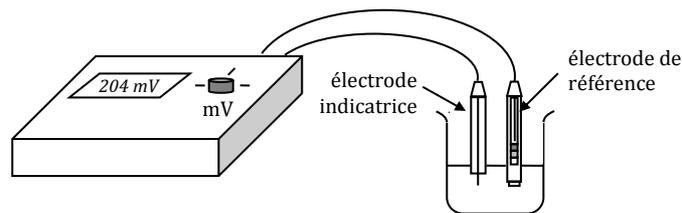




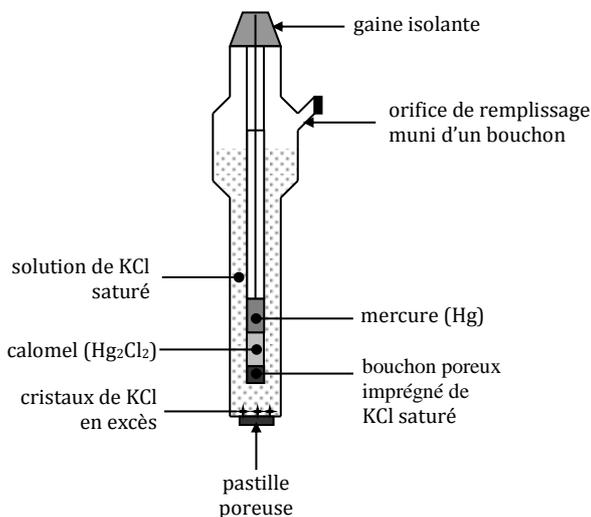
Techniques expérimentales utilisées au laboratoire de chimie

1. Techniques analytiques

1. Potentiométrie

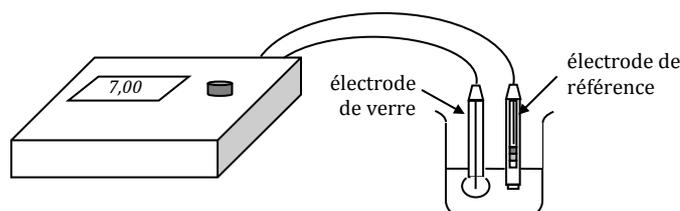


- On utilise un millivoltmètre de grande résistance interne ($\approx 10^{12} \Omega$), qui mesure la différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution à analyser (appelé analyte) :
 - une électrode indicatrice. Dans le cas de dosage d'oxydoréduction, il s'agit généralement d'une électrode en platine, métal inerte vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction.
 - une électrode de référence. On utilise le plus fréquemment une **électrode au calomel saturé** (ECS), représentée ci-dessous.



- Lorsque les ions chlorures sont gênants vis-à-vis de la réaction étudiée, on utilise une allonge munie d'une pastille poreuse pour éviter le contact direct entre l'analyte et la solution interne de l'ECS.
- Le calibre du millivoltmètre est choisi en fonction de la valeur maximale de la tension au cours de l'expérience.
- Précision : mesure au mV près

2. pHmétrie



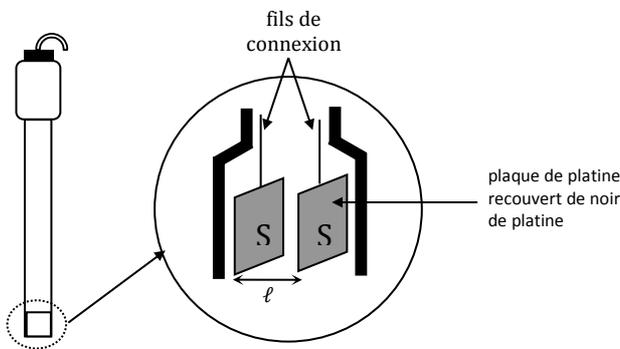
Lorsque les solutions sont diluées ($C_i < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), $\lambda_{i,\text{eq}}$ tend vers une valeur limite, notée $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ appelée conductivité ionique molaire équivalente limite. Les valeurs des $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ des différents ions sont répertoriées dans les tables, pour $T = 298 \text{ K}$.

Cations	$\lambda_{\text{eq}}^0 \text{ (mS.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$	Anions	$\lambda_{\text{eq}}^0 \text{ (mS.m}^2.\text{mol}^{-1}\text{)}$
H_3O^+	35,0	HO^-	19,91
Na^+	5,01	Cl^-	7,64
K^+	7,35	I^-	7,68
NH_4^+	7,34	NO_3^-	7,15
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	5,95	CH_3COO^-	4,09
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	5,30	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	8,00

Les conductivités ioniques molaires équivalentes des ions H_3O^+ et HO^- sont particulièrement élevées par rapport à celles des autres ions.

b) Dispositif expérimental

La cellule de mesure, qui ne doit pas être confondue avec une électrode, est constituée par deux plaques parallèles de platine recouvert de noir de platine (platine très finement divisé qui évite l'accumulation de gaz sur les plaques). Ces plaques de surface S , sont maintenues à une distance ℓ constante (environ 1 cm) par un entourage rigide. Elles délimitent un volume V de la solution à étudier.

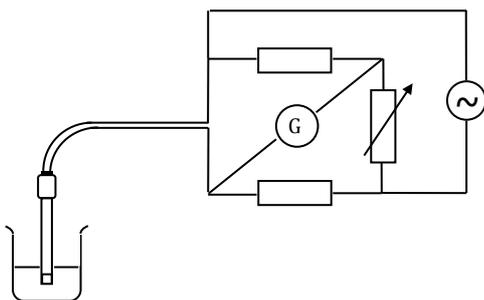


La cellule de mesure est caractérisée par une constante géométrique, appelée **constante de cellule**, qui ne dépend que des dimensions de la cavité :

$$K_{\text{cell}} = \frac{\ell}{S} \text{ en m}^{-1}$$

La constante de cellule doit être déterminée avant chaque utilisation du conductimètre, en mesurant la conductance d'une solution étalon tamponnée de KCl, de conductivité connue à la température d'utilisation.

La cellule de mesure est introduite dans une branche d'un pont de Wheatstone alimenté par une tension alternative (fréquence comprise entre 10^2 et 10^5 Hz), ce qui permet d'éviter la polarisation des électrodes et ainsi de ne pas perturber les mesures par des réactions d'électrolyses.



