

<b>Fiche 23 : Au laboratoire</b>	Version du 05/03/2007
<p><b>Au laboratoire</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Le port de la blouse est obligatoire.</li><li>• Le port des lunettes ou surlunettes est obligatoire (attention au port des lentilles de contact, autorisé mais dangereux surtout à cause des vapeurs).</li><li>• Le port des gants doit être judicieux. Il est à éviter lors de la manipulation d'objets chauds et est obligatoire lors de la manipulation de produits corrosifs.</li><li>• Le port du masque est obligatoire lors de la manipulation de poudres toxiques (dichromate de potassium et autres solides organiques pulvérulents).</li><li>• Les consignes de sécurité doivent être connues : présence, fonctionnement et utilisation de douches, rince-œil, extincteur et couverture anti-feu.</li><li>• Eviter les cheveux longs non attachés.</li><li>• Attention aux bijoux.</li><li>• Ne pas porter de chaussures ouvertes ni vêtement court.</li></ul> <p><b>Manipulations</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Avoir sur soi un chiffon propre, un feutre indélébile, spatule(s) (une fine et une grosse).</li><li>• Il faut connaître les phrases R&amp;S de chaque produit manipulé.</li><li>• La paillasse doit être propre.</li><li>• Le travail doit être organisé : il faut être précis dans ses gestes, minutieux.</li><li>• Les produits doivent être jetés dans des récipients prévus à cet effet.</li><li>• Il est obligatoire de se laver les mains avant de sortir du laboratoire.</li></ul>	
<p><b>Remarques</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Eviter les excès de précision, les manipulations inutiles.</li><li>• Temps estimés des manipulations courantes :<ul style="list-style-type: none"><li>○ volumétrie colorimétrique : pesée + manipulation dédoublée : 30 min. max.</li><li>○ volumétrie instrumentale (pH-métrie, potentiométrie ou autre), non dédoublée : 30 min.</li><li>○ spectrophotométrie (préparation de la gamme et passage au spectrophotomètre) : 45 min.</li></ul></li></ul>	

<b>Fiche 1 : Réalisation d'une pesée</b>	Version du 05/03/2007
<b>Protocole</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Vérifier l'horizontalité de la balance (bulle au centre du niveau)<sup>1</sup>.</li><li>• Nettoyer le plateau au pinceau.</li><li>• Placer la capsule ou le sabot de pesée au centre du plateau et faire le zéro <b>portes fermées</b> en absence de courants d'air et de vibrations.</li><li>• Faire tomber le solide de la spatule <b>propre</b> par tapotements jusqu'à la valeur de la masse estimée <i>sans toucher au sabot ou à la capsule</i>.</li><li>• Une fois la masse atteinte, fermer les portes, attendre la stabilisation et relever la valeur affichée.</li><li>• Sortir la capsule, refermer les portes et remettre la balance à zéro.</li><li>• Placer la capsule dans une boîte type boîte de pétri pour se rendre au poste de travail.</li></ul>	
<b>Remarques</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Masses pesées</b> : les masses doivent être nécessairement supérieures à 50 ou 100 mg, selon la qualité des balances, la tradition est à 100 mg.</li><li>• <b>En cas de dépassement de la masse</b> : ne pas reprendre de solide sur la capsule, vider le sabot (ou la capsule), le nettoyer et recommencer l'opération de pesée depuis le tarage.</li><li>• Lors d'une pesée, ne pas soulever et reposer la capsule ni la déplacer sur le plateau.</li></ul>	

---

<sup>1</sup> Il n'est pas nécessaire d'exiger cette vérification systématiquement.

**Fiche 20 : Sécurité**

Version du

26/05/2006

**Avant chaque manipulation**

- Rechercher les phrases R&S (sur l'étiquette et dans les fiches de données de sécurité)
- **En fonction de ces informations** sur les produits prévoir :
  - le port éventuel de gants, le port des **lunettes** étant **obligatoire**.
  - de manipuler sous la hotte
  - de boucher systématiquement le récipient contenant le produit.
- Vérifier l'état de la verrerie.

**Pendant la séance**

- La pailasse doit être constamment rangée.
- Tout récipient contenant un produit doit être étiqueté.

**A la fin de la séance : gestion des résidus de réaction**

Généralement le contrat passé avec les sociétés spécialisées prévoit plusieurs types de bidons de récupération :

- organiques liquides halogénés,
- organiques liquides non halogénés,
- solutions aqueuses contenant des sels de métaux lourds avec des précautions particulières pour les ions cyanure, les composés d'arsenic,
- produits solides.

Les résidus de réaction seront répartis dans les bidons adéquats.

- Le matériel doit être lavé et rincé.
- La pailasse doit être nettoyée.
- Aucun récipient ne doit rester sur la pailasse.

**Avant de sortir**

- La blouse est enlevée.
- Les mains sont soigneusement lavées.

**Remarques**

- Les solutions ne contenant que des ions dont la nature autorise le rejet seront ajustées à un pH compris entre 5,5 et 8,5 avant rejet.
- Les solutions aqueuses contenant des ions de métaux lourds pourront être prétraitées pour obtenir des solides, ce qui permet de diminuer le coût du traitement par les sociétés spécialisées.
- Les solides secs seront placés dans des conteneurs fermés et étiquetés avant d'être confiés à une société spécialisée.
- Dans la mesure du possible, il est préférable de ne pas mélanger trop de solutions différentes, la présence de produits incompatibles peut s'avérer dangereuse.
- Il est préférable de ne pas stocker des solutions aqueuses contenant des oxydants. En attente de leur traitement par une société spécialisée, elles seront réduites et leur pH ajusté entre 5,5 et 8,5.

## Fiche 2 : Utilisation de la verrerie courante en chimie analytique

Version du  
02/04/2007

On distingue le matériel de **prélèvement** du matériel de **précision**.

### Verrerie de prélèvement et de stockage

- Il s'agit le plus souvent de pièces de verrerie comme les **béchers**. On y met ce que l'on veut prélever d'un flacon.

### Verrerie de stockage

- Il s'agit de pièces de verrerie comme les **verres à pied**. On y met les résidus de réaction (poubelle).

### Verrerie réactionnelle

- En chimie analytique, les titrages sont souvent réalisés dans des **erlenmeyers** (dans le cadre de titrages colorimétriques) ou dans des béchers (dans le cadre de titrages avec appareil de mesure nécessitant des électrodes, comme la pHmétrie).
- En chimie organique, on utilise le plus souvent des **ballons** (monocol, bicol, tricol etc.) équipés d'un réfrigérant.

### Verrerie de précision

- Il s'agit ici des **pipettes jaugées**, des **burettes** et des  **fioles jaugées**. Les erreurs absolues commises lors des mesures de volume avec la verrerie traditionnelle dépendent de la **classe** de cette verrerie.
  - **Classe A** : tolérance < 0,2% sur le volume indiqué.
  - **Classe AS** : tolérance identique à la classe A mais à écoulement rapide.
  - **Classe B** : tolérance < 0,5% sur le volume indiqué.

### Verrerie graduée

- Il s'agit de **pipettes graduées** et d'**éprouvettes** délivrant un volume approximatif de liquide. Les **béchers** et **erlenmeyers** sont destinés à contenir un volume quelconque de liquide.

### Remarques

- Les pièces de verrerie doivent être nécessairement **rincées** avant chaque utilisation à l'eau déminéralisée s'il s'agit d'une verrerie réactionnelle de chimie analytique, à l'eau déminéralisée puis avec la solution à prélever s'il s'agit d'une verrerie de prélèvement, de stockage ou d'une burette.
- Les **pipettes** et **burettes** doivent être utilisées **verticalement**.
- Les **fioles jaugées** doivent être posées à plat lors de l'**ajustage**.
- Les pièces de verrerie de précision comme les fioles jaugées ne doivent **jamais être chauffées**.

## Fiche 12 : Utilisation de la pipette jaugée

Version du  
16/11/2005

La pipette jaugée sert à prélever des volumes précis de liquides. On distingue les pipettes à un ou deux traits de jauge et les pipettes de classe A des pipettes de classe B, moins précises.

