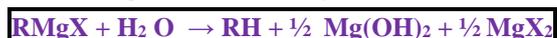
⑤ deux montages particuliers

Montage de préparation d'un organomagnésien



Précautions

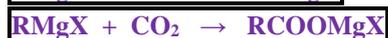
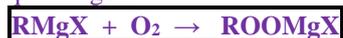
◆ milieu rigoureusement anhydre sinon :



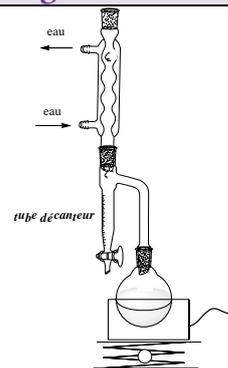
◆ Introduction progressive du dérivé monohalogéné de façon à ce qu'il se trouve en défaut sinon



◆ l'organomagnésien peut être sensible à l'oxydation : il faut éviter la présence de O_2 d'où l'introduction d'un gaz inerte tel que l'argon



Montage de Dean - Stark



Principe :

Distillation **hétéroazéotrope** de l'eau avec un solvant organique

non miscible à l'eau et
moins dense que l'eau

$t_{eb}(\text{hétéroazéotrope}) < t_{eb}(\text{réactifs ou produit})$

Exemples classiques de solvant :

toluène , cyclohexane

Exemples de réactions utilisant ce montage :
estérification , acétalisation

⑥ Suivi de la réaction

► Bien observer les modifications du milieu réactionnel (apparition d'un trouble , formation d'un solide , changement de couleur , élévation de température) et les noter sur le compte rendu

► Proposer une méthode permettant de suivre l'évolution du milieu réactionnel

CCM

Méthode basée sur la différence d'affinité des espèces chimiques vis-à-vis de 2 phases : une phase stationnaire (silice) et une phase mobile (éluant)

Traitement du brut réactionnel

Etape d'hydrolyse

Très fréquemment, les réactions sont suivies d'une étape d'hydrolyse. Elle consiste à introduire une solution **aqueuse** acide ou basique dans le brut réactionnel organique.

Exemples de solution aqueuse généralement utilisées pour réaliser une hydrolyse acide ou basique

Hydrolyse acide :

- solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H^+ , Cl^-)
- Solution aqueuse de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-), acide faible qui permet d'éviter les réactions compétitives de déshydratation par exemple

Hydrolyse basique :

- solution aqueuse de soude (Na^+ , HO^-)
- solution aqueuse de carbonate de potassium (2K^+ , CO_3^{2-})

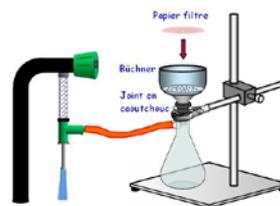
Généralement, Il **apparaît alors deux phases** : une phase organique et une phase aqueuse, ce qui justifie la suite.

1^{er} cas de figure : le produit que l'on cherche à synthétiser a précipité dans le milieu au cours de la réaction ou lors de l'hydrolyse

Isoler un produit solide

Montage :

Filtration sous vide sur Büchner



2^{ème} cas de figure : (cas plus courant) le brut réactionnel présente deux phases liquides (phase organique et phase aqueuse), la première étape de traitement consiste à séparer ces deux phases puis l'objectif est d'isoler la quantité maximale du produit que l'on cherche à synthétiser.

Etape de séparation de 2 phases (organique et aqueuse)

Réalisation pratique : Ampoule à décanter

Séparation basée sur la différence de densité des 2 phases

En pratique il faudra bien identifier la nature des deux phases.

Observation : les solvants organiques sont en général moins denses que l'eau : la phase organique est au dessus.

Exception ; les solvants chlorés : plus denses que l'eau, au dessous.

Etape d'extraction

Principe : opération ayant pour objectif de faire passer une espèce A d'une phase liquide L_1 dans une phase liquide L_2 . La phase liquide L_2 est en général un solvant, il est choisi de telle sorte que la solubilité de A dans L_2 soit plus grande que dans L_1 .

Optimisation : il vaut mieux faire plusieurs extractions successives avec un petit volume de L_2 plutôt qu'une extraction avec un gros volume de L_2

Le produit qui présente un intérêt change de phase.

Réalisation pratique : à l'aide d'une ampoule à décanter

Ajout du solvant extractant - agitation - décantation

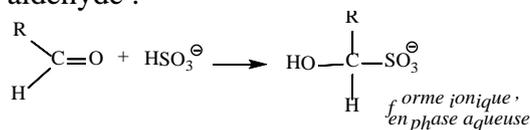
Étapes de lavage

Principe : Opération ayant pour but d'éliminer une espèce ; « l'agent de lavage » est choisi en fonction de l'espèce à éliminer .

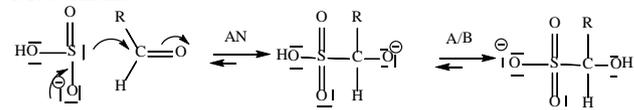
Exemples :

- lavage d'une phase organique par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) ou de carbonate (CO_3^{2-}) pour éliminer les traces d'acide .

- lavage d'une phase organique par une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium pour éliminer un aldéhyde :



Mécanisme :



Le produit qui présente un intérêt ne change pas de phase .(différence essentielle avec l'extraction)

Les impuretés que l'on cherche à éliminer changent de phase

Étape de relavage

But : Améliorer la récupération d'un produit organique (A) mélangé à de l'eau lorsque sa solubilité dans l'eau n'est pas négligeable.

Principe : Diminuer la solubilité de (A) dans l'eau ; le composé A se retrouve finalement en phase organique.