Le conductimètre se comporte alors comme un ohmètre et mesure la conductance G de la colonne d'électrolyte comprise entre les deux plaques de la cellule de mesure :

$$G = \frac{\sigma C}{\ell} = \frac{\sigma}{K_{\text{cell}}}$$

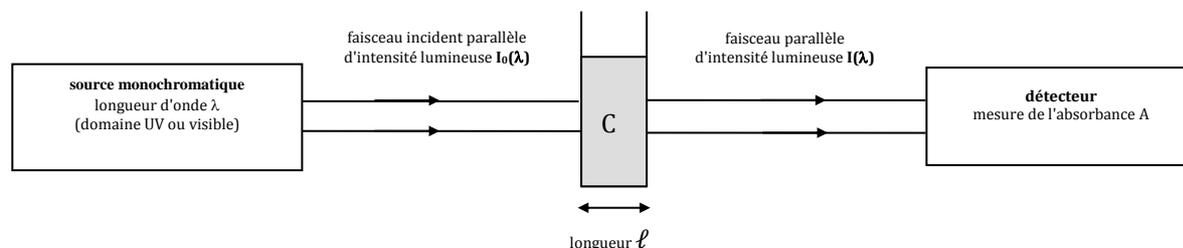
- Les mesures de conductance sont très sensibles à la température. Il est donc nécessaire que la cellule et le récipient contenant la solution soit en équilibre thermique (utilisation d'un bain thermostaté).
- La cellule se détériore facilement au niveau de la couche de noir de platine déposée sur la surface des électrodes, soit par déshydratation, soit par adsorption de produits provenant des solutions. La surface des électrodes ne doit jamais être mise en contact avec des objets solides. De plus, il est indispensable que les cellules soient conservées dans de l'eau distillée pour éviter leur dessèchement. Avant toute mesure, il est nécessaire de rincer la cellule avec de l'eau distillée ou déminéralisée.
- Il est conseillé d'arrêter l'agitation lors de la lecture de la mesure, afin d'éviter la présence de bulles d'air qui fausseraient les mesures (conductivité trop faible et non reproductible).

4. Spectrophotométrie U.V. – visible

a) Principe

La spectrophotométrie U.V.-visible est une méthode d'étude basée sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique (lumière) et la matière. Elle est utilisée pour l'étude de substances colorées, qui absorbent dans le domaine visible du spectre électromagnétique ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$), ou pour l'étude de substances absorbant dans le domaine du proche ultra-violet ($250 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$).

Une cuve de longueur ℓ contenant une solution de la substance absorbante à la concentration C est placée perpendiculairement à un faisceau parallèle de lumière monochromatique de longueur d'onde λ . Lorsque le faisceau lumineux traverse la solution, il est en partie absorbé. L'intensité lumineuse $I_0(\lambda)$ du faisceau à l'entrée de la cuve est donc différente de l'intensité lumineuse $I(\lambda)$ en sortie de la cuve.



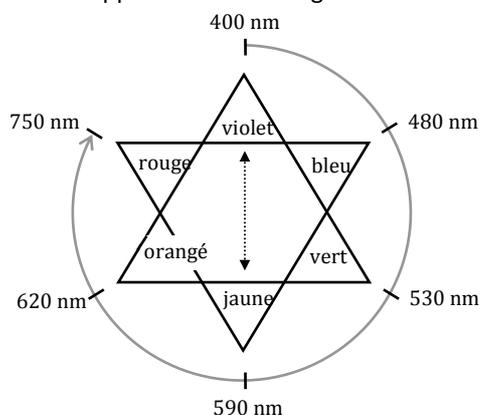
L'absorption modifie l'intensité du faisceau lumineux, mais pas sa longueur d'onde.

L'absorption de la lumière par la solution est caractérisée par l'**absorbance A** (aussi appelée densité optique), grandeur sans dimension définie par :

$$A(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

Le détecteur du spectrophotomètre donne directement accès à cette grandeur.

Les radiations absorbées par une solution colorée correspondent généralement à la couleur complémentaire de celle de la solution, déterminable approximativement grâce à l'étoile des couleurs complémentaires ou **rosace de Newton**.



Deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées sur l'étoile des couleurs.

Par exemple, le jaune est la couleur complémentaire du violet : une solution absorbant uniquement vers 590 nm apparaîtra donc violette.

b) Loi de Beer-Lambert

La loi dite de Beer-Lambert exprime qu'à une température donnée, l'absorbance $A(\lambda)$ d'une **solution peu concentrée** est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration C de la substance. Le coefficient de proportionnalité, noté $\varepsilon(\lambda)$, est appelé coefficient d'absorption molaire. Il est fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée, de la nature de la substance, de la température et du solvant.

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \ell C$$

Les chimistes expriment **usuellement** la longueur de cuve en cm et la concentration en mol.L^{-1} : l'absorbance étant sans dimension, **le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ est donné en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.**

Dans le cas d'une solution diluée contenant plusieurs substances absorbantes i , de concentrations respectives C_i , et de coefficients d'absorption molaire $\varepsilon_i(\lambda)$, l'expérience montre que l'absorbance totale est la somme des absorbances $A_i(\lambda)$ de chaque substance :

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \ell C_i$$

c) Réalisation du zéro d'un spectrophotomètre

Afin de s'affranchir des contributions du solvant et de la cuve il est nécessaire de réaliser le « zéro » du spectrophotomètre, et ce pour chaque longueur d'onde. La manière dont est effectué le zéro dépend du type d'appareil utilisé :

- si l'on dispose d'un **spectrophotomètre mono-faisceau**, le zéro est réalisé avant chaque mesure en utilisant une cuve témoin remplie de solvant.
- si l'on dispose d'un **spectrophotomètre bi-faisceaux**, le zéro est réalisé avec deux cuves témoins identiques contenant le solvant. Par suite, la mesure d'absorbance résulte de la différence d'absorption entre deux cuves : une cuve témoin et une cuve contenant la solution à analyser.

5. Polarimétrie

a) Principe – Loi de Biot

Les molécules chirales sont caractérisées par une propriété physique : l'activité optique. Quand une lumière polarisée rectilignement traverse une substance chirale, le plan de polarisation du champ \vec{E} est dévié d'un **angle α** appelé **pouvoir rotatoire de la solution**. Par convention, cet angle est compté positivement s'il tourne dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur regardant arriver le faisceau lumineux émergent. Avec cette convention, une substance peut être :

- **Dextrogyre** : la substance fait tourner le plan de polarisation dans le sens horaire ($\alpha > 0$).
- **Lévogyre** : la substance fait tourner le plan de polarisation dans le sens trigonométrique ($\alpha < 0$).

En solution, le pouvoir rotatoire α dépend des conditions expérimentales : concentration et nature de la substance, longueur de la cuve, longueur d'onde de la lumière utilisée, température, solvant. Néanmoins, de nombreuses substances suivent la **loi de Biot** :

$$\text{Loi de Biot : } \alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \ell C$$

α : pouvoir rotatoire de la solution en degrés.

ℓ : longueur de la cuve polarimétrique en dm.

C : concentration massique de la substance active en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

$[\alpha]_{\lambda}^T$: pouvoir rotatoire spécifique de la substance active, à la température T et pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ exprimé en $^{\circ}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$

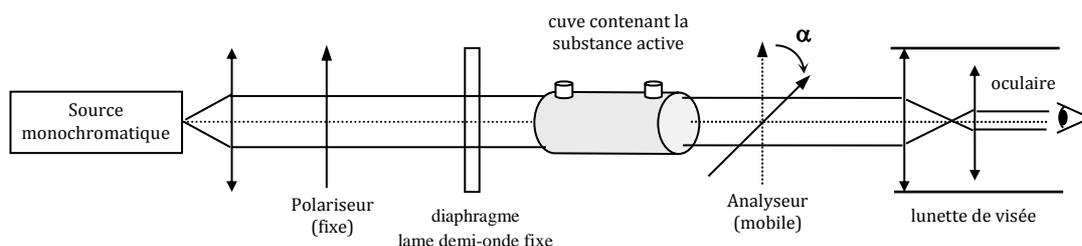
Le **pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]_{\lambda}^T$ d'une molécule optiquement active constitue une constante physique caractéristique. Il existe des valeurs tabulées pour des mesures effectuées à la température de 20 °C ou 25 °C, en utilisant la raie D émise par une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$).