### Ex. de pipettes

Capacité nominale / mL	Tolérance	
	Classe A mL	Classe B mL
1	±0,008	±0,015
2	±0,01	±0,02
5	±0,015	±0,03
10	±0,02	±0,04
20	±0,03	±0,06

### Protocole

- Utiliser obligatoirement d'une poire d'aspiration (Propipette® par ex.).
- Rincer la pipette avec la solution à prélever (1 ou 2 fois)
- Tenir la pipette bien verticalement.
- Pipeter et amener le liquide au dessus du trait de jauge.
- Essuyer la pointe de la pipette avant l'ajustage au trait supérieur (trait au niveau des yeux).
- Se placer au dessus du récipient collecteur et laisser écouler pointe appuyée sur la paroi du récipient hors du liquide jusqu'au trait de jauge inférieur (ou complètement pour une pipette à un trait).
- Placer le reste du liquide dans un verre à pied « poubelle ».

### Remarques

- L'aspiration à la bouche est **strictement interdite**.
- Ne jamais pipeter dans un flacon ; utiliser systématiquement un bécher de prélèvement.
- Le volume indiqué pour une pipette est donné à une température précise (généralement 20 °C) ; travailler dans une pièce trop fraîche ou trop chauffée peut amener à des écarts non négligeables.

## Fiche 13 : Utilisation d'une burette

Version du  
02/04/2007

La burette sert lors de titrages colorimétriques ou instrumentaux. Elle délivre un volume précis de liquide. On distingue les burettes de classe A des burettes de classe B, moins précises.

### Ex. de burettes

Capacité nominale / mL	Echelon le plus faible / mL	Tolérance	
		Classe A mL	Classe B mL
10	0,05	±0,02	±0,05
25	0,05	±0,05	±0,05
25	0,1	±0,05	±0,1

### Protocole

- Placer la burette **verticalement**.
- Vérifier l'**étanchéité** du robinet.
- **Rincer** avec la solution titrante.
- Remplir la burette au dessus du zéro.
- Vérifier l'**absence de bulles** dans la pointe.
- **Ajuster** au zéro et sécher les gouttes au dessus du liquide à l'aide d'un papier filtre.
- Effectuer le titrage en relevant les volumes en attendant la chute de la goutte en cours de formation.
- Stocker les burettes en les remplissant d'eau distillée ou en les retournant.

### Remarques

- Choisir toujours le même mode de lecture : **ménisque** ou **réticule** (ligne bleue verticale).
- Le volume indiqué pour une burette est donné à une **température** précise (généralement 20 °C). Par ex., ne pas placer la burette au dessus d'un liquide trop chaud ou d'un système de chauffage.
- Lors du **rinçage**, il n'est pas nécessaire de remplir complètement la burette avec la solution.

## Fiche 14 : Préparation d'une fiole jaugée

Version du  
25/11/2005

La fiole jaugée sert à préparer des volumes de liquides avec précision. On distingue les burettes de classe A des burettes de classe B, moins précises.

### Ex. de fioles jaugées

Capacité nominale / mL	Tolérance	
	Classe A mL	Classe B mL
50	±0,06	±0,12
100	±0,10	±0,20
250	±0,15	±0,30

### Protocole

- **Rincer** la fiole à l'eau déminéralisée.
- Mettre quelques mL d'eau dans le fond de la fiole.
- Remplissage :
  - cas d'un **solide** : verser le solide contenu dans une capsule à l'aide d'un entonnoir (à solide) et d'une pissette d'eau déminéralisée. Rincer la capsule.
  - cas d'un **liquide** : on verse généralement le contenu d'une pipette jaugée (on peut s'aider d'un entonnoir).
- Remplir jusqu'à environ 1 cm au dessous du trait de jauge avec de l'eau déminéralisée sans agiter.
- Sécher les gouttes du col de la fiole avec un papier filtre (avant homogénéisation).
- Ajuster au trait de jauge avec un compte-goutte (pipette Pasteur), la fiole étant bien verticale et le trait de jauge devant être au niveau des yeux.
- Boucher la fiole et homogénéiser en agitant verticalement et en retournant la fiole une bonne dizaine de fois.

### Remarques

- Ne jamais chauffer les fioles : le volume indiqué pour une fiole jaugée est donné à une température précise (généralement 20°C).

## Fiche 19 : Etalonnages / titrages

Version du

05/03/2007

L'étalonnage permet de déterminer la concentration précise d'une solution appelée ultérieurement solution étalon. Cette solution permet alors d'effectuer des dosages et titrages de solution d'analytes.

1. **Etalonnage direct.** Une masse exactement pesée (à  $10^{-1}$  mg,  $m > 100$  mg) d'un étalon primaire dissoute dans un solvant (l'eau, la plupart du temps) est titrée directement par la solution à étalonner. Deux essais sont effectués avec des masses différant d'environ 10%, pour avoir des chutes de burettes autour de 15 mL pour une burette de 25 mL. Les deux essais doivent être concordants, compte tenu de la précision du dosage (exprimé en pourcentage).
2. **Etalonnage indirect.** Une masse exactement pesée (à  $10^{-1}$  mg) d'un étalon primaire est dissoute dans une fiole jaugée. On obtient une solution étalon primaire dont une prise d'essai est titrée par la solution à étalonner. Deux essais sont à réaliser avec deux solutions étalons primaires de concentrations légèrement différentes (un essai pour chaque fiole).

### Remarques

- Un **étalon primaire** doit être très pur, stable dans l'air (non oxydable, non sublimable...), sa composition cristalline doit être anhydre (de façon à éviter toute déshydratation et/ou réhydratation en fonction du taux d'hygrométrie du laboratoire), il doit se dissoudre facilement dans le solvant de dosage, il doit avoir une masse molaire élevée afin d'éviter l'erreur relative de pesée et de préférence, peu cher. Un **étalon secondaire** ne répond pas à ces exigences.
- La réaction impliquée doit être **quantitative** ( $K^{\circ} > 10^4$ ) et **rapide** (instantanée) à température ambiante.
- L'agitation peut être manuelle ou par un système magnétique. Dans tous les cas, attention aux **projections** (perte de solution).
- Ces étalonnages sont le plus souvent réalisés par détection d'un changement de coloration de la solution à l'équivalence. Le choix d'un **indicateur coloré** (utilisé en très faibles quantités) doit être adapté au dosage, et doit présenter un changement de couleur net (**teinte sensible**), rapide (pas d'effet cinétique), sans ambigüité (pas de gradient de coloration).
- Par principe, un étalonnage doit plutôt être une manipulation rapidement effectuée, donc qui ne doit pas nécessiter un appareillage de mesure lourd. Cependant, il peut arriver qu'un étalonnage se fasse par dosage potentiométrique, biampérométrique...

## Fiche 4 : Utilisation des appareils de mesure en chimie

Version du  
05/03/2007

L'utilisation d'appareils de mesure en chimie (conductimètre, potentiomètre, pH-mètre, spectrophotomètre etc.) implique la connaissance des limites de leur utilisation à des fins analytiques (**domaine de linéarité**) et la nécessité de les **étalonner**.

**Les électrodes** (verre, calomel, sulfate mercurieux, électrodes spécifiques etc.).

- Les stocker dans de l'eau déminéralisée ou une solution aqueuse saturée adaptée (KCl pour électrode au calomel par exemple).
- Les rincer à l'eau déminéralisée avant chaque utilisation.
- Vérifier leur état général (cristaux de KCl dans l'électrode au calomel, état de la membrane d'une électrode de verre etc.).

### pH-mètre

- L'étalonnage à l'aide de deux solutions tampons est obligatoire (pour la procédure, consulter la fiche constructeur).

### Millivoltmètre

- L'étalonnage n'est pas nécessaire.

### Conductimètre

- L'étalonnage n'est pas nécessaire dans le cas des dosages.
- La cellule de conductimétrie doit être replatinée annuellement.

### Spectrophotomètre

- Le spectrophotomètre doit être calibré annuellement.

### Remarques

- Pour tester la fiabilité du matériel, procéder à des tests comparatifs :
  - une même électrode dans une même solution sur différents appareils,
  - un même appareil utilisé avec différentes électrodes,
  - une même gamme sur différents spectrophotomètres.