Méthode : Saturer la phase aqueuse en sel (Chlorure de sodium, NaCl, généralement)

Étape de séchage

Phase soumise à cette étape : **Phase organique !**

Intérêt : éliminer les éventuelles traces d'eau présentes dans la phase organique

Exemples usuels d'agents séchant

MgSO₄ anhydre , CaCl₂ , Na₂SO₄

En pratique :

On introduit le solide (agent séchant) dans la phase organique jusqu'à ce qu'il forme des blocs durs qui se détachent du fond de l'erenmeyer

A l'issue de toutes ces étapes , la phase organique devrait contenir majoritairement le produit que l'on souhaite synthétiser ...mais il n'est pas forcément seul : le (les) solvant (s) ; des impuretés (présentes initialement dans les réactifs , réactifs n'ayant pas réagi , produits secondaires de la réaction , etc...) peuvent être encore présents , d'où la nécessité des étapes de purification

Purification

1- Elimination du solvant

Cette étape peut être désignée par « concentration du brut réactionnel » mais ne constitue pas une purification au sens strict du terme

Appareil , méthode généralement utilisée :

Evaporateur rotatif : on réalise une distillation

Le solvant est le composé le plus volatil du mélange

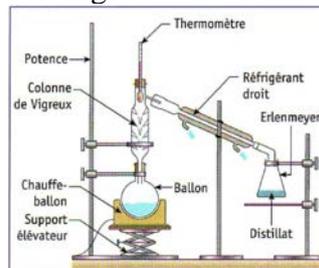
Ne pas oublier de tarer le ballon collecteur si la détermination du rendement est demandée

Méthodes de purification

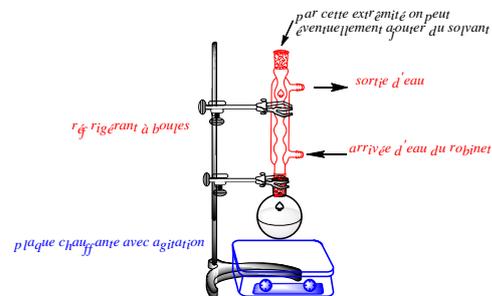
Le choix de la méthode de purification dépend avant tout de l'état physique du produit !

Espèces liquides : distillation fractionnée

Montage :



Espèces solides : recristallisation

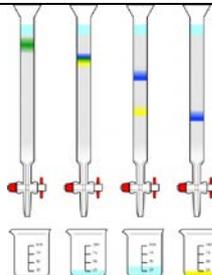


3^{ème} méthode : **Chromatographie sur colonne**

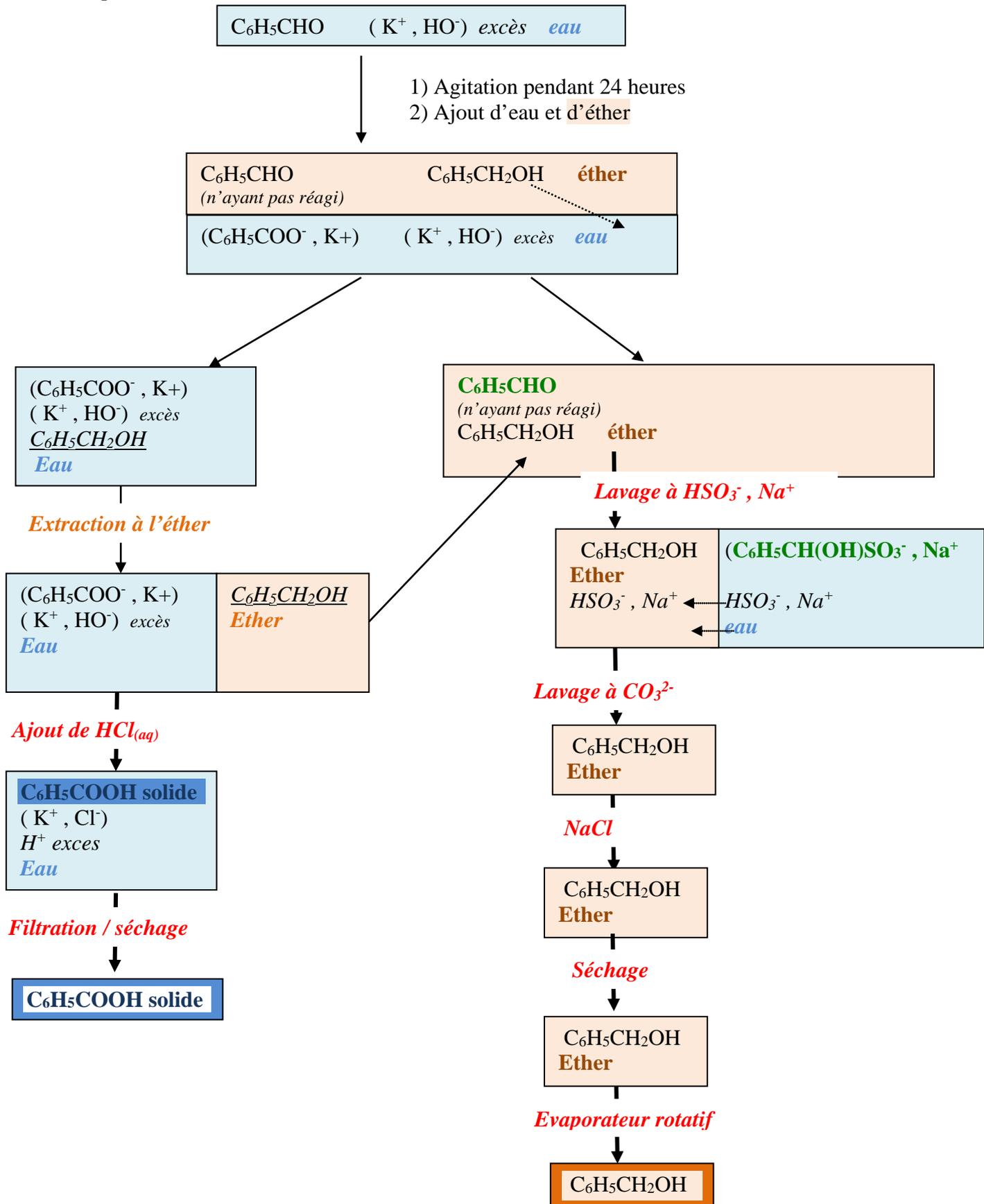
Principe analogue à celui de la CCM

Phase stationnaire : silice avec laquelle on remplit la colonne

Phase mobile : Eluant

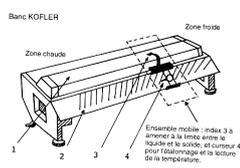


Exemple : Réaction de Cannizzaro



Identification – Analyse structurale

A l'échelle du laboratoire de CPGE, l'identification d'un composé se fait essentiellement à partir des méthodes spectroscopiques ou à partir de grandeurs physico-chimiques caractéristiques rappelées ci-dessous, une description en est donnée dans les pages suivantes.