Dans le cas où il y a plusieurs substances optiquement actives dissoutes dans le même solvant, il y a généralement **additivité des pouvoirs rotatoires** et la déviation observée s'écrit :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i] \ell C_i$$

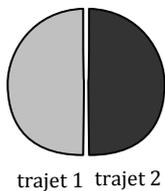
b) Polarimètre de Laurent

L'appareil utilisé pour observer la déviation du plan de polarisation du champ \vec{E} est appelé un **polarimètre**. On utilise fréquemment le polarimètre de Laurent, dont le principe est représenté ci-dessous :



La lumière produite par une source monochromatique (radiation jaune d'une lampe à vapeur de sodium, $\lambda = 589,3 \text{ nm}$) est transformée en lumière polarisée rectilignement grâce à un polariseur. Elle traverse ensuite un diaphragme circulaire dont la moitié est recouverte d'une lame demi-onde fixe : seule la moitié du faisceau incident est interceptée par la lame demi-onde. L'ensemble du faisceau émergent du diaphragme traverse alors la cuve de longueur ℓ contenant la substance active : le plan de polarisation du champ \vec{E} est dévié d'un angle α . En sortie de la cuve est placé un analyseur mobile, suivi d'une lunette de visée permettant à l'observateur de mettre au point sur le bord de la lame demi-onde.

Dans l'oculaire, on observe deux demi-plages circulaires, d'intensités différentes dans le cas le plus général. Elles correspondent pour l'une à la lumière ayant traversé le polariseur, la solution et l'analyseur (trajet 1) ; pour l'autre à la lumière ayant traversé le polariseur, la lame demi-onde, la solution et l'analyseur (trajet 2) :

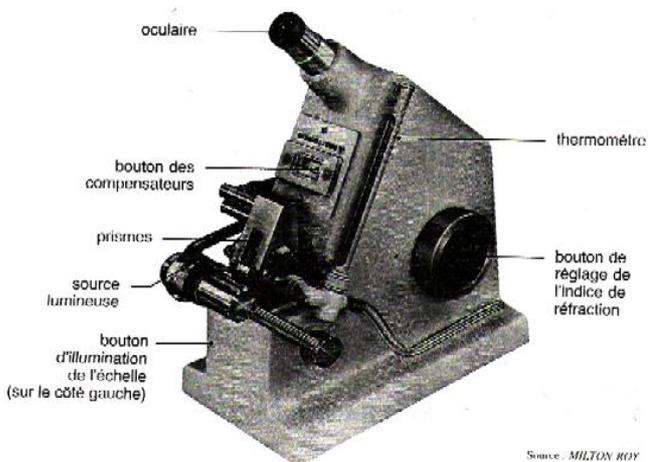


Le réglage du polarimètre s'effectue d'abord avec une cuve vide ou contenant le solvant (réglage du zéro) : en modifiant la position de l'analyseur, l'observateur réalise l'équi-pénombre (deux demi-plages sombres de même intensité). Il introduit ensuite la cuve de la solution à analyser, en veillant à ce qu'il n'y ait aucune particule en suspension, ni aucune bulle d'air. Si la solution est optiquement active, l'éclaircissement des deux demi-plages redevient différent : l'observateur doit alors tourner l'analyseur d'un angle α égal au pouvoir rotatoire, pour retrouver l'équi-pénombre.

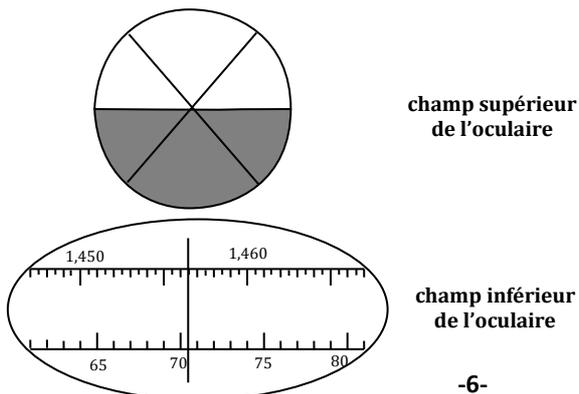
6. Réfractométrie

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

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



Le liquide est retenu entre deux prismes. Sur le prisme supérieur, un faisceau de lumière blanche est envoyé en incidence rase. Une série de prismes compensateurs permet par la suite de donner une mesure équivalente à celle par rapport à la raie D du sodium. La mesure est effectuée par l'observateur au niveau de l'oculaire : il doit mettre au point une ligne limite entre une zone claire (rayon réfracté) et une zone sombre (rayon réfléchi) sur le centre du réticule situé dans le champ supérieur de l'oculaire.



Dans le champ inférieur de l'oculaire, deux échelles sont visibles :

- L'échelle supérieure, graduée de 1,300 à 1,700, indique la valeur de l'indice de réfraction. La précision est de 0,002 ou 0,002 suivant le type d'appareil utilisé.
- L'échelle inférieure, graduée de 0 à 85 donne, en pourcentage, la teneur en matières sèches des jus sucrés (la réfractométrie est un moyen de contrôle de routine dans l'industrie sucrière).

• Mise en oeuvre :

- Déposer quelques gouttes d'échantillon entre les deux faces des prismes. Pour obtenir une bonne mesure, il est important que toute la surface des prismes soit recouverte par le liquide.
- Regarder dans l'oculaire et tourner le bouton de réglage de l'indice de réfraction pour amener les zones sombres et éclairées au centre du réticule.
- Si nécessaire, ajuster les prismes compensateurs pour obtenir une ligne nette entre les deux zones.
- Noter la valeur de l'indice de réfraction d'après le point de rencontre du trait vertical avec l'échelle supérieure.

La surface des prismes est fragile et il est facile de les rayer. Il faut donc éviter de toucher le prisme au moment du dépôt de l'échantillon. Après la mesure, nettoyer les prismes avec du coton hydrophile imbibé d'alcool ou d'éther de pétrole suivant la nature de l'échantillon.