## Fiche 27 : Réalisation d'un dosage volumétrique à détection colorimétrique

Version du  
02/04/2007

Il peut s'agir d'un étalonnage par pesée ou après préparation d'une solution étalon, d'un titrage proprement dit. Dans tous les cas, la masse pesée ou le volume prélevé doivent l'être **précisément**.

### Contraintes

- Le **changement de teinte** doit être le plus contrasté possible.
  - L'**erreur de titrage**,  $|V_F - V_{Eq}|$ , doit être le plus faible possible pour assimiler volume de fin de titrage et volume équivalent.
  - Le titrage doit être **dédoublé**.
  - Il faut vérifier la **concordance des résultats** compte-tenu de la **précision** du dosage.
- **Choix de l'indicateur coloré et utilisation.** L'indicateur coloré doit donner un changement de teinte pour une valeur du volume de fin de titrage, le plus proche de la valeur du volume équivalent.
  - **Titration acido-basique.** La zone de virage de l'indicateur coloré doit encadrer le pH à l'équivalence et se situer dans le saut de pH ; le point de fin de titrage se situe au changement net de teinte car il est en effet difficile d'apprécier de manière reproductible la couleur intermédiaire de l'indicateur.
  - **Titration d'oxydo-réduction.** Le potentiel standard du couple de l'indicateur doit être au plus près de la valeur du potentiel théorique à l'équivalence ; il faut aussi tenir compte des différentes couleurs des formes oxydées et réduites des espèces réactives.
  - **Titration par précipitation.** L'indicateur peut faire intervenir une réaction de précipitation (méthode de Mohr) ou de complexation (méthode de Charpentier-Volhard) ; il faut arrêter le titrage dès que la teinte de la solution se modifie par formation du précipité ou du complexe de l'indicateur, et persiste quelques instants après agitation.
  - **Titration par complexation.** L'indicateur est aussi un agent complexant. Il faut distinguer :
    - le titrage direct : avant l'équivalence l'indicateur est complexé avec le métal ; il faut le décomplexer complètement et retrouver la teinte de l'indicateur libre ; le point de fin de titrage est à la fin du changement de teinte, c'est-à-dire à la fin du virage de l'indicateur.
    - Le titrage en retour : avant l'équivalence l'indicateur est sous sa forme libre ; dès qu'il commence à se complexer le titrage est terminé : le point de fin de titrage est au début du changement de teinte, c'est-à-dire au début du virage de l'indicateur.

### Remarques

- Dans tous les cas, un **témoin** constitue la meilleure façon de repérer la teinte désirée.

## Fiche 28 : Réalisation d'un dosage pH-métrique

Version du

05/03/2007

Ce dosage fait intervenir **deux électrodes** : l'électrode de **mesure**, en **verre**, et l'électrode de **référence** (généralement au calomel saturé).

### Préalable

- Vérifier l'**état des électrodes** et en particulier la **saturation** de l'électrode au calomel ; rajouter si nécessaire, par l'orifice adéquat, du chlorure de potassium solide.

### Étalonnage

- Il est obligatoire d'étalonner le pH-mètre si l'on veut une valeur absolue du pH (détermination d'un  $pK_A$  par ex.) ; pour un titrage cela n'est pas nécessaire mais il est de coutume de le faire.
- L'étalonnage se fait avec **deux solutions tampons** : d'abord une solution tampon de  $pH = 7$ , puis celles de  $pH = 4$  ou  $9$ , ou avec une autre solution tampon disponible au laboratoire.

### Mesures

- Après avoir introduit la **prise d'essai** dans un erlenmeyer (ou bécher) de capacité suffisante pour la manipulation, il est souvent nécessaire de **rajouter de l'eau** distillée ou déminéralisée pour faire tremper les électrodes.
- Un **dosage rapide**, mL par mL, sans trop attendre la stabilisation des mesures, est conseillé pour avoir l'ordre de grandeur du volume de fin de titrage.
- Pour le titrage lui-même, il faut serrer les points de 1 à 2 mL avant jusqu'à 1 à 2 mL après le point de fin de titrage : incrémentation du volume versé de 0,2 mL puis 0,1 mL, voire 0,05 mL.

### Fin du titrage

- Rincer les électrodes à l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre l'électrode de verre dans son support avec de l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre l'électrode au calomel dans son support contenant une solution de chlorure de potassium saturée.

### Tracés et exploitation des courbes

- L'usage de l'**ordinateur** implique que les équivalences doivent être déterminées par le logiciel (**extrémum** de la **dérivée première** ou **annulation** de la **dérivée seconde**, voire **méthode des tangentes**), et non par une construction arbitraire utilisant des outils non dédiés à l'analyse chimique.
- Consulter : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi\\_2.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_2.pdf), [regressi\\_3.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_3.pdf), [regressi\\_5\\_1.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_5_1.pdf) et [regressi\\_5\\_2.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_5_2.pdf).
- Dans le cas où le tracé est effectué sur **papier millimétré**, **optimiser** les **échelles** de façon à ce que la courbe recouvre la **totalité de la feuille** prise **horizontalement**.

### Remarques

- Lors de l'étalonnage du pH-mètre, on termine toujours par la solution tampon dont le pH est de l'ordre de grandeur de celui que l'on cherche à avoir avec précision.
- La **prise d'essai** du produit à doser est choisie de façon à avoir une équivalence vers 10-15 mL pour une **burette** de 25 mL.
- Attention à ce que l'**agitation** ne soit **pas trop vigoureuse** pendant les mesures.

## Fiche 29 : Réalisation d'un dosage potentiométrique à intensité nulle

Version du  
05/03/2007

### Vérification de l'état des électrodes

- L'électrode de **référence** au calomel doit être **saturée** en chlorure de potassium, en remettre si nécessaire par l'orifice adéquat.
- La (les) électrode(s) de **platine** doivent être **dépolarisée(s)** en les trempant dans une solution d'**acide nitrique** au demi pendant quelques secondes ; les rincer ensuite.
- La (les) électrode(s) de **mercure** (ou argent amalgamé) doivent être **réactivée(s)** en les trempant quelques secondes dans du **mercure** propre ; les frotter ensuite avec un chiffon sec pour les faire « briller ».
- La (les) électrode(s) **d'argent** doivent être **nettoyée(s)** en les immergeant quelques secondes dans une solution d'**ammoniac** molaire ; les rincer ensuite.

### Mesures

- Il n'y a pas d'étalonnage de l'appareil.
- Après avoir introduit la **prise d'essai** dans un erlenmeyer (ou bécher) de capacité suffisante pour la manipulation, il est souvent nécessaire de **rajouter de l'eau** distillée ou déminéralisée pour faire tremper les électrodes
- Un **dosage rapide**, mL par mL, sans trop attendre la stabilisation des mesures, est conseillé pour avoir l'ordre de grandeur du volume de fin de titrage et l'échelle de potentiel.
- Pour le titrage **resserrer** les points de **1 à 2 mL avant** jusqu'à **1 à 2 mL après** le point de fin de titrage : incrémentation du volume versé de 0,2 mL puis 0,1 mL, voire 0,05 mL.

### Fin du titrage

- Rincer les électrodes à l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre les électrodes de platine dans leur boîte à sec ; les électrodes d'argent et d'argent amalgamé doivent tremper dans de l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre l'électrode au calomel dans son support contenant une solution saturée de chlorure de potassium.

### Tracés et exploitation des courbes

- L'usage de l'**ordinateur** implique que les équivalences doivent être déterminées par le logiciel (**extrémum** de la **dérivée première** ou **annulation** de la **dérivée seconde**, voire **méthode des tangentes**), et non par une construction arbitraire utilisant des outils non dédiés à l'analyse chimique.
- Consulter : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi\\_2.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_2.pdf)
- Dans le cas où le tracé est effectué sur **papier millimétré**, **optimiser** les **échelles** de façon à ce que la courbe recouvre la **totalité de la feuille prise horizontalement**.