Température d'ébullition	Déterminée en tête de colonne lors de la distillation fractionnée
Point de fusion <div style="text-align: center;">Pf</div>	Déterminé à l'aide d'un banc Kofler (p 51) <div style="text-align: center;"></div>
Indice de réfraction <div style="text-align: center;">n_D²⁰</div> ◇ D : la longueur d'onde de la lumière de référence est celle de la raie D du sodium (λ = 589 nm) 20 : température de 20°C	<div style="text-align: center;"> Réfractomètre p49-50</div> <p style="text-align: center;"><i>L'indice de réfraction diminue si la température augmente</i> <i>Pour une température T quelconque (en ° Celsius), on observe la relation empirique</i> $n^{20} = n^T + 0,00045*(T- 20)$</p>
Pouvoir rotatoire, α L'espèce analysée est en solution <i>Une espèce est optiquement active si α ≠ 0</i> <i>Une espèce optiquement active est chirale et inversement.</i> α est une grandeur additive Pour un mélange racémique, α = 0	Polarimètre de Laurent Loi de Biot ; pour une espèce <div style="text-align: center;">α = [α]₂₅^D l C</div> 25 : température (°C), D : lampe au sodium [α]₂₅^D pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce valeurs opposées pour deux énantiomères <div style="text-align: center;"></div>
R _f (Rapport frontal)	CCM (page 47-48)

Méthodes spectroscopiques

Spectre IR

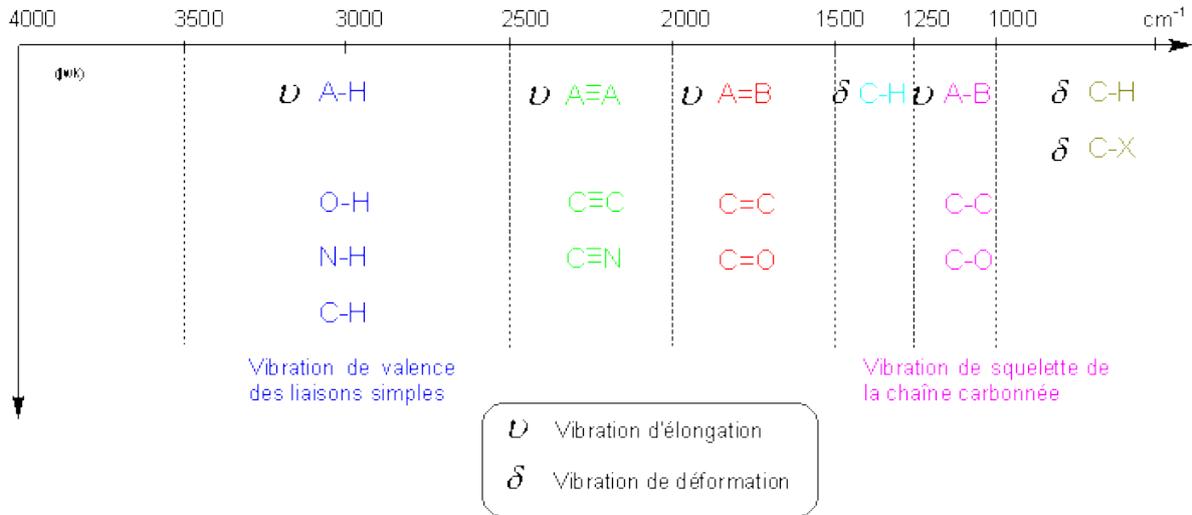
Grandeurs portées en abscisse et en ordonnée d'un spectre	Abscisse : nombre d'onde σ en cm ⁻¹ [600cm ⁻¹ , 4000 cm ⁻¹] Ordonnée : facteur de transmission										
Le nombre d'onde σ est associé à la fréquence de vibration des liaisons (vibration d'élongation et de déformation).	Modèle de l'oscillateur harmonique ; Loi de Hooke : <div style="text-align: center;">$\nu_{vib} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$</div> k : constante de raideur du ressort qui modélise une liaison μ : masse réduite										
Informations cherchées sur un spectre IR : Nature des principaux groupes fonctionnels	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">O-H</th> <th style="width: 15%;">CH</th> <th style="width: 15%;">C=O*</th> <th style="width: 15%;">C=C</th> <th style="width: 15%;">CN</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>3300-3000cm⁻¹</td> <td>Autour de 3000 cm⁻¹ CH aldéhyde : 2700 cm⁻¹</td> <td>1700 cm⁻¹</td> <td>1600 cm⁻¹</td> <td>2200 cm⁻¹</td> </tr> </tbody> </table>	O-H	CH	C=O*	C=C	CN	3300-3000cm ⁻¹	Autour de 3000 cm ⁻¹ CH aldéhyde : 2700 cm ⁻¹	1700 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	2200 cm ⁻¹
O-H	CH	C=O*	C=C	CN							
3300-3000cm ⁻¹	Autour de 3000 cm ⁻¹ CH aldéhyde : 2700 cm ⁻¹	1700 cm ⁻¹	1600 cm ⁻¹	2200 cm ⁻¹							
*La conjugaison a pour effet d'abaisser σ.											

Spectre RMN¹H

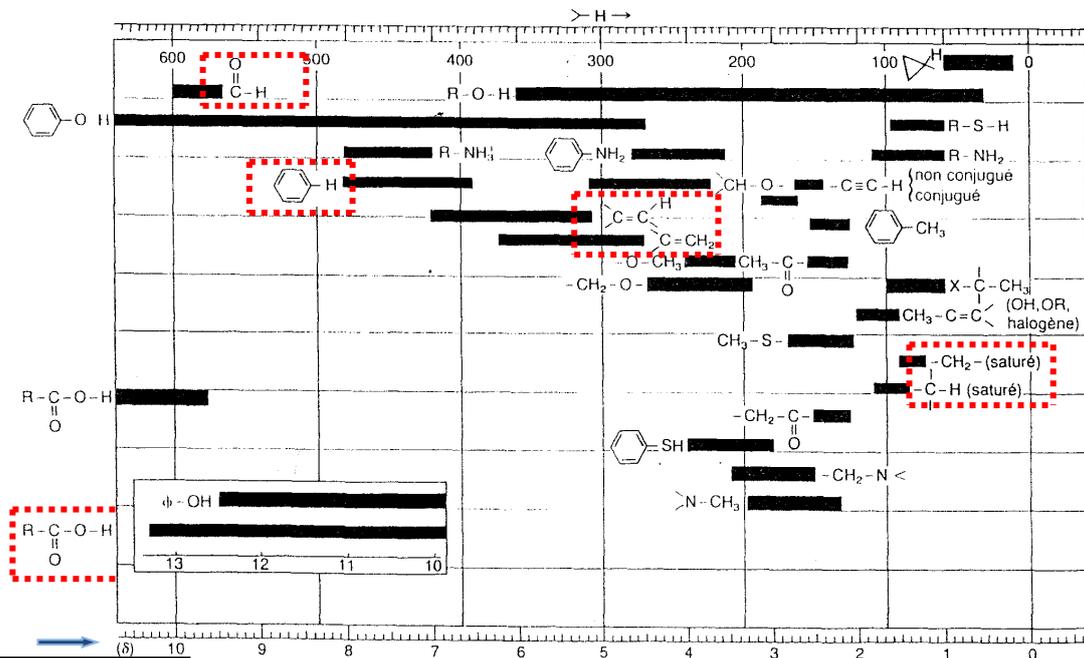
grandeur portée en abscisse : définition et valeurs possibles usuelles	Déplacement chimique δ , exprimé en ppm $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu} 10^6 \text{ ppm}$ $\nu_{\text{ref}} = \nu (\text{TMS})$, $\nu = \text{fréquence caractéristique de l'appareil (250 MHz , 400 Mhz , 600 MHz)}$
informations à exploiter lors de l'analyse d'un spectre RMN ¹ H	-Integration - Déplacement chimique -couplage