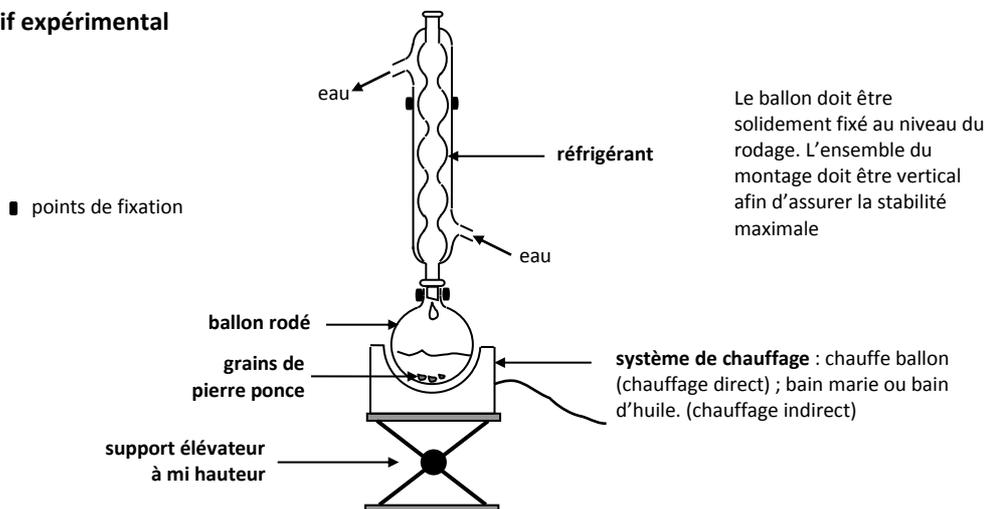
2. Techniques de synthèse organique et de purification

1. Montage à reflux

Le reflux est l'une des opérations les plus courantes en chimie organique. Il permet la réalisation d'une réaction à température constante (la température de reflux), voisine de la température d'ébullition du solvant, tout en conservant un volume liquide sensiblement identique.

Le reflux correspond à l'état d'équilibre thermique obtenu lorsque le mélange réactionnel est à l'ébullition et que les vapeurs dégagées se condensent sur les parois froides du réfrigérant. Le corps qui s'évapore est le plus volatil du mélange, généralement le solvant pur. Il est recondensé sur les parois du réfrigérant et retombe dans le ballon de chauffe : il est ainsi constamment recyclé.

• Dispositif expérimental



- Le rodage situé au sommet du réfrigérant ne doit évidemment pas être bouché. Dans certains cas, on peut y adapter une garde contenant un agent desséchant (chlorure de calcium par exemple) afin d'éviter que la vapeur d'eau atmosphérique ne se mélange aux vapeurs de solvant.
- Le niveau relatif entre la surface supérieure du milieu réactionnel et celle du chauffe ballon ou du bain doit être sensiblement la même. En aucun cas le niveau du chauffage ne doit dépasser celui du mélange, car cela risque de provoquer une dégradation des réactifs et produits, chauffés à sec. Le **ballon ne doit jamais contenir plus de la moitié de son volume en solvant**. On y ajoute presque toujours **quelques morceaux de pierre ponce avant le début du chauffage**. Ces particules solides régulent l'ébullition en favorisant la formation de bulles gazeuses au sein du liquide. Elles empêchent ainsi les phénomènes de retard à l'ébullition, sources de reflux heurtés et violents.
- Dans le cas de systèmes hétérogènes, il sera nécessaire d'agiter vigoureusement le mélange réactionnel. On utilisera alors un agitateur chauffant surmonté d'un bain d'eau ou d'huile. Dans tous les cas, le système de chauffage choisi doit être

adapté au ballon afin d'assurer un chauffage homogène. Le chauffage doit être assez fort au début, pour amorcer l'ébullition, puis il est réglé de manière à maintenir le reflux souhaité (Attention ! les vapeurs de solvants ne doivent jamais dépasser le milieu du réfrigérant !).

- Le **support élévateur**, placé au moins à mi-hauteur, est **indispensable** car il permet d'enlever rapidement le chauffage à tout moment, sans avoir à déplacer l'ensemble du montage chaud.

2. Extraction liquide-liquide

L'opération d'extraction consiste à transférer, de façon aussi sélective que possible, une espèce chimique d'une phase à une autre.

L'extraction liquide-liquide est l'une des opérations les plus fréquemment réalisées au laboratoire de chimie organique. Elle permet d'effectuer l'extraction d'un composé d'une phase aqueuse vers une phase organique à l'aide d'un solvant non miscible à l'eau, ou encore le lavage d'une solution organique par une phase aqueuse, afin de la débarrasser de ses impuretés les plus hydrosolubles.

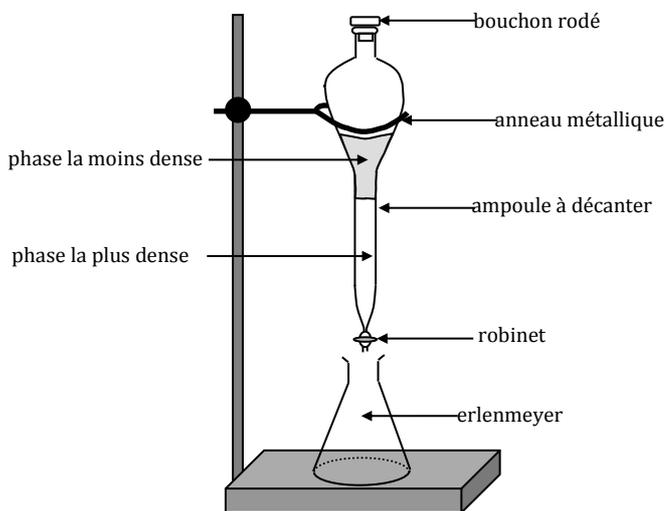
a) Principe

L'extraction liquide-liquide repose sur l'utilisation de la **différence de solubilité d'un composé donné dans deux solvants non miscibles** : l'efficacité de l'extraction sera d'autant plus élevée que la substance est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant de la solution d'origine. On peut également montrer qu'**une succession d'extractions à l'aide de petits volumes est plus efficace** qu'une extraction opérée avec un seul et grand volume de solvant. C'est d'ailleurs ce que l'on fait en pratique : toute extraction est réalisée au moins deux fois.

Le partage d'un soluté entre une phase organique et une phase aqueuse peut être modifié en faveur de la phase organique par addition de sels inorganiques en phase aqueuse (NaCl, NaNO₃) : c'est le principe de **relargage**. L'ajout massif de sels en phase aqueuse entraîne une mobilisation des molécules d'eau et une structuration de la phase aqueuse. La phase organique est alors considérablement appauvrie en eau : la solubilité des molécules à extraire est alors augmentée en phase organique.

Très souvent, les réactions de synthèse organique font intervenir des acides, des bases ou des sels métalliques comme réactifs. Avant l'extraction de la phase organique proprement dite, il est nécessaire de se débarrasser de l'excès de ces réactifs. Pour cela, on procède au **lavage** de la phase organique : pour se débarrasser d'un acide (respectivement d'une base), on ajoute une base (respectivement un acide) ; pour éliminer un ion métallique, on ajoute un agent complexant.

b) Réalisation pratique



À l'aide d'un entonnoir, la solution à extraire et le solvant sont versés successivement dans l'ampoule à décanter, fixée au support à l'aide d'un anneau métallique. L'ampoule est ensuite bouchée, retirée de son support, puis maintenue en position renversée, le robinet dirigé vers une zone inoccupée de la pièce. On réalise alors un premier dégazage en ouvrant le robinet : cette opération permet de refouler les gaz qui auraient pu se dégager lors du mélange des deux phases. Puis, le robinet est refermé et l'ampoule est vigoureusement agitée pendant une vingtaine de secondes. L'agitation entraîne un léger échauffement des deux solvants qui se traduit par une vaporisation partielle du solvant le plus volatil et donc par une surpression à l'intérieur de l'ampoule : il est donc nécessaire de dégazer régulièrement en ouvrant le robinet.