### Remarques

- La **prise d'essai** du produit à doser est choisie de façon à avoir une équivalence vers 10-15 mL pour une **burette** de 25 mL.
- Attention à ce que l'**agitation** ne soit **pas trop vigoureuse** pendant les mesures.

## Fiche 30 : Réalisation d'un dosage potentiométrique à courant non nul (bipotentiométrie) ou biampérométrie

Version du  
05/03/2007

### Vérification de l'état des électrodes.

- La (les) électrode(s) de **platine** doivent être **dépolarisée(s)** en les trempant dans une solution d'**acide nitrique** au demi pendant quelques secondes ; les rincer ensuite.
- La (les) électrode(s) de **mercure** (ou argent amalgamé) doivent être **réactivée(s)** en les trempant quelques secondes dans du **mercure** propre ; les frotter ensuite avec un chiffon sec pour les faire « briller ».
- La (les) électrode(s) **d'argent** doivent être **nettoyée(s)** en les immergeant quelques secondes dans une solution d'**ammoniac** molaire ; les rincer ensuite.

### Mesures

- Il n'y a pas d'étalonnage de l'appareil.
- Après avoir introduit la **prise d'essai** dans un erlenmeyer (ou bécher) de capacité suffisante pour la manipulation, il est souvent nécessaire de **rajouter de l'eau** distillée ou déminéralisée pour faire tremper les électrodes.
- Un **dosage rapide**, mL par mL, sans trop attendre la stabilisation des mesures, est conseillé pour avoir l'ordre de grandeur du volume de fin de titrage.
- Pour le titrage **resserrer** les points de **1 à 2 mL avant** jusqu'à **1 à 2 mL après** le point de fin de titrage : incrémentation du volume versé de 0,2 mL puis 0,1 mL, voire 0,05 mL.

### Fin du titrage

- Rincer les électrodes à l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre les électrodes de platine dans leur boîte à sec ; les électrodes d'argent et d'argent amalgamé doivent tremper dans de l'eau distillée ou déminéralisée.

### Tracés et exploitation des courbes

- **Bipotentiométrie**, consulter : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi\\_6.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_6.pdf)
- **Biampérométrie**, consulter : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi\\_7.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_7.pdf)
- Dans le cas où le tracé est effectué sur **papier millimétré**, **optimiser** les **échelles** de façon à ce que la courbe recouvre la **totalité de la feuille prise horizontalement**.

### Remarques

- La **prise d'essai** du produit à doser est choisie de façon à avoir une équivalence vers 10-15 mL pour une **burette** de 25 mL.
- Attention à ce que l'**agitation** ne soit **pas trop vigoureuse** pendant les mesures.

## Fiche 33 : Réalisation d'un dosage conductimétrique

Version du  
15/02/2007

### Cellule de mesure

- Vérifier l'état de la cellule conductimétrique : les deux électrodes sont recouvertes de noir de platine et ne doivent pas présenter de rayures. Elles sont à rincer à l'eau distillée ; il ne faut pas les frotter, sous risque de les détériorer.

### Constante de cellule

- Chaque cellule possède une constante qui lui est propre. Si l'on n'a pas besoin de valeur absolue, cas général d'un titrage, il n'est pas nécessaire de faire le réglage de la constante de cellule. Si l'on veut des mesures en valeur absolue, (détermination d'un  $pK_S$  par exemple) il faut effectuer ce réglage.
- Pour ce réglage, voir la notice de l'appareil ; il est nécessaire d'avoir une solution de chlorure de potassium de concentration exacte et connue, souvent  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'un thermomètre pour en connaître la température.

### Mesures

- Plonger la cellule de conductimétrie dans la solution à étudier.
- Pour un titrage, il est conseillé d'ajouter un grand volume d'eau pour minimiser les effets de la dilution.
- Prendre des mesures tous les 0,5 mL ou 1 mL, sans resserrer les valeurs autour du point de fin de titrage.

### Fin du titrage

- Rincer la cellule de conductimétrie avec de l'eau distillée ou déminéralisée sans les essuyer.
- Remettre la cellule dans son portoir avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

### Tracés et exploitation des courbes

- L'usage de l'**ordinateur** implique que les équivalences doivent être déterminées par le logiciel (**point de concours** de deux **régressions linéaires**) et non par une construction arbitraire utilisant des outils non dédiés à l'analyse chimique.
- Consulter : [http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi\\_4.pdf](http://www.educnet.education.fr/rnchimie/recom/sl/regressi_4.pdf)
- Dans le cas où le tracé est effectué sur **papier millimétré**, **optimiser** les **échelles** de façon à ce que la courbe recouvre la **totalité de la feuille prise horizontalement**.

### Remarques

- Afin de négliger les effets de la **dilution**, le volume initial doit être tel que le volume ultérieurement versé à la burette ne le dépasse pas de 10%. Sinon la **correction de volume** se fait par : 
$$\sigma_{\text{corrigé}} = \sigma_{\text{lu}} \cdot \frac{E + V_{\text{eau}} + V_{\text{réactif}}}{E + V_{\text{eau}}}$$
- La **prise d'essai** du produit à doser est choisie de façon à avoir une équivalence vers 15-20 mL pour une **burette** de 25 mL.
- Attention à ce que l'**agitation** ne soit **pas trop vigoureuse** pendant les mesures.

### Fiche 3 : Dosage par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Version du  
05/03/2007

#### Choix des fioles jaugées

- Il est conseillé d'utiliser des fioles du même fournisseur et, si possible, du même lot, voire, dans certains cas, la même fiole.

#### Prélèvement des réactifs

- Les volumes doivent être prélevés avec précision, que ce soit les espèces à doser ou les réactifs utilisés, même s'ils sont en excès, de sorte que les contenus des différentes fioles soient strictement comparables. On distingue tout de même l'espèce à doser, prélevée préférentiellement à la **pipette** (classe A) des autres réactifs qui peuvent être introduit dans la fiole jaugée à l'aide d'une **burette** (classe A ou AS)
- Pour les petits volumes pour lesquels il n'existe pas de pipette, il est préférable de prendre la burette dès le moment où il faut s'y reprendre à plus de deux fois avec les pipettes disponibles.
- L'ordre d'introduction des réactifs doit être rigoureusement respecté sous peine de réactions parasites.
- L'**ajustage** au trait de jauge doit être scrupuleusement **respecté**.
- La solution doit être limpide, la mesure des données à température constante.
- Une fois les fioles préparées (voir *fiche 14*), celles-ci doivent être fermées (par ex. à l'aide d'un parafilm®).

#### Les cuves de spectrophotométrie

- Les cuves utilisées doivent être neuves et sèches.
- Vérifier leur bon état. Il ne doit y avoir ni rayures ni salissures.
- Les remplir au maximum au  $\frac{3}{4}$ .
- Vérifier l'absence de bulles.
- Ne pas les prendre par les faces exposées au faisceau du spectrophotomètre.
- Les passer les unes après les autres, dans l'ordre, dans l'appareil, après avoir passé un « blanc » contenant toutes les espèces exceptée(s) celle(s) à doser.

#### Traitement des données

- On pourra travailler soit graphiquement soit par une modélisation par une régression linéaire. La qualité de la gamme peut être validée par un coefficient de détermination ( $r^2$ ) supérieur à 99,9%.
- En cas de « point aberrant », la fiole incriminée peut être refaite sauf si le mélange préparé n'est pas stable dans le temps.
- Dans la méthode de la **gamme d'étalonnage**, les solutions à doser doivent avoir une concentration centrée sur celle de la gamme. Dans la méthode des **ajouts dosés**, la concentration de l'ajout doit être du même ordre de grandeur que celle de la solution à doser.

## Fiche 5 : Fixations d'un montage

Version  
du 24/11/05

Lors de l'assemblage des différentes pièces d'un montage de chimie (généralement en chimie organique), il est nécessaire de fixer les pièces de verrerie, sans excès, de façon à assurer la stabilité du montage et la sécurité de la manipulation.

### Barres de montage

- Les barres de montage font partie d'une grille scellée sur la paillasse.
- Les barres de montage doivent être **verticales**.
- Si elles sont mobiles, elles doivent être fixées avec **deux** noix de serrage.