Tables IR et RMN¹H

• IR



• RMN¹H - Tables de déplacements chimiques



δ croissant de droite à gauche, en abscisse du spectre RMN

(adapté de E.D. BECKER *High Resolution NMR*, Academic Press, New York, 1969.)
Figure 23.7 Les déplacements chimiques des principaux groupements

FREQUENCES DES VIBRATIONS DE VALENCE ET DE DEFORMATION EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Liaison + environnement	nature	Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité
O-H libres	valence	3580 - 3670	F
O-H (alcool avec liaisonH)	valence	3200 - 3400	F
O-H (acide carboxylique)	valence	2500 - 3200	m
N-H (amines + imines)	valence	3100 - 3500	m
N-H (amides)	valence	3100 - 3500	F
C-H alcynes	valence	3300 - 3310	m
C-H alcènes	valence	3000 - 3100	m
C-H aromatiques	valence	3030 - 3080	m
C-H alcanes	valence	2800 - 3000	F
C-H aldéhyde	valence	2750-2900	m
C≡C	valence	2100 - 2250	f
C≡N	valence	2220 - 2260	m ou F
C=O anhydrides	valence	1700 - 1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	valence	1770-1820	F
C=O esters	valence	1700 - 1740	F
C=O (aldéhydes + cétones)	valence	1650 - 1730 <i>Abaissement de 20à 30 cm⁻¹ si conjugaison</i>	F
C=O acides	valence	1650 - 1710	F
C=O amides	valence	1650 - 1700	F
C=C	valence	1625 - 1685	m
C=C (aromatique)	valence	1450-1600	variable :3ou4 bandes
N=O	valence	1510-1580	F ; 2bandes
	valence	1325-1365	
C=N	valence	1600 - 1680	F
N-H amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m
C-H alcanes	déformation	1415-1470	F
C-H de CH ₃	déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1050 - 1450	F
C-C	valence	1000 - 1250	F
C-F	valence	1000-1040	F
C-H aromatique monosubstitué	déformation	730-770	F ; 2 bandes
C-H aromatique disubstitué			
Ortho disubstitué	déformation	735-770	F
Méta disubstitué	déformation	750-810	F et m ; 2 bandes
		680-725	
Para disubstitué	déformation	800-860	F
C-H aromatique trisubstitué			
1,2,3	déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
		685-720	
1,2,4	déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
		800-860	
1,3,5	déformation	810-865	F ; 2 bandes
		675-730	
C-Cl	valence	700-800	F
C-Br	valence	600-750	F
C-I	valence	500-600	F

F = forte m = moyenne f = faible

Table de déplacements chimiques de divers protons en spectroscopie de RMN ^1H :

Protons CH_3	δ	Protons CH_2	δ	Protons CH	δ
Liés à un C type AX_3		Liés à un C type AX_3		Liés à un C type AX_3	
$\text{H}_3\text{C-C}$	0,9	$\text{H}_2\text{C-C}$	1,3	HC-C	1,5
$\text{H}_3\text{C-C-NH}_2$ (ou NR_2)	1,2	$\text{H}_2\text{C-C-NH}_2$ (ou NR_2)	1,3	HC-C-OH (ou OR)	1,6-2,0
$\text{H}_3\text{C-C-Ar}$	1,3	$\text{H}_2\text{C-C-Ar}$	1,6	HC-C-Cl	1,6
$\text{H}_3\text{C-C-OH}$ (ou OR)	1,1-1,3	$\text{H}_2\text{C-C-OH}$ (ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation	δ	En α d'une insaturation	δ	En α d'une insaturation	δ
$\text{H}_3\text{C-C=C}$	1,6	$\text{H}_2\text{C-C=C}$	2,1-2,3	HC-C=C	2,5
$\text{H}_3\text{C-CO-OR}$	2,0	$\text{H}_2\text{C-C}\equiv\text{C}$	2,6	$\text{HC-C}\equiv\text{N}$	2,7
$\text{H}_3\text{C-CO-OH}$	2,1	$\text{H}_2\text{C-CO-OR}$	2,2	HC-CO-OH	2,6
$\text{H}_3\text{C-CO-NH}_2$ (ou NR_2)	2,0-2,1	$\text{H}_2\text{C-CO-OH}$	2,4	HC-CO-R	2,5-2,7
$\text{H}_3\text{C-C=C-C=O}$	2,0	$\text{H}_2\text{C-CO-NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,2	HC-Ar	3,0
$\text{H}_3\text{C-CO-R}$	2,1-2,2	$\text{H}_2\text{C-C=C-C=O}$	2,4	HC-CO-Ar	3,3
$\text{H}_3\text{C-Ar}$	2,3-2,4	$\text{H}_2\text{C-CO-R}$	2,4		
$\text{H}_3\text{C-CO-Ar}$	2,6	$\text{H}_2\text{C-Ar}$	2,7		
		$\text{H}_2\text{C-CO-Ar}$	2,9		
Lié à un hétéroatome	δ	Lié à un hétéroatome	δ	Lié à un hétéroatome	δ
$\text{H}_3\text{C-NH}_2$ (ou NR_2)	2,1-2,3	$\text{H}_2\text{C-NH}_2$ (ou NR_2)	2,5	HC-NH_2 (ou NR_2)	2,9
$\text{H}_3\text{C-NH-COR}$	2,8-2,9	$\text{H}_2\text{C-NH-COR}$	3,3	HC-NH-COR	3,8-4,1
$\text{H}_3\text{C-OR}$	3,3	$\text{H}_2\text{C-OR}$	3,4	HC-OR	3,7
$\text{H}_3\text{C-OH}$	3,4	$\text{H}_2\text{C-OH}$	3,6	HC-OH	3,9
$\text{H}_3\text{C-OCOR}$	3,7	$\text{H}_2\text{C-OCOR}$	4,2	HC-OCOR	4,8-5,1
$\text{H}_3\text{C-OAr}$	3,8	$\text{H}_2\text{C-OAr}$	4,0	HC-OAr	4,0
$\text{H}_3\text{C-NO}_2$	4,3	$\text{H}_2\text{C-NO}_2$	4,4	HC-NO_2	4,5-4,7
Protons liés à C insaturé	δ	Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
$-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,8-3,1	OH		NH	
$-\text{C}=\text{CH}-$	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5		Amine aliphatique (RNH_2 , $\text{RNH}-$) : 0,6-5,0	
ArH	6,5-8,2 (benzène : 7,27)	Phénol (Ar-OH) : 4,5-7,1		Amine aromatique (ArNH_2 , $\text{ArNH}-$) : 2,9-4,7	
RCH=O	9,5-10,0	Amide ($-\text{CO-NH}_2$, $-\text{CO-NH}-$) : 6,0-8,5			
ArCH=O	9,7-10,5	Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			