Les opérations agitation-dégazage sont répétées jusqu'à ce que plus aucune surpression ne se manifeste lors de l'ouverture du robinet. L'ampoule est alors reposée sur son support et le bouchon ôté. On laisse la décantation s'effectuer, puis on sépare les deux phases en vue de l'extraction suivante.

- **L'ampoule à décanter ne doit jamais être remplie au-delà des 2/3 de son volume**, afin d'assurer une bonne agitation et éviter des surpressions trop importantes. Le volume de la phase d'extraction est environ 5 fois inférieur à celui de la solution à extraire.
- Il est prudent de toujours placer un erlenmeyer sous l'ampoule entre les opérations de récupération des différentes phases, au cas où le robinet se mettrait à fuir (ou que l'on aurait oublié de bien le fermer !).
- Pour distinguer la phase organique de la phase aqueuse, on peut verser quelques gouttes d'eau distillée à l'aide d'une pissette et suivre le trajet de ces gouttes.

3. Filtration

La filtration permet la séparation des phases solides et liquide d'un mélange hétérogène, le filtre poreux retenant les particules solides et laissant passer le liquide, qui est alors appelé filtrat.

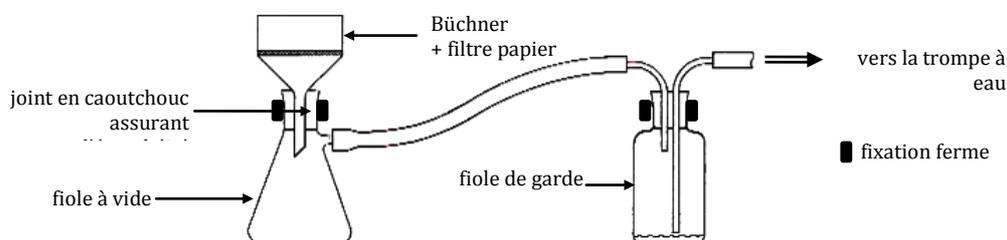
a) Filtration par gravité

La filtration par gravité utilise un papier filtre, conique ou plissé, placé sur un entonnoir de taille adéquate, généralement en verre, maintenu par un anneau métallique. Le liquide est récupéré dans un erlenmeyer placé sous l'entonnoir. Ce mode de filtration convient parfaitement à la filtration à chaud, qui est parfois nécessaire lors d'une recristallisation. Dans ce cas, l'entonnoir utilisé doit alors être préalablement chauffé à l'étuve, ou bien maintenu chaud par un chauffe entonnoir électrique.

Avant la filtration, le papier filtre doit être « amorcé », c'est-à-dire humecté avec quelques gouttes de solvant pur afin de faire gonfler le papier pour qu'il atteigne sa porosité nominale. Le mélange hétérogène doit être versé par petites portions dans le fond du filtre. Quand tout le filtrat a été récupéré, le solide (si c'est le produit recherché) doit être rincé avec le solvant pur et froid, puis séché.

b) Filtration par aspiration

Ce mode de filtration utilise la dépression créée par une trompe à vide (effet Venturi) sous le filtre, pour accélérer la séparation de la phase liquide.



Pour ce type de filtration, deux types de dispositifs filtrants sont utilisés :

- **Filtre Büchner** : il s'agit d'un entonnoir cylindrique en porcelaine présentant un tamis à trous relativement gros, recouvert d'un filtre circulaire en papier. L'élément filtrant est le papier filtre, l'entonnoir servant seulement de relais entre le filtre et la trompe à vide. Avant de commencer la filtration, il faut humecter la totalité du papier filtre avec un peu de solvant.
- **Filtre en verre fritté** : il s'agit d'un entonnoir cylindrique en verre contenant une partie filtrante sous forme d'un disque en verre fritté de porosité fixée. Ce filtre a l'avantage d'éviter l'emploi du papier, qui peut polluer le solide récupéré par filtration. De plus, le verre fritté est totalement inerte chimiquement et peut donc être utilisé dans des domaines de pH extrêmes où le papier ne résiste pas.

Après avoir amorcé la trompe à vide, le liquide est versé lentement sur le filtre, en commençant par le liquide surnageant. Quand le mélange a été totalement versé, le vide est maintenu quelques minutes pour éliminer tout le liquide. Puis, le vide est « cassé » pour ramener le montage à la pression atmosphérique. L'utilisation d'une fiole de garde permet d'éviter un retour d'eau dans la fiole à vide. **En l'absence de fiole de garde, on casse le vide en détachant le tuyau de la fiole à vide avant de fermer le robinet d'eau.**

4. Séchage

Le séchage est une étape importante en chimie organique, car il permet d'éliminer toutes traces d'eau. En effet, l'eau, bien que peu miscible à la majorité des solvants organiques, est toujours présente en petite quantité et peut s'avérer gênante lors de certaines réactions (utilisation d'organométalliques par exemple), lors de purifications (recristallisation) ou lors de caractérisations (spectre d'absorption IR, mesure d'un point de fusion, RMN). Aussi, l'étape de séchage est-elle systématique dans la grande majorité des modes opératoires, que ce soit pour la purification des réactifs ou du solvant avant la réaction que pour le séchage d'une solution organique après une extraction liquide-liquide ou le séchage d'un solide après recristallisation.

a) Séchage des liquides

Pour sécher une phase organique, on utilise principalement des **sels inorganiques anhydres**, tels que le sulfate de magnésium (MgSO_4) ou le sulfate de sodium ou de calcium (Na_2SO_4 , CaSO_4), qui forment avec l'eau des hydrates stables. Par exemple, pour le sulfate de magnésium :



Les réactions d'hydratation sont souvent endothermiques, et les sels inorganiques et leurs hydrates sont généralement inertes vis-à-vis des espèces en solution. On peut ainsi effectuer le séchage sans risque de dégradation thermique ou chimique des molécules organiques.

Dans un erlenmeyer contenant la phase organique à sécher, on ajoute progressivement le sel inorganique anhydre dans la solution, tout en agitant : tant qu'il y a de l'eau, l'agent desséchant prend en masse. Le séchage est effectif lorsque l'agent desséchant ajouté reste en suspension. Il suffit ensuite de filtrer la suspension (sur papier filtre plissé en général) pour récupérer la phase organique exempte d'eau.

b) Séchage des solides

Après cristallisation ou recristallisation, des molécules de solvants ou d'eau peuvent être piégées dans les cristaux. Pour les éliminer, il existe plusieurs possibilités :

- Séchage du composé à l'air libre. Le solide est placé dans une boîte de Pétri recouverte d'un papier filtre, dans un endroit bien ventilé ;
- Séchage du composé à l'étuve, à condition que la température de fusion des cristaux soit bien inférieure à celle de l'étuve. L'inconvénient de cette méthode est que les vapeurs de solvant se dégagent directement dans l'étuve ;
- Séchage sous le vide de la trompe à eau, après avoir essoré le produit sur filtre Büchner ou sur verre fritté. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est longue ;
- Séchage sous vide dans un dessiccateur contenant un agent desséchant.