### Noix et pinces

- 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.

### Sécurisation des assemblages par rodages

- 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).

### Support élévateur

- Sous le montage, il faut toujours ménager un espace permettant le passage d'un support élévateur.

### Graissage de la verrerie

- Les rodages doivent être **légèrement graissés**. (exceptions : pression réduite, dosage de graisses). En cas d'excès, la graisse se retrouve dans le montage.
- A noter l'existence de « rodets » en PTFE.

### Remarques

- L'excès de fixations fige le montage et crée des contraintes mécaniques.
- 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.
- Trop de fixations gêne l'intervention en cas d'urgence.

## Fiche 21 : Introduction des réactifs

Version du  
02/04/2007

### Prélèvement

Celui-ci doit être fait avec une verrerie adaptée :

- pour un titrage :
  - avec un élément de **verrerie jaugée (pipette)** pour les espèces dont la quantité est prise en compte dans le calcul ;
  - avec un élément de **verrerie graduée (éprouvette)** pour les espèces dont la quantité, en excès, n'est pas prise en compte dans le calcul ;
  - pour une préparation organique la verrerie graduée suffit en général.
- **On ne prélève jamais directement dans un flacon** ; on verse une quantité suffisante dans un **bécher**, dans lequel on fait les prélèvements ultérieurs. **Noter sur la verrerie la nature du contenu.**
- Utilisation d'un **distributeur** : ceux-ci servent à délivrer des solutions souvent concentrées et sont communs à l'ensemble du groupe d'étudiants ; ils sont placés sur une paillasse commune, derrière une vitre de protection pour éviter les projections et sont à manipuler avec précautions.

### Introduction

- Respecter absolument l'**ordre des réactifs** pour éviter des réactions parasites.
- **Une solution concentrée est versée dans le solvant** (eau ou autre) et non l'inverse (particulièrement le cas des solutions acides) pour éviter échauffement et projection.
- L'introduction à la pipette jaugée se fait en gardant la pipette verticale et le récipient incliné, l'extrémité de la pipette affleurant le verre du récipient.
- Dans le cas d'un **transvasement**, respecter qu'il soit **quantitatif** : il faut **rincer** le flacon avec le **solvant** adapté.

### Remarques

- Pour verser on peut s'aider d'un entonnoir. On distingue les **entonnoirs à solide** à tige large et courte des **entonnoirs à liquide** à tige fine en longue.
- Attention aux sources de chaleur en cas d'utilisation de produits inflammables.

<b>Fiche 16 : Réalisation d'un reflux</b>	Version du 02/04/2007
<p>Le reflux sert à activer thermiquement une réaction chimique. Celle-ci se fait alors à température constante, voisine de celle d'ébullition du solvant.</p> <p><b>Protocole</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• S'assurer de la <b>propreté</b> de la verrerie. Selon la situation : monocol, bicol (ampoule de coulée) ou tricol (ampoule de coulée + thermomètre).</li><li>• Monter une <b>pince de fixation</b> à hauteur du col du ballon et une <b>pince de guidage</b> au niveau du réfrigérant.</li><li>• Adapter un système de chauffage rehaussé à l'aide d'un <b>support élévateur</b>.</li><li>• <b>Graisser</b> légèrement les rodages.</li><li>• Régularisation de l'ébullition par ajout de quelques grains de pierre ponce ou de carborundum ou par utilisation d'un système d'agitation mécanique ou magnétique.</li><li>• Afin de <b>condenser les vapeurs de solvant</b>, alimenter le réfrigérant en eau (débit ascendant faible).</li><li>• Chauffer et régler la puissance du chauffage en fonction de la <b>hauteur du reflux</b> (zone de condensation des vapeurs de solvant). Dans le cas d'un reflux léger, on ne dépasse pas le col du réfrigérant. Dans le cas d'un reflux « normal », on ne dépasse en aucun cas la moitié du réfrigérant.</li><li>• Laisser à reflux du solvant le temps prévu par le mode opératoire puis laisser refroidir lentement à température ambiante. <b><u>Ne jamais ouvrir à chaud.</u></b></li></ul>	
<p><b>Remarques</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Envisager la présence d'une <b>garde desséchante</b> (à chlorure de calcium) fixée en haut du réfrigérant.</li><li>• Envisager la présence d'un <b>piège à gaz</b>.</li><li>• Un système d'agitation spécifique (mécanique) est à envisager pour les mélanges hétérogènes.</li><li>• Utilisation d'un <b>gaz inerte</b> : argon ou diazote utilisé en <b>balayage</b>, sous <b>septum</b>, le matériel ayant été préalablement placé à l'étuve.</li></ul>	

## Fiche 18 : Séchage des liquides

Version du  
22/10/2007

Le séchage d'un composé organique liquide est une opération qui s'avère indispensable dans deux situations, lors des analyses (notamment en spectroscopie IR) et lors de l'utilisation de ce produit dans une synthèse où la présence d'eau serait néfaste. Les desséchants ordinaires sont des solides ioniques (souvent du sulfate de magnésium).

### Protocole

- Placer une pointe de spatule de desséchant dans le liquide placé dans un erlenmeyer.
- Agiter doucement. Les cristaux se figent au fond du récipient.
- Continuer à ajouter le desséchant jusqu'à ce que les cristaux ne s'agglomèrent plus et forment une pluie de cristaux fins.
- **Boucher** et **agiter** quelques minutes<sup>1</sup>.
- La solution, après séchage doit être **limpide**. Regarder le récipient par le dessous pour déceler la présence d'« yeux », en surface ou dans le fond, selon la densité de produit.
- Filtrer sur une verrerie **parfaitement sèche**. Ne pas oublier d'**essorer** le desséchant.

### Remarques

- L'efficacité du desséchant est d'autant plus grande que la quantité d'eau est faible. Si de grandes quantités d'eau sont présentes, il est indispensable de distiller ou de décanter.
- Un liquide est trouble s'il est chargé en eau.

<sup>1</sup> Il est possible d'envisager une agitation magnétique pas trop vigoureuse.

<b>Fiche 26 : Séchage d'un solide</b>	Version du 05/03/2007
<b>Séchage</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Le solide doit est <b>essoré</b> sur <b>büchner</b> ou sur <b>fritté</b>.</li><li>• Sécher le solide humide entre deux feuilles de <b>papier filtre</b>.</li><li>• Transvaser dans une <b>boite de pétri</b> préalablement pesée et mettre à l'<b>étuve</b>.</li><li>• Le séchage à l'étuve se fait jusqu'à <b>masse constante</b>.</li></ul>	
<b>Remarques</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Le réglage de la température de l'étuve dépend du <b>point de fusion</b> du produit. Elle doit être, en général, de l'ordre de <math>T_f - 20\text{ °C}</math>.</li><li>• Attention aux <b>solides sublimables</b> (acide benzoïque par ex.) dont les cristaux vont venir se déposer sur les parois de l'étuve.</li><li>• <b>Séchage à masse constante</b> : prélever la boite de pétri après ~ 15 min (variable selon le taux d'humidité) et la peser. Remettre la boite de pétri 5 min à l'étuve puis repeser. Si la masse est identique à la précédente, le produit peut être considéré, en première approximation, comme étant sec.</li><li>• Régulièrement, avec une spatule, triturer le solide pour le réduire en poudre de plus en plus fine afin qu'il sèche plus vite.</li></ul>	

Version du

02/04/2007

## Fiche 10 : Utilisation d'un büchner

Les büchners servent à effectuer des **filtrations** sous pression réduite ou des **essorages** de solides. Le montage est constitué d'une fiole à vide, d'un joint et d'un entonnoir de büchner.