Chromatographie sur couche mince (CCM)

I- Principe

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser vis à vis de **deux phases ; l'une mobile , l'autre stationnaire.**

Dire qu'une substance a des affinités avec une phase équivaut à dire qu'il se développe des interactions attractives entre les deux .L'existence de ces interactions est essentiellement liée à leur polarité ; les espèces polaires (resp.apolaires) ont une grande affinité pour les phases polaires (resp. apolaires)

Dans le cas de la chromatographie sur couche mince (CCM) , **la phase mobile** est un solvant (ou un mélange de solvant), désigné par **éluant** qui progresse le long d'une **phase stationnaire**, ou **adsorbant, solide** déposé sur une plaque en verre ou sur une feuille semi-rigide en aluminium.

Cette méthode repose principalement sur des phénomènes d'adsorption. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle de l'éluant .

II - Technique expérimentale

1^{ère} phase: **Dépôt de l'échantillon :**

L'échantillon est déposé (à l'aide d'un capillaire) en un point de la plaque situé à environ 1 cm de la partie inférieure. La tache correspondante doit être la plus petite possible.

L'échantillon consiste la plupart du temps en une solution du produit à analyser



plaque après dépôt de l'échantillon

Avant de passer à la deuxième étape , laisser sécher quelques instants afin que le solvant s'évapore

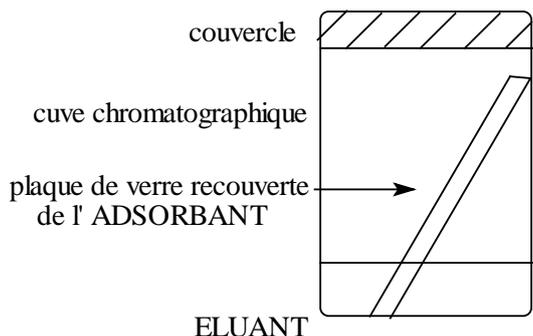
2^{ème} phase: **Développement des plaques ou ELUTION**

Le développement consiste à faire migrer l'éluant sur la plaque. La plaque est placée en position verticale dans une cuve préalablement saturée de la vapeur du solvant.

Le niveau de l'éluant initialement dans la cuve doit être ajusté de façon à ce qu'il soit au dessous de la ligne de dépôt des échantillons.

Lorsque la position du front du solvant arrive presque à l'extrémité supérieure de la plaque, retirer celle-ci de la cuve et **NE PAS OUBLIER DE REPERER LE NIVEAU ATTEINT PAR LE SOLVANT.**

Laisser sécher la plaque à l'air libre.



Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par **capillarité**. Chaque composant se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part des forces électrostatiques retenant le composé sur la phase stationnaire et d'autre part de sa solubilité dans la phase mobile.

L'adsorbant le plus employé est le **gel de silice. Il retient fortement les composés polaires.**

Généralement , en CCM, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composés polaires.

Après l'éluion , laisser sécher la plaque à l'air libre avant de placer à l'étape suivante .

3^{ème} étape : **REVELATION** :

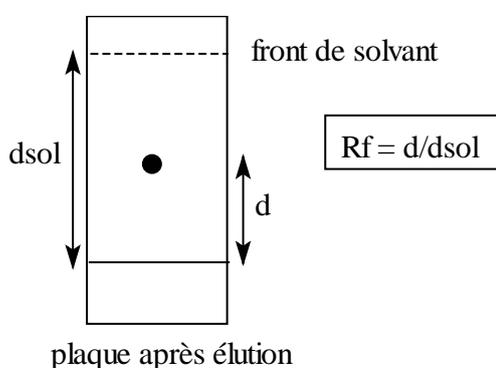
Les réactifs de révélation sont les suivant :

-le diode : il réagit avec un grand nombre de composés organiques en formant des complexes jaune ou brun.

La révélation est alors réalisée en mettant la plaque, préalablement séchée, en présence de quelques cristaux de diode dans un récipient, fermé ensuite pour le saturer de vapeur. Entourer les taches au crayon.

- l'acide phosphomolybdique :on pulvérise ce réactif sur la plaque, ce qui entraîne une altération des composés. Il est important de pulvériser de façon homogène.

- Si les plaques et les composés analysés s'y prêtent, il peut suffire d'éclairer la plaque par une lampe UV.



Calcul du Rf :

Le Rf d'un composé est défini selon : **$R_f = d / d_{sol}$**

d : distance parcourue par le composé (mesure au centre de la tache) ; dsol : distance parcourue par l'éluant.

Le Rf constitue une caractéristique physique du composé ; il dépend aussi de la nature de la phase stationnaire et de l'éluant

La CCM à l'écritil est souvent demandé de présenter sommairement le principe et les différentes étapes .

Une réponse minimale possible est proposée ci-dessous , avec en gras les termes qui doivent nécessairement figurer dans votre réponse

Méthode analytique basée sur la **différence d'affinité des espèces chimiques vis-à-vis de 2 phases** : une **phase stationnaire** (silice) et **une phase mobile** (éluant).