5. Distillation

La distillation constitue la principale méthode de **séparation des constituants d'un mélange liquide** ; elle est basée sur les différences entre leurs températures respectives. Outre la purification des composés liquides, la distillation est également utilisée pour isoler un produit en cours de formation, déplacer un équilibre ou éliminer un solvant. Il existe différentes techniques de distillation : distillation simple, distillation fractionnée, hydrodistillation, entraînement à la vapeur... Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques sera gouverné par les propriétés physico-chimiques des composés mis en présence (miscibilité ou non, températures d'ébullition, stabilité thermique).

Le principe de la distillation (pour un mélange binaire) a été détaillé dans le cours sur les mélanges binaires.

a) Distillation simple : évaporateur rotatif

La distillation simple, c'est-à-dire la liquéfaction dans un récipient séparé de la vapeur directement émise par un mélange liquide à ébullition n'est que très peu utilisée en laboratoire car elle ne permet pas une séparation efficace. Seul l'évaporateur rotatif, qui permet d'éliminer rapidement les solvants d'une solution, met en œuvre le principe de la distillation simple.



L'évaporateur rotatif est utilisé pour réaliser rapidement la concentration d'un produit par élimination du solvant. Il est utilisé sous une pression réduite modérée (10 à 100 mm de Hg), généralement produite à l'aide d'un appareil peu sensible aux vapeurs de solvant, tel que la trompe à eau.

Après avoir mis l'appareil sous pression réduite, le ballon d'évaporation est mis en rotation continue, puis chauffé à la température appropriée par une immersion plus ou moins grande dans un bain thermostaté. Le film de liquide qui se forme sur la paroi interne du ballon est évaporé, puis renouvelé au cours de la rotation.

Comparé à un appareil de distillation simple classique, l'évaporateur rotatif présente les avantages suivants :

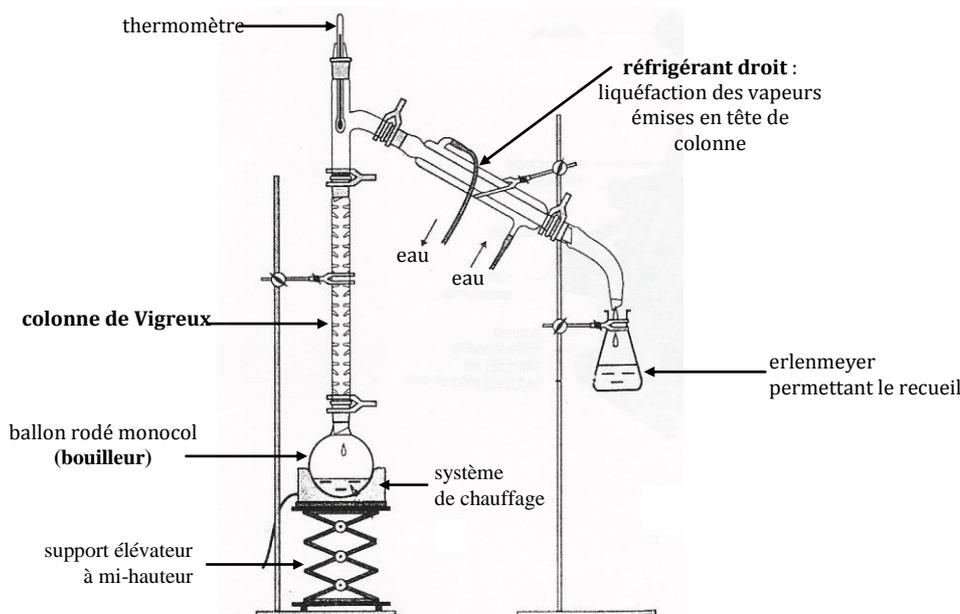
- Commodité de mise en service ;
- Distillation rapide ;
- Possibilité de distiller de grandes quantités ;
- Pas de surchauffe du résidu ;
- Possibilité d'évaporer « à sec ».

b) Distillation fractionnée

La distillation fractionnée se distingue de la distillation simple par l'établissement d'une succession d'équilibres liquide-vapeur élémentaires au sein d'une seule et même colonne placée au dessus du mélange liquide à ébullition. Au fur et à mesure de sa progression dans la colonne, la vapeur s'enrichit en composé le plus volatil, tandis que le liquide demeurant dans le bouilleur s'enrichit en composé le moins volatil.

Le pouvoir séparateur dépend de la colonne utilisée et des conditions expérimentales : plus la colonne à distiller est haute, plus l'écart entre les valeurs extrêmes de température atteintes dans la colonne est grand, ce qui assure une meilleure séparation. La colonne à distiller usuellement utilisée dans nos laboratoires de TP est une colonne de type Vigreux. Elle est constituée d'un tube de verre hérissé de pointes. Elle permet la séparation à 99 % de composés dont les températures d'ébullition diffèrent d'au moins 25 °C.

Sous pression atmosphérique, le montage est le suivant :



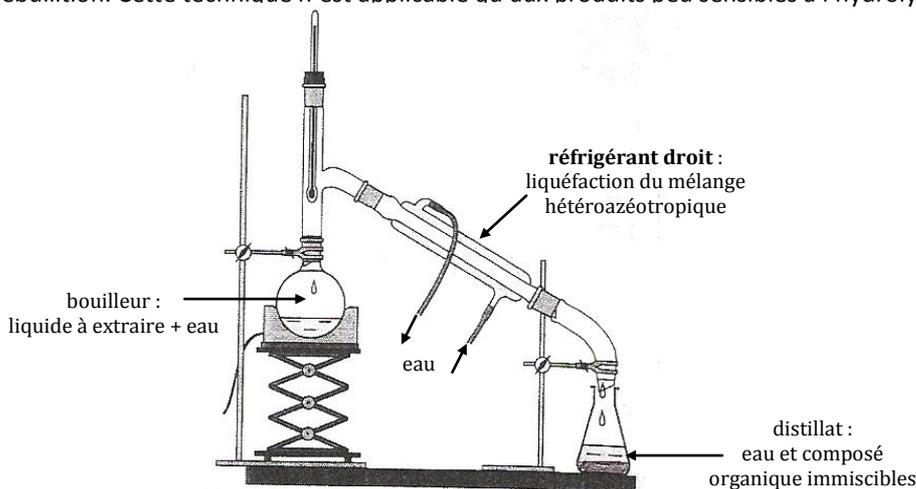
- La colonne doit être maintenue verticale.
- Le support élévateur est indispensable, car la distillation doit pouvoir être stoppée à tout moment et très rapidement.
- Le ballon ne doit pas être rempli au-delà de la moitié de son volume. Il ne sera cependant pas choisi trop grand car l'augmentation du volume du montage limite le rendement de la distillation.
- De la pierre ponce est placée dans le ballon avant la distillation, de façon à réguler l'ébullition.
- Le thermomètre est généralement fixé en tête de colonne par l'intermédiaire d'un logement en verre dans lequel on a placé quelques gouttes de glycérine, pour assurer le contact thermique. **La température en haut de colonne reste constante tant que la vapeur qui se condense dans le réfrigérant est pure.**

Le problème majeur de la purification des liquides par distillation à pression atmosphérique réside dans la longue exposition des produits à hautes températures. La distillation sous pression réduite permet de diminuer les risques de dégradation : en diminuant la pression travail, on diminue également la température d'ébullition des différents composés.