### Protocole pour la filtration sur büchner

- Fixer la fiole à vide à l'aide d'une noix et d'une pince sur un support de montage.
- Brancher sur le système d'aspiration (« vide »).
- Il peut s'avérer judicieux d'utiliser une **fiole de garde**.
- Placer un papier filtre de taille adaptée (recouvrant les trous) sur le büchner.
- Humidifier légèrement à l'aide du solvant.
- Si l'on cherche à filtrer un liquide :
  - mettre le « vide »,
  - verser la solution,
  - écraser le solide avec un tapon,
  - laisser l'aspiration quelques instants,
  - arrêter le « vide ».
  - isoler le filtrat dans un récipient récupérateur.
- Si l'on cherche à essorer un solide :
  - mettre le « vide »,
  - verser la solution,
  - laisser aspirer quelques instants,
  - arrêter le « vide »,
  - verser une quantité adéquate de solvant adapté aux impuretés éventuelles, froid le plus souvent,
  - brasser de façon à bien imprégner le solide de solvant (mise en suspension),
  - remettre le « vide ».
  - (*renouveler l'opération si nécessaire*).
  - Ecraser le solide avec un tapon.
  - Arrêter le « vide ».
  - Le solide, encore humide, est essoré.

### Remarques

- A l'issue de cette opération, le solide est toujours humide : il est nécessaire de le sécher entre deux feuilles de papier filtre et à l'aide d'un tapon.
- La filtration sur büchner doit dans certains cas se faire à chaud. Dans ce cas, fiole à vide et büchner doivent être placés à l'étuve et être sortis au tout dernier moment, sans quoi le solide cristallise. Si la cristallisation se produit, rincer avec un minimum de solvant chaud.
- Penser à adapter l'**épaisseur du papier filtre** (voir dédoubler) et la taille des trous du büchner en fonction de la solution à traiter.

## Fiche 15 : Utilisation d'une ampoule à décanter

Version du  
02/04/2005

Elle permet d'isoler deux phases non miscibles en vue de procéder à une extraction liquide-liquide. Le plus souvent une phase organique et une phase aqueuse, la phase organique étant souvent moins dense que la phase aqueuse, excepté pour le cas des solvants halogénés.

### Protocole

- Vérifier l'étanchéité du robinet.
- Fixer un anneau à l'aide d'une noix de serrage sur un support de montage en hauteur (~ 30 cm)
- Verser les liquides dans l'ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir à liquide.
- Boucher.
- Renverser l'ampoule, l'orienter vers une paroi et ouvrir doucement le robinet afin d'éviter les surpressions. Agiter vigoureusement en laissant dégazer de temps en temps. Dans tous les cas, bien maintenir le bouchon avec le pouce.
- Laisser reposer quelques minutes et isoler la phase la plus dense dans un récipient collecteur.

### Remarques

- Dans le cas d'une extraction, il est judicieux de renouveler l'opération plusieurs fois.
- Pour détecter la phase aqueuse de la phase organique, ajouter une goutte (soit d'eau, soit du solvant) et observer dans quelle phase cette goutte vient se placer).
- Si une émulsion se forme, on peut la casser de différentes façons :
  - en « taquinant » l'interphase avec une baguette en verre,
  - en mettant un peu de chlorure de sodium de façon à augmenter la force ionique de la phase aqueuse (relargage),
  - en réchauffant avec les mains.

## Fiche 6 : Recristallisation

Version du 02/04/2007

Une recristallisation consiste à purifier un produit brut obtenu lors d'une synthèse. Pour cela, il faut trouver un solvant dans lequel ce produit pourra cristalliser seul et où des impuretés seront solubilisées. Cette opération commence par une mise à ébullition du solvant (ou du mélange de solvants) choisi avec le produit à purifier et se termine par une filtration à froid, ou à chaud puis à froid, selon les cas.

### Protocole de la recristallisation avec filtration à froid (cas courant)

- Placer le solide dans un **ballon**<sup>1</sup> (**monocol** ou **bicol** équipé d'une **ampoule de coulée**) et introduire du solvant de façon à **recouvrir à peine** le solide.
- Assembler le ballon et le **réfrigérant**, l'alimenter en eau et porter à **ébullition**.
- Ajouter soit par le haut du réfrigérant (méthode conseillée pour les solvants peu inflammables ou l'eau) ou par l'ampoule de coulée (méthode conseillée pour les solvants volatils) **la plus petite quantité de solvant possible** de façon à dissoudre tout le solide<sup>2</sup> à l'ébullition du solvant.
- Laisser refroidir à l'air quelques minutes.
- Transvaser dans un bécher et faire refroidir dans un **bain d'eau** puis dans un **bain de glace** pour faire cristalliser le produit à purifier.
- Filtrer sur büchner (on utilisera le filtrat pour laver le solide ou un peu de solvant refroidi).

### Protocole de la recristallisation avec filtration à chaud

- Pour effectuer une filtration à chaud, le büchner devra être passé au préalable à l'étuve<sup>3</sup>. En cas de cristallisation dans le cône de coulée du büchner, faire passer un peu de solvant chaud.
- Reprendre comme ci-dessus pour faire cristalliser.

### Cas d'un mélange de solvant

*La trop grande solubilité du produit à purifier dans un solvant peut amener à utiliser un mélange avec un deuxième solvant où ce produit sera moins soluble.*

- Pour déterminer les proportions d'un mélange de deux solvants : recouvrir le solide à purifier avec le solvant dans lequel celui-ci est le plus soluble. Porter à ébullition et, si besoin est, ajouter encore de ce solvant jusqu'à dissolution complète.
- Retirer le système de chauffage et verser un peu du deuxième solvant jusqu'à apparition d'un léger trouble.
- Remettre à ébullition quelques instants et procéder ensuite à la filtration.

### Traitement au noir de carbone

*La présence d'impuretés colloïdales nécessite un traitement au noir de carbone.*

- L'ajout de noir de carbone (~20 mg / 10 mL de solvant) s'accompagne d'une baisse de la solubilité du produit à purifier : il est donc nécessaire de rajouter entre 10 et 30% de solvant.

### Remarques

- **Choix du solvant.**
  - Pour une recristallisation avec filtration à froid, le solvant doit solubiliser à froid les impuretés et à chaud (mais pas à froid) le produit à purifier.
  - Pour une recristallisation avec filtration à chaud, le solvant doit solubiliser à chaud le produit à purifier et pas les impuretés.
- **Ne jamais ouvrir le montage à chaud.**

<sup>1</sup> On peut aussi effectuer une recristallisation dans un erlenmeyer.

<sup>2</sup> La connaissance des valeurs des solubilités à froid et à chaud des produits permet d'anticiper les volumes de solvant à utiliser.

<sup>3</sup> Il peut être judicieux dans certains cas d'utiliser un entonnoir à liquide équipé d'un papier filtre plissé.

## Fiche 7 : Distillation simple, distillation fractionnée ou rectification

Version du

02/04/2007

La distillation consiste à extraire un liquide d'un mélange de liquides sur la base de sa température d'ébullition.

### Protocole de distillation fractionnée (rectification)

- Réaliser un montage de distillation à l'aide d'un ballon, d'une **colonne Vigreux** (la hauteur de la colonne est d'autant plus importante que l'écart entre les températures d'ébullition des liquides à extraire est faible), d'une tête de distillation surmontée d'un thermomètre, d'un réfrigérant droit et d'un coude de distillation (avec prise d'air) pointant vers un récipient récupérateur. Le montage est fixé assez haut pour que le support élévateur puisse être abaissé rapidement en cas d'arrêt rapide de la distillation.
- Placer correctement le réservoir du thermomètre (ou le capteur de la sonde thermométrique) dans le prolongement de l'axe du réfrigérant.
- Utiliser un mode de **régulation** : carborundum, pierre ponce, barreau aimanté.
- Mettre en route le système de chauffage et assurer le suivi de la température (**surveillance des paliers**).
- Surveiller le **débit du distillat** (ni trop rapide ni trop lent).
- Changer le récipient récupérateur initial par un propre et sec quand la température en tête de colonne est **stable** ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).
- Lorsque l'on distille un liquide volatil, placer le **récipient récupérateur** dans la **glace**.

### Protocole de distillation simple

- La distillation simple ne comporte pas de colonne Vigreux, elle est réservée pour distiller des solvants volatils ou des composés ayant des températures d'ébullition très différentes.

### Distillation en continu

- Lorsque le volume du ballon est trop faible (rempli à plus de la moitié), on utilise un adaptateur de **Claisen** surmonté d'une ampoule de coulée alimentant en continu la distillation.