Elle procède en trois phases principales :

1. **dépôt** des échantillons
2. **Eluion** et repérage de la ligne de front de l'éluant
3. **Révélation**

Une espèce est caractérisée par son **rapport frontal** R_f .

Réfractométrie

Principe :

La réfractométrie consiste à mesurer l'indice de réfraction d'un **liquide** , n.

Utilisation et intérêt de la réfractométrie

1) L'indice de réfraction est une caractéristique de l'espèce : elle peut être utilisée pour l'**identifier** ou en **contrôler la pureté** .

Les valeurs d'indice de réfraction figurent dans le Handbook .

2) On peut aussi utiliser la réfractométrie pour **déterminer la composition d'un mélange** . Si deux liquides forment un mélange idéal , il existe une relation linéaire entre l'indice de réfraction n du mélange et sa composition : $n = x_A n_A + x_B n_B$

Remarque : comme souvent les mélanges ne sont pas idéaux , la relation de linéarité n'est pas vérifiée : il est donc préférable de tracer une courbe d'étalonnage $n(x_A)$

Propriétés de l'indice de réfraction

L'indice de réfraction varie avec la température et la longueur d'onde de la lumière utilisée : il faut donc préciser ces deux paramètres d'où la notation usuellement utilisée n_D^{20}

◇ D : la longueur d'onde de la lumière de référence est celle de la raie D du sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$)

20 : température de 20°C

◇ L'indice de réfraction diminue si la température augmente

Pour une température T quelconque (en ° Celsius) , on observe la relation empirique

$$n^{20} = n^T + 0,00045 \cdot (T - 20)$$

Mesure de l'indice de réfraction

On utilise généralement un réfractomètre d' Abbe dont les caractéristiques sont les suivantes

- la source lumineuse est la lumière blanche , mais des prismes compensateurs permettent de déterminer l'indice de réfraction équivalent à celui de la raie D du sodium
- la lecture est directe et d'une précision d'environ 0,00025(1/2 graduation) arrondie à 0,0003
- quelques gouttes d'échantillon suffisent
- la température peut être réglée

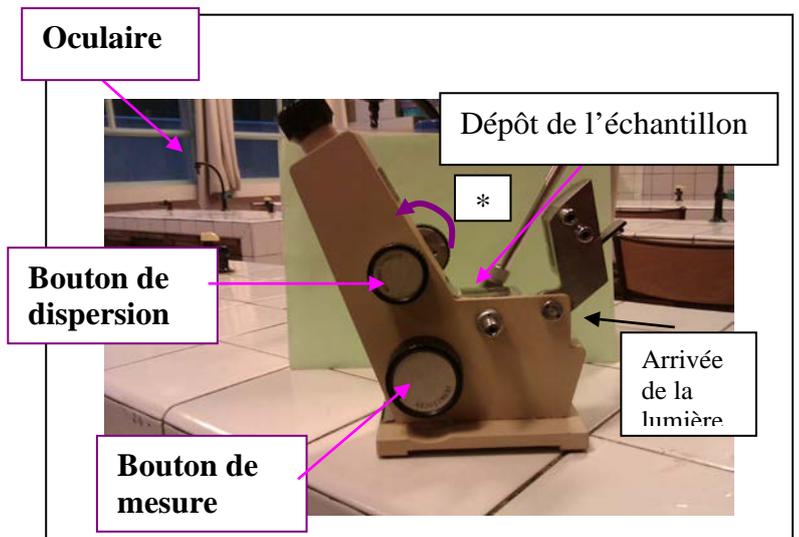


Protocole expérimental

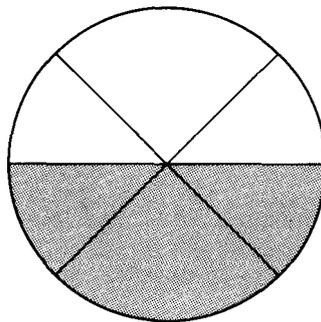
Précautions : la surface des prismes est fragile et il est facile de la rayer : EVITER de TOUCHER le PRISME avec la POINTE de la PIPETTE PASTEUR qui sert à déposer l'échantillon .
Nettoyer les prismes avec du coton (ou un papier très doux) imbibé d'éthanol.

Les différentes étapes

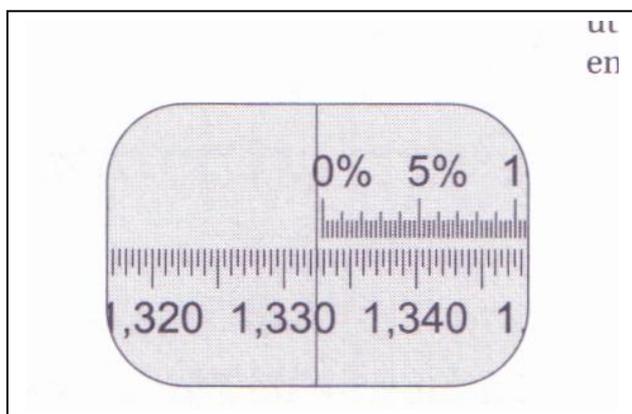
- 1) Vérifier la température
- 2) Diriger les prismes vers une source lumineuse blanche
- 3) Déposer quelques gouttes d'échantillon sur la face polie du prisme P1 fixe
- 4) Mettre en contact les deux prismes P1 et P2 de façon à étaler le liquide ; toute la surface du prisme de mesure doit être recouverte de liquide. Bloquer à l'aide du bouton (*)
- 4) En regardant dans l'oculaire , tourner le bouton de mesure pour faire apparaître une zone claire et une zone sombre selon le schéma



- 5) Tourner le bouton de dispersion pour obtenir une ligne de démarcation nette puis tourner à nouveau le bouton de mesure pour faire coïncider la ligne nette de démarcation avec le centre du réticule visible dans l'oculaire selon le schéma suivant :



Il suffit alors de lire l'indice en utilisant les deux échelles de graduation
Exemple :