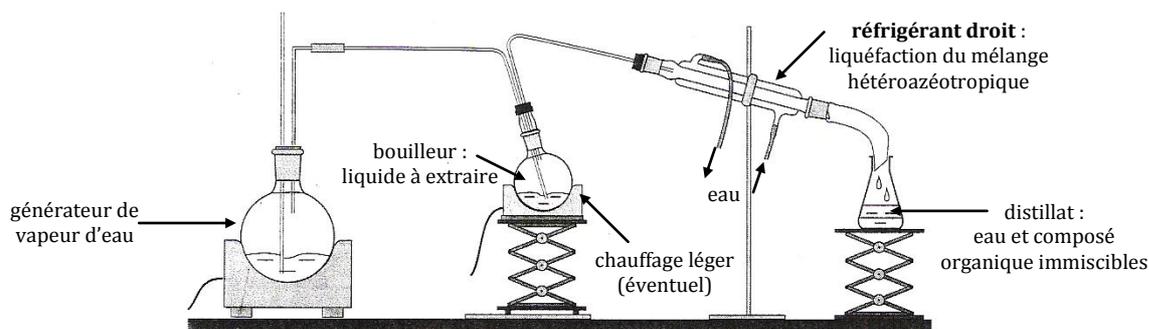
c) Hydrodistillation et entraînement à la vapeur

L'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur sont des méthodes de distillation de composés non miscibles (cf. cours sur les mélanges binaires). Ces techniques sont basées sur la formation d'un hétéroazéotrope, qui rend le mélange plus volatil que les deux corps purs, quel que soit sa composition. Par distillation simple, on recueille le mélange hétéroazéotrope, qui démixe après la liquéfaction (inutile d'utiliser une distillation fractionnée puisque la vapeur émise a nécessairement la composition de l'hétéroazéotrope). Cette méthode est principalement utilisée avec l'eau comme solvant d'entraînement, notamment dans la chimie des parfums et des arômes naturels.

- Dans le cas de l'**hydrodistillation**, l'eau est directement ajoutée sous forme liquide au mélange à purifier et l'ensemble est porté à ébullition. Cette technique n'est applicable qu'aux produits peu sensibles à l'hydrolyse.



- Dans le cas de l'**entraînement à la vapeur**, l'eau est vaporisée dans un récipient annexe et envoyée sous forme de vapeur à l'aide d'un tube fin dans le mélange liquide à purifier. Ainsi, le contact entre l'eau à ébullition et les produits est très bref. La vapeur d'eau introduite dans le bouilleur chauffe la substance organique à extraire et l'entraîne avec elle jusqu'au réfrigérant, qui liquéfie le mélange hétéroazéotrope ainsi formé. Une simple extraction permet ensuite de récupérer le produit organique recherché.



6. Recristallisation

a) Principe

La recristallisation est une technique de purification des solides, qui repose sur la différence de solubilité entre le composé à purifier et les impuretés présentes dans le solvant de recristallisation. Dans un premier temps, on solubilise le composé solide, à chaud, dans un **minimum de solvant** (afin de se placer à la limite de solubilité du composé concerné). On effectue une filtration à chaud afin d'éliminer les impuretés insolubles ; puis on laisse refroidir la solution filtrée. L'abaissement progressif de la température va provoquer la cristallisation du composé. En revanche, les impuretés solubles, présentes a priori en petites quantités, ne cristalliseront pas car la valeur de leur produit de solubilité n'est pas atteinte.

Les impuretés sont donc séparées du produit principal en deux étapes :

- Lors de la filtration à chaud de la solution : les impuretés insolubles à chaud dans le solvant de recristallisation sont éliminées ;
- Lors du refroidissement, les impuretés, en concentrations beaucoup plus faibles que le composé à purifier, ne cristallisent pas et restent en solution. Seul le produit majoritaire atteint la saturation et précipite.

Le point crucial de la recristallisation est le choix du solvant. Il doit être inerte chimiquement vis-à-vis du produit à purifier et sa température d'ébullition doit être largement plus basse que la température de fusion du solide. Le produit désiré doit être aussi soluble que possible à la température d'ébullition du solvant, mais faiblement soluble à froid, de telle sorte que la saturation soit obtenue à température ambiante. D'autre part, les domaines de solubilité du composé à purifier et des impuretés doivent être aussi disjoints que possible. Le choix du solvant de recristallisation n'est donc pas aisé... Il s'effectue souvent à tâtons, en effectuant des expériences en tubes à essais. Souvent, on utilise un mélange de solvants miscibles : l'un est un bon solvant du composé, l'autre un mauvais solvant.

b) Réalisation de la recristallisation

Le dispositif expérimental utilisé est un montage à reflux. Le solide est placé dans le ballon rodé, tout juste recouvert par le solvant de recristallisation. Le mélange est porté au reflux. Si nécessaire, des petits volumes de solvant sont ajoutés par le haut du réfrigérant, en laissant le reflux s'établir entre chaque addition, jusqu'à obtenir une dissolution quasi-totale du solide. Attention ! un ajout excessif de solvant peut empêcher la recristallisation car on risque, à froid, de ne pas atteindre le produit de solubilité.

Après arrêt du reflux, la solution est filtrée à chaud. Le récipient qui reçoit la solution et l'entonnoir doivent être chauds, afin d'éviter une cristallisation brutale du composé au contact des parois froides. Pour recueillir le filtrat, on choisira de préférence un bécher, qui permet une récupération aisée du solide.

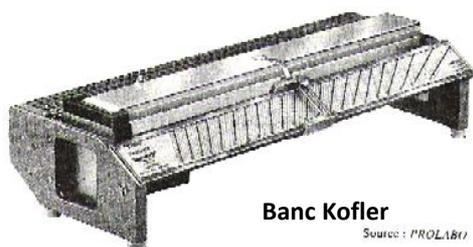
Lorsque la solution chaude a été parfaitement filtrée, elle doit refroidir lentement. En effet, un refroidissement trop rapide a généralement pour conséquence de piéger les impuretés restantes dans les cristaux formés. Si la cristallisation n'intervient pas à froid après une dizaine de minutes, on peut l'amorcer comme suit :

- Refroidissement plus poussé à l'aide d'un bain de glace ;
- Création de points de germination des cristaux organiques autour de microéclats de verre obtenus en frottant la paroi du bécher avec un bâton en verre ;
- Création de points de germination des cristaux organiques autour d'un germe cristallin composé du produit pur si on le possède.

Lorsque la cristallisation est terminée, le solide est récupéré par filtration.

c) Contrôle de la pureté du solide : mesure du point de fusion

La présence d'impuretés a pour effet, dans la plupart des cas, d'abaisser la température de fusion d'un composé. La détermination du point de fusion du solide obtenu par recristallisation permet donc de contrôler sa pureté. Pour la mesure du point de fusion du composé, on utilise en très souvent un banc Kofler, constitué d'une plaque métallique rectangulaire, soumise sur sa longueur à un gradient de température.



Banc Kofler

Source : PROLAB17

Attention ! **Le banc Kofler doit être allumé au moins 30 minutes avant la première mesure**, de manière à ce que le gradient de température soit bien établi. Avant toute mesure, il faut vérifier que le banc est bien propre. Si ce n'est pas le cas, il faut le nettoyer à l'aide d'un morceau de coton imbibé d'alcool de lavage.