### Remarques

- Sauf **mélange azéotropique**, les produits sont distillés dans l'ordre de leur température d'ébullition.
- Le **volume** du ballon (et de la colonne) sera choisi en fonction du volume du mélange à distiller.
- Le système de **chauffage** peut être un chauffe-ballon, une plaque chauffante surmonté d'un adaptateur métallique, un bain marie, un bain thermostaté...
- En cas d'**engorgement**, il sera nécessaire de baisser l'intensité du chauffage en le retirant le système de chauffage si nécessaire.
- Au contraire, si les vapeurs ne « montent » pas assez dans la colonne Vigreux, il faudra soit augmenter le chauffage (attention à la limite tolérée par le **thermostat**), soit modifier l'isolation thermique en **calorifugeant** la colonne (manchon de laine de verre autour du Vigreux par ex.).
- **Ne jamais distiller à sec.**

## Fiche 22 : Utilisation de l'évaporateur rotatif

Version du

02/04/2007

### Installation.

L'évaporateur rotatif doit être mis sous tension, la **circulation d'eau** dans le **réfrigérant** activée et le « vide » doit être fonctionnel.

### Protocole

- **Graisser très légèrement** le rodage du ballon d'évaporation à l'huile de silicone.
- Placer le ballon d'évaporation sur l'évaporateur et le **fixer**. Mettre le ballon d'évaporation en **rotation**.
- Selon la volatilité du solvant à extraire, plusieurs techniques sont envisageables :
  - **Solvant très volatil** (ex. éther diéthylique)
    - *Première technique.* Laisser le bain d'eau à température ambiante. Mettre le vide par petites fractions de 1-2 s de façon à éviter que la distillation s'emballé. Une fois le liquide stabilisé, mettre le vide et laisser distiller.
    - *Deuxième technique.* Mettre le bain d'eau à 40 °C et réaliser la distillation sans utiliser le vide.
  - **Solvant moyennement volatil** (ex. dichlorométhane). Chauffer le bain d'eau à t ~ 40°C. Mettre le vide par petites fractions de 1-2 s de façon à éviter que la distillation s'emballé. Une fois le liquide stabilisé, mettre le vide et laisser distiller.
  - **Solvant peu volatil** (ex. éthanol, eau). Chauffer le bain d'eau à t ~ 60 °C, mettre le vide et laisser distiller.
- **Fin de la distillation.**
  - La distillation étant **endothermique**, le ballon récepteur et le ballon d'évaporation **refroidissent** au cours de la distillation. Le retour à la température ambiante de la verrerie est un indicateur de la fin de la distillation.
  - Lors de la distillation d'un solvant peu volatil, la fin de la distillation s'observe par l'arrêt de l'écoulement dans le ballon récepteur.
- Une fois la distillation terminée, casser le « vide », éteindre le chauffage du bain d'eau et récupérer le ballon d'évaporation.
- Nettoyer l'évaporateur rotatif.

### Remarques

- Le choix de la température du bain dépend de la pression régnant dans l'évaporateur rotatif.
- De façon à éviter l'**emballement** de la distillation, jouer sur la **vitesse de rotation** du ballon d'évaporation et ne pas fermer le **robinet de vide** complètement.
- **Nettoyage de l'évaporateur rotatif.** Mettre de l'acétone dans le ballon d'évaporation, mettre le bain d'eau à chauffer puis mettre le vide d'un coup en créant délibérément un emballement.
- Le liquide évaporé ne se retrouve pas toujours dans le ballon récepteur.

<b>Fiche 8 : Hydrodistillation</b>	Version du 02/04/2007
<p>Un montage d'hydrodistillation sert à extraire un composé volatil sous la forme d'un <b>hétéroazéotrope</b> en présence d'<b>eau</b>, à une température inférieure à 100 °C.</p> <p><b>Protocole</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Adapter sur un ballon bicol, une ampoule de coulée remplie d'eau et un col de cygne ou une colonne courte ordinaire, équipé d'un thermomètre et sur lequel vient se brancher un réfrigérant droit relié à une allonge coudée (avec prise d'air) pointant vers le récipient récupérateur. Le montage sera fixé assez haut pour que le support élévateur puisse être abaissé rapidement en cas d'arrêt rapide de l'hydrodistillation.</li><li>• Repérer sur le bicol, le niveau initial du liquide et ajouter de l'eau en ne dépassant pas les 2/3 du bicol.</li><li>• La <b>régulation de l'ébullition</b> doit être assurée (carborundum, pierre ponce, barreau aimanté, billes de verre etc.).</li><li>• Durant l'hydrodistillation, un <b>distillat trouble</b> vient former un système biphasique dans le <b>flacon collecteur</b>.</li><li>• La fin de l'hydrodistillation est repérable par la formation de <b>gouttes de distillat limpide</b>.</li></ul>	
<p><b>Remarques</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Il peut être nécessaire d'<b>alimenter régulièrement</b> le milieu en eau durant la distillation en maintenant le niveau de liquide entre les niveaux initial et maximal.</li><li>• On distingue l'hydrodistillation de l'<b>entraînement à la vapeur</b> où pour ce dernier, un <b>générateur de vapeur</b> vient amener de la vapeur d'eau directement dans le milieu (l'absence de surchauffe rend cette technique indispensable dans la séparation de produits fragiles).</li><li>• L'hydrodistillation est plus simple à mettre en œuvre et convient lorsque l'extraction du composé volatil nécessite une faible quantité d'eau.</li><li>• Il peut y avoir <b>formation d'un solide</b> dans le réfrigérant droit. Pour empêcher l'engorgement, arrêter temporairement la circulation d'eau et ne pas utiliser d'allonge courbe.</li><li>• L'utilisation d'un <b>Dean-Stark</b> est envisageable.</li><li>• On peut envisager de récupérer l'<b>hydrodistillat</b> dans une <b>éprouvette</b> de façon à mesurer les volumes d'eau et de liquide distillés.</li></ul>	

## Fiche 9 : Distillation sous pression réduite

Version du  
15/02/2007

### Protocole

- Monter le système de distillation **sans graisse** dans le montage.
- Adapter un tuyau relié à un système d'aspiration.
- Adapter un manomètre.
- Mettre le « vide » et s'assurer qu'il n'y a pas de fuite.
- **L'estimation de la température d'ébullition** pourra être faite à l'aide d'un **abaque (nomographe)** ou de **l'équation d'Antoine**.
- De façon à assurer une bonne séparation, la distillation devra se faire à **pression constante**.
- Effectuer un suivi de la température par le tracé d'une courbe de distillation.
- Ne pas oublier un système de **régulation de l'ébullition**. On apporte les « germes d'ébullition » à l'aide d'un capillaire ou à l'aide d'un barreau aimanté.
- En fin de manipulation, revenir progressivement à la pression atmosphérique puis arrêter le système d'aspiration.

### Remarques

- Exemple de système d'aspiration : la trompe à eau avec laquelle on peut atteindre environ 20 mmHg.
- On intercale entre le manomètre et le système d'aspiration une fiole de garde.

## Fiche 11 : Mesure d'un point de fusion au banc Kofler

Version du  
05/03/2007

Pour un corps pur solide, la température de fusion ( $T_f$  appelé couramment **point de fusion**) est une grandeur qui le caractérise.

### Protocole

- Le banc doit être allumé au moins 30 min avant utilisation dans une pièce **sans courants d'air**.
- Déposer quelques cristaux du produit à analyser sur la partie froide (généralement à droite du banc).
- Les faire avancer en biais en évitant les bords inférieurs et supérieurs de la partie métallique du banc, jusqu'à apparition de la fusion<sup>1</sup>.
- Rabattre l'index de lecture et lire la température approximative.
- Nettoyer à sec (ou avec très peu d'éthanol) avec un coton vers l'extérieur du banc (éviter vers la partie froide – encrassement – et vers la partie chaude – brûlure, dégagement de vapeurs toxiques –).
- Renouveler l'opération avec un étalon dont le point de fusion est le plus proche possible (supérieur ou inférieur) du point de fusion approximatif lu précédemment.
- Rabattre l'index sur la zone de séparation des parties fondue et non fondue.
- Déplacer le curseur afin qu'il indique la température de fusion de l'étalon.
- Nettoyer le banc à sec ou avec très peu d'éthanol.
- Recommencer avec le produit à analyser et déterminer le point de fusion.
- Nettoyer le banc avec de l'éthanol.