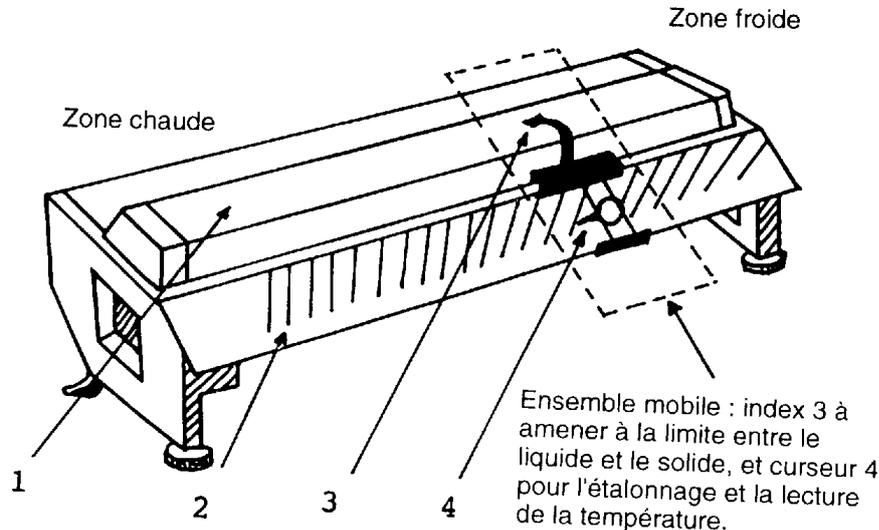


$$n = 1,3325 \pm 0.0003$$

6. Nettoyer les faces des prismes

Mesure de la température de fusion

Banc KOFLER



1^{ère} étape : détermination approximative de la température de fusion

Déposer quelques traces de produit solide au niveau de la zone froide . A l'aide de la « flèche », déplacer très progressivement vers la zone chaude et repérer à l'aide de l'index 3 l'endroit où se produit la fusion . La valeur de la température est lue à l'aide du curseur 4.

2^{ème} étape : étalonnage du banc

Choisir parmi les substances étalon fournies , celle qui présente une température de fusion proche de la température précédente .

Déposer quelques traces de cette substance sur la plaque au niveau de la zone froide et comme précédemment la déplacer jusqu'à ce qu'elle fonde .

Repérer de même avec l'index 3 .

Déplacer alors le curseur 4 pour qu'il indique la température inscrite sur le tube contenant la substance étalon .

NE PLUS TOUCHER ENSUITE AU CURSEUR 4

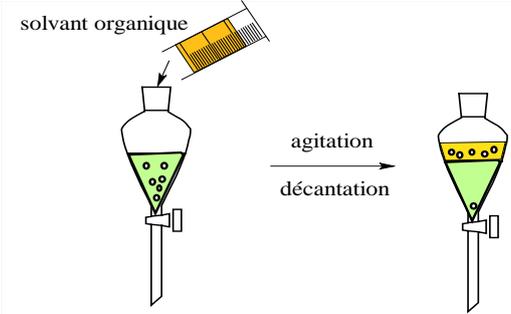
3^{ème} étape : procéder de même qu'à la première étape .

Extraction liquide- liquide

Principe : Cette méthode consiste à faire passer une substance d'un solvant -dont elle est souvent difficile à séparer- dans un autre solvant -dont elle sera facilement isolable.

Transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles.

En pratique :

 <p>Ampoule à décantier Cas où le solvant extracteur est moins dense que le solvant de départ</p>	<p>Ce procédé est notamment utilisé lorsque le composé que l'on veut isoler est obtenu en milieu aqueux. Par <u>agitation</u> dans une <u>ampoule à décantier</u> du mélange réactionnel et de solvant organique <u>non miscible à l'eau</u>, le composé passe en solution organique et peut être isolé après élimination du solvant(par exemple par distillation)</p>
---	---

Grandeur thermodynamique caractéristique : coefficient de partage

Exemple : Pour un transfert de l'espèce A d'une phase aqueuse vers une phase organique que l'on peut

modéliser par l'équation bilan $A_{(aq)} \rightleftharpoons A_{(org)}$,
$$P = K^{\circ}_p = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(aq)}]}$$

Ce coefficient de partage permet de mesurer l'affinité relative du soluté A pour les deux phases.

Choix du solvant extracteur S2 :

- Les solvants S1 et S2 ne doivent pas (pratiquement pas) être miscibles
- L'espèce A que l'on cherche à extraire du solvant S1(eau) en utilisant un solvant extracteur S2(organique) doit avoir une solubilité dans S2 plus élevée que dans S1 .

L'extraction sera d'autant plus efficace que le coefficient de partage a une valeur élevée

- Le solvant S2 est facile à éliminer .

Optimisation de l'extraction :

Il est préférable de faire plusieurs extractions successives avec des petits volumes de solvant extracteur plutôt qu'une seule avec un grand volume .

Optimisation de l'extraction

Notations

A : espèce que l'on cherche à extraire ; espèce initialement présente en phase aqueuse : N moles

V_{aq} : volume total de la solution aqueuse dans laquelle se trouve A initialement

V_{org} : volume total de solvant organique disponible . On divise celui-ci en fractions de même volume égal à V_{org} / n

K^o : coefficient de partage

1. Exprimer la fraction X_1 de l'espèce A se trouvant en phase organique après une extraction à l'aide de la totalité du volume V_{org} de solvant organique extracteur

→ La fraction de l'espèce A s'identifie au rapport N_{org} / N avec N_{org} la quantité de A se trouvant dans la phase organique .

2. Exprimer la fraction de l'espèce A se trouvant en phase organique après une extraction à l'aide du volume $V_{org} / 2$ de solvant organique extracteur .

En déduire l'expression de la fraction X_2 de l'espèce A en phase organique après 2 extractions , chacune réalisée avec un volume $V_{org} / 2$

Comparer X_1 à X_2 .

Conclure quant à la meilleure façon de recueillir la fraction maximale de composé A en phase organique.

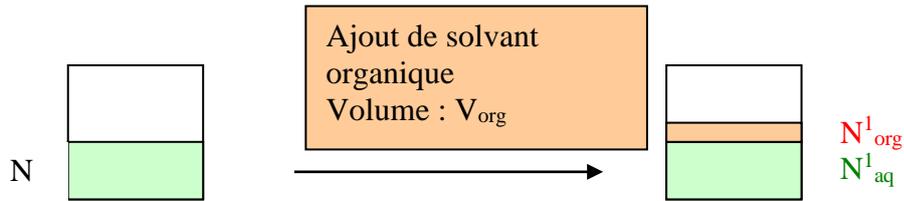
3. Pour aller plus loin : fraction molaire après n extractions chacune réalisée avec un volume V_{org} / n .

exprimer la fraction molaire en phase aqueuse $X_{aq, 1}$ de l'espèce A après une extraction ; X_{aq1} est définie ici par $X_{aq, 1} = N_{aq1} / N$, N_{aq1} étant le nombre de mole de A restant en phase aqueuse après l'extraction.

Exprimer X_{aq2} et X_{org2} après 2 extractions : $X_{org2} = N_{org2} / N$, N_{org2} étant la quantité totale (en mol) de A étant passé en phase organique .

Exprimer $X_{aq n}$ après n extractions successives et en déduire $X_{org n}$. Vers quelle valeur tend $X_{org n}$ quand n croit indéfiniment ?

1. Une extraction peut être schématisée selon :



Initialement la totalité du composé A (N moles) se trouve en phase aqueuse .

Après addition du volume V_{org} de solvant organique , agitation et décantation , une partie du composé A passe en phase organique .

On désigne par N^1_{org} le nombre de mole du composé A qui est passé en phase organique

N^1_{eau} le nombre de mole du composé A restant en phase aqueuse

La conservation de la matière permet alors d'écrire $N = N^1_{org} + N^1_{eau}$

Par ailleurs , le volume de la phase aqueuse est égal à V_{aq} et le volume de la phase organique est égal à $V_1 = V_{org}$

En introduisant les concentrations , on obtient :

$$N^1_{org} = C^1_{org} V_{org}$$

$$N^1_{aq} = C^1_{aq} V_{aq}$$

Enfin , l'équilibre "de partage" étant réalisé , on a $C^1_{org} / C^1_{aq} = K^{\circ}$

La fraction molaire du composé A en phase organique peut alors s'exprimer selon :

$$X_{org,1} = \frac{N^1_{org}}{N} = \frac{C^1_{org} V_{org}}{(C^1_{org} V_{org} + C^1_{aq} V_{aq})} = \frac{K^{\circ} V_{org}}{(K^{\circ} V_{org} + V_{aq})}$$

On pose $V = \frac{V_{org}}{V_{aq}}$ alors $X_{org,1} = \frac{K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V}$

On en déduit $X_{aq,1} = 1 - X_{org,1}$.

Finalement , après la première extraction :

$$\boxed{X_{org,1} = \frac{K^{\circ} V}{1 + K^{\circ} V} \qquad X_{aq,1} = \frac{1}{1 + K^{\circ} V}}$$

Ainsi , à partir de N mole dans la phase aqueuse , si on procède à une extraction à l'aide d'un volume $V = V_{org}$ de solvant organique , on obtient

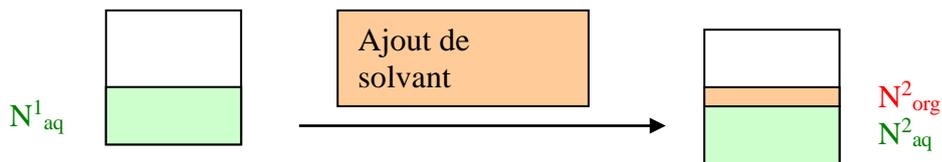
$$N^1_{aq} = N / (1 + K^{\circ} V) \text{ mole de A restant en phase aqueuse}$$

$$N^1_{org} = N K_P V / (1 + K^{\circ} V) \text{ mole de A en phase organique}$$

2) On procède à une nouvelle extraction sur la phase aqueuse. Cette phase contient $N^1_{aq} = N / (1 + K_P V)$ mole de A . Le volume de solvant organique servant à l'extraction étant toujours égal à V_{org} / n , on peut utiliser la conclusion précédente , à savoir :

$$\text{nombre de mole de A restant en phase aqueuse } N^2_{aq} = N^1_{aq} / (1 + K_P V) = N / (1 + K_P V)^2$$

$$\text{nombre de mole de A se trouvant en phase organique } = N^2_{org} = N^1_{aq} K_P V / (1 + K_P V) = N K_P V / (1 + K_P V)^2$$



On en déduit :

$$X_{aq,2} = \frac{N_{aq}^2}{N} = \left(\frac{1}{1 + K_P V} \right)^2 \quad X_{org,2} = \frac{N_{org}^2}{N} = 1 - X_{aq,2} = 1 - \left(\frac{1}{1 + K_P V} \right)^2$$

On a donc

$$X_{aq}^2 < X_{aq}^1 \quad \text{et} \quad X_{org}^2 > X_{org}^1$$

3) Après n extractions , les relations précédentes se généralisent selon :

$$X_{aq,n} = \frac{N_{aq}^n}{N} = \left(\frac{1}{1 + K_P V} \right)^n \quad X_{org,n} = \frac{N_{org}^n}{N} = 1 - X_{aq,n} = 1 - \left(\frac{1}{1 + K_P V} \right)^n$$

Si on multiplie les extractions successives , (n très grand) , on a $V = V_{org} / n V_{aq}$ qui tend vers zéro..

Par ailleurs $1 / (1 + K_P V)^n = \exp [- n \text{Ln} (1 + K_P V)]$

Soit $1 / (1 + K_P V)^n \approx \exp [- n K_P V] = \exp [- K_P V_{org} / V_{aq}]$

Par conséquent

$$X_{org} \text{ tend vers } 1 - \exp [- K_P V_{org} / V_{aq}]$$

Il vient d'être établi qu'après n extractions successives , la proportion de composé A restant en phase aqueuse

s'exprime selon
$$X_{aq,n} = \frac{N_{aq}^n}{N} = \left(\frac{1}{1 + K_P V} \right)^n = \left(\frac{1}{1 + K_P \left(\frac{V_{org}}{n V_{aq}} \right)} \right)^n .$$

Si on avait réalisé une seule extraction avec la totalité du volume de solvant organique disponible , c'est à dire avec V_{org} , la proportion de composé a restant en solution s'exprimerait selon

$$X_{aq} = \frac{N_{aq}}{N} = \frac{1}{1 + K_P \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}} \right)}$$

Comme $\left(1 + K_P \left(\frac{V_{org}}{n V_{aq}} \right) \right)^n \geq 1 + K_P \left(\frac{V_{org}}{V_{aq}} \right)$, on en déduit que $X_{aq} > X_{aq,n}$.

Autrement dit si on ne fait qu'une seule extraction , la proportion de composé A restant en solution aqueuse est supérieure à celle restant si on fait plusieurs extractions.

Conclusion : Pour extraire le maximum de composé A , il est préférable de réaliser plusieurs extractions successives avec des petits volumes de solvant organique qu'une seule extraction avec un grand volume de solvant organique .