### Remarques

- La mesure d'un point de fusion ne donne qu'une idée très **grossière** de la **pureté** d'un solide.
- L'**incertitude sur la  $T_f$**  mesurée est d'autant plus importante que cette  $T_f$  est élevée ( $\pm 1^\circ$  pour  $T_{fus} < 160^\circ\text{C}$ ,  $\pm 2^\circ$  pour  $160^\circ < T_{fus} < 230^\circ\text{C}$  ;  $\pm 4^\circ$  pour  $T_{fus} > 230^\circ\text{C}$ ).
- Ne pas mettre sa spatule dans les flacons contenant les étalons.
- Lorsque l'on connaît le point de fusion d'un solide, il n'est pas nécessaire de repartir de la zone froide à la droite du banc.
- Lors du nettoyage, utiliser **trop d'éthanol refroidit le banc**.
- L'obtention d'une **fusion franche** donne une indication (bien que grossière) de la pureté des cristaux.

<sup>1</sup> La méthode correcte mais coûteuse consiste à projeter « nuage » fin de cristaux sur la zone de fusion.

**Fiche 17 : Chromatographie sur couche mince**Version du  
02/04/2007

La chromatographie sur couche mince est une technique courante de caractérisation. Elle peut aussi être utilisée comme technique d'extraction. Elle est basée sur la différence d'affinités (au sens d'interactions intermoléculaires) d'un constituant d'un mélange entre une phase solide (silice le plus souvent, mais aussi alumine ou cellulose) et une phase liquide, un éluant, mélange de solvants organiques.

**Protocole**

- Préparation de la cuve.
  - Verser l'éluant : entre 5 et 10 mm de hauteur.
  - Fermer la cuve.
  - Laisser saturer pendant au moins 15 min (variable selon la température de la pièce). On pourra faciliter la saturation en plaçant un papier filtre imbibé d'éluant dans la cuve le long de la paroi.
- Préparation de l'échantillon.
  - Dissoudre à hauteur de quelques pourcentages dans un solvant volatil.
- Préparation de la plaque.
  - Tracé d'une ligne de dépôt (~10 mm du bord)
  - Déposer à l'aide d'un capillaire les échantillons en gardant une distance d'au moins 7-8 mm entre chaque dépôt. Ne pas faire de dépôts à moins de 5 mm du bord. Le diamètre des dépôts ne doit pas excéder 3 mm. Sécher rapidement à l'aide d'un sèche cheveux.
- Elution.
  - Placer la plaque dans la cuve en ouvrant et fermant celle-ci le plus rapidement possible.
  - Laisser diffuser l'éluant le long de la plaque jusqu'à ~10 mm du haut de la plaque.
  - Sortir la plaque.
  - Repérer le niveau maximum atteint par l'éluant.
  - Sécher au sèche cheveux.
- Révélation.
  - La révélation peut être effectuée à l'aide de réactifs spécifiques (diiodure, ninhydrine, permanganate de potassium, etc.) ou à l'aide d'une lampe UV (port de lunettes de protection recommandé).
- Procéder enfin au calcul des rapports frontaux ( $R_f$ ) définis pour chaque tâche comme le rapport de la distance parcourue par un dépôt sur la distance parcourue par l'éluant depuis la ligne de base. Les  $R_f$  sont reproductibles avec une tolérance de  $\pm 5\%$ .

**Remarques**

- Il est conseillé de manipuler sous hotte aspirante.
  - Il peut être nécessaire de concentrer en superposant les dépôts en ayant pris soin de sécher le dépôt précédent.
  - Les dépôts ne doivent pas « tremper » dans l'éluant et il doit y avoir suffisamment de liquide sinon l'élution peut s'avérer laborieuse.
  - Il est conseillé de vérifier la qualité du dépôt (taille de taches) avant de réaliser l'élution. Ceci est possible dans le cas d'une révélation aux UV, en mettant la plaque sous la lampe juste après les dépôts.
  - Ne pas déplacer la cuve pendant l'élution.
- Pour la révélation sous UV, il est conseillé d'utiliser des plaques phosphorescentes à 254 nm traitées au sulfure de zinc.

<b>Fiche 24 : Mesure d'un indice de réfraction</b>	Version du 02/04/2007
<p>L'indice caractérise un liquide à une température T pour une longueur d'onde donnée.</p> <p><b>Etalonnage (variable selon les réfractomètres)</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Mettre en route la circulation d'eau</li><li>• Nettoyer le prisme à l'aide d'un coton imbibé d'éthanol.</li><li>• Placer une goutte de <b>bromonaphtalène</b> sur le prisme inférieur et y déposer une <b>lame étalon (ne pas refermer le prisme mobile !)</b>.</li><li>• Allumer la lampe.</li><li>• Faire apparaître dans l'un des oculaires, à l'aide d'une molette, la valeur de l'indice de réfraction de la lame étalon. Etalonner le réfractomètre (variable selon les réfractomètres) de façon à obtenir dans l'autre oculaire les deux plages claire et sombre séparées par le point de concours du réticule.</li></ul> <p><b>Mesure (variable selon les réfractomètres)</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Déposer la goutte de produit à analyser.</li><li>• Amener l'interface clair-obscur au centre du réticule.</li><li>• Lire la valeur de l'indice dans l'oculaire.</li><li>• Cette valeur doit être corrigée selon la température : <math display="block">n_D^{20} = n_D^t + (t-20^\circ\text{C}).4,5.10^{-4}.</math></li><li>• Nettoyer à l'éthanol.</li></ul>	
<p><b>Remarques</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Il est parfois nécessaire de trouver la bonne inclinaison de la lampe pour observer correctement l'interface clair-obscur.</li></ul>	

<b>Fiche 25 : Spectroscopie infrarouge</b>	Version du 05/03/2007
<p>L'analyse dépend de l'appareil. Selon qu'il soit à <b>balayage</b> ou à <b>transformée de Fourier</b> le temps d'acquisition est plus ou moins long. A balayage, l'acquisition se fait en une opération, de l'ordre de la minute. A transformée de Fourier, l'acquisition est renouvelée 8 ou 16 fois, chacune durant de l'ordre de la seconde.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Analyse de liquides.</b> Le liquide, <b>exempt d'eau</b>, est placé entre deux pastilles de NaCl ou de KBr. Les pastilles seront nettoyées avec un solvant exempt d'eau (souvent du dichlorométhane).</li><li>• <b>Analyse de solides.</b><ul style="list-style-type: none"><li>○ <b>Préparation d'une pastille.</b> Une pastille est réalisée en mettant sous presse la poudre obtenue après avoir mélangé le solide à analyser et un sel (KBr, NaCl) sec préalablement broyés dans un mortier.</li><li>○ <b>Utilisation du Nujol.</b> Le solide peut aussi être dissous dans du Nujol et être analysé comme un liquide.</li><li>○ <b>Cellule ATR</b> (Réflexion Totale Atténuée). Le solide peut également être directement analysé sous un pointeau sur une cellule ATR.</li></ul></li><li>• L'analyse du spectre obtenu met en évidence les bandes d'élongation et de déformation des molécules présentes dans l'échantillon. Elle sert à montrer la présence du produit synthétisé mais met aussi en évidence les traces de réactifs de produits parasites formés.</li></ul>	
<b>Remarques</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Les pastilles de KBr ou de NaCl doivent être stockées dans une étuve à 50 °C.</li><li>• Les liquides à analyser sur pastille ne doivent pas présenter de traces d'eau : ni trouble, ni opalescence, ni « yeux » en surface ou au fond. Un traitement avec un desséchant (sulfate de magnésium) est obligatoire.</li><li>• L'utilisation d'une cellule ATR implique une correction du signal spécifique.</li><li>• Sur cellule ATR, on peut aussi analyser directement un liquide, sans le mettre entre deux pastilles de KBr</li></ul>	