Lors de la mesure de la température de fusion de cristaux, il faut dans un premier temps réaliser une détermination grossière. On dépose quelques cristaux sur la droite de la plaque chauffante (températures les plus faibles) et, à l'aide d'une spatule, on les déplace délicatement vers la gauche (températures les plus élevées) jusqu'à l'apparition de la première goutte de produit. On abaisse alors le curseur au niveau de la fusion, et on lit la valeur correspondante. Ayant repéré la zone de fusion, il faut ensuite **étalonner le banc Kofler avec un composé à températures de fusion connue**. Parmi les étalons fournis avec le banc Kofler, on choisit celui dont la température de fusion est la plus proche de celle du composé à déterminer. L'étalonnage se fait comme toute mesure en déplaçant les cristaux sur le banc jusqu'à fusion du composé. Après avoir abaissé le curseur au niveau du point de fusion, il faut régler la vis coulissante liée au curseur de façon à se placer sur la valeur de la température de fusion de l'étalon. Après cet étalonnage, on recommence la mesure du point de fusion du solide à analyser.

Très simple d'utilisation, le banc Kofler permet de mesurer des températures de fusion comprises entre 50 et 200 °C. Il permet une mesure rapide du point de fusion, mais présente une **incertitude de lecture de l'ordre de 2 °C**.

7. Chromatographie sur couche mince (CCM)

La CCM ne requiert que quelques microgrammes d'échantillon. Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet donc un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un produit organique. Elle peut également être employée pour suivre la progression d'une réaction. Elle reste avant tout une technique d'analyse qualitative et n'est que très peu utilisée pour des analyses quantitatives.

a) Principe

La chromatographie sur couche mince est une méthode physique de séparation des constituants d'un mélange, basée sur les différences d'affinité des substances à l'égard de deux phases :

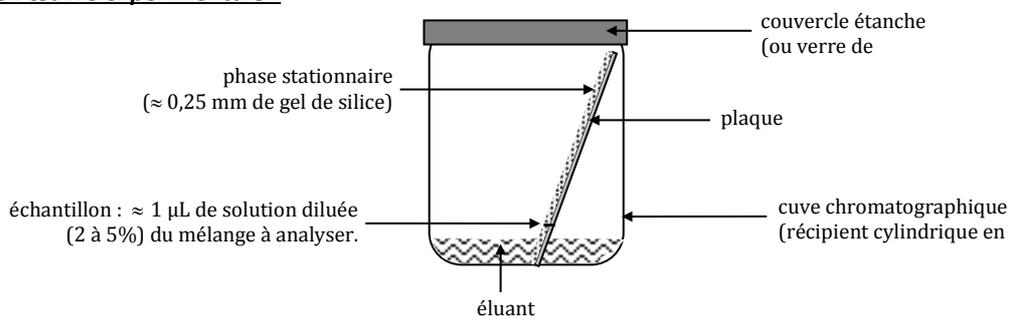
- Une **phase stationnaire** : il s'agit d'un solide à propriétés adsorbantes, tel que la silice ou l'alumine.
- Une **phase mobile** : il s'agit d'un solvant ou d'un mélange de solvants, appelé éluant.

La phase mobile progresse par capillarité le long de la phase stationnaire, fixée sur une plaque de verre, ou sur une feuille semi-rigide d'aluminium. Les substances déposées sur la phase stationnaire migrent avec l'éluant à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les interactions du composé à analyser, appelé soluté, avec l'éluant et l'adsorbant constituent le facteur principal qui détermine l'efficacité de la séparation. La vitesse avec laquelle les solutés se déplacent dépend principalement de deux forces :

- **Force d'attraction de l'adsorbant sur les solutés** : globalement, plus le soluté est polaire, plus il est retenu par la phase stationnaire. Ainsi, la silice adsorbe plus fortement un acide carboxylique qu'un éther-oxyde ou un hydrocarbure.
- **Force d'entraînement de l'éluant** : elle tend à extraire les solutés de la phase stationnaire. D'une part, les solutés ont tendance à se dissoudre dans le solvant et à migrer avec lui (ceci est fonction de la solubilité du soluté dans l'éluant) ; d'autre part, les molécules d'éluant recherchent les mêmes sites d'adsorption que les molécules de solutés et déplacent ainsi ces dernières.

b) Mise en œuvre expérimentale :



• **Dépôt de l'échantillon**

La solution à analyser, diluée dans un solvant, est déposée à l'aide d'un capillaire en un point repère situé à environ 1 cm de la partie inférieure de la plaque.

- **Il est très important que le diamètre de la tâche produite au moment du dépôt soit faible** (idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm) car ce sont généralement les dépôts les moins étalés qui permettent les meilleures séparations.
- Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préférable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application, plutôt que de déposer en une seule fois un plus grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large.
- Lorsque les tâches sont très petites, on peut placer jusqu'à 3 échantillons sur une plaque. **La distance entre chaque dépôt doit être d'au moins 0,5 cm, et un dépôt ne peut être situé à moins de 0,5 cm du bord de la plaque.** Si les tâches sont trop grosses ou trop proches, il y aura interférence entre les composants durant le développement, et la séparation sera mauvaise.
- Pour éviter une migration prématurée des substances, il est préférable, après chaque application, d'activer le séchage du dépôt à l'aide d'un séchoir.

- **Développement des plaques** (migration du solvant)

La plaque est placée en position presque verticale dans la cuve chromatographique et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité.

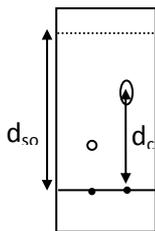
- La **cuve doit être préalablement saturée en vapeurs de solvant** afin de prévenir de l'évaporation du solvant à la surface de la plaque : pour cela, on introduit souvent à l'intérieur de la cuve un papier filtre imprégné de solvant, plaqué contre les parois. La cuve d'éluant doit restée couverte pendant tout le développement, pour que l'atmosphère reste saturée en éluant.
- Le niveau de l'éluant est ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve. Le bord inférieur de la plaque doit être immergé dans l'éluant, sans que la ligne de base ne le soit, sinon, on dissout les constituants avant même qu'ils commencent à migrer !
- Lorsque la position du front du solvant arrive à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, celle-ci est retirée de la cuve et le niveau atteint par le solvant est immédiatement marqué d'un trait fin au crayon à papier. La plaque est ensuite séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir.

- **Révélation des plaques**

Lorsque les composants de l'échantillon sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire, on doit rendre les tâches visibles par un procédé de révélation. Les procédés usuels sont :

- La fluorescence : si un indicateur fluorescent est incorporé à l'adsorbant, la plaque entière devient fluorescente lorsqu'elle est soumise à une radiation U.V., tandis que les composés y sont révélés sous forme de taches sombres.
- Les vapeurs iode : l'iode réagit avec de nombreux composés organiques en formant des complexes jaunes ou bruns.
- L'atomisation : pulvérisation d'un réactif spécifique des substances recherchées sur la plaque.

c) **Calcul du rapport frontal R_F**



Le rapport frontal est le rapport de la distance parcourue par le composé, d_c , à la distance parcourue par le front du solvant, d_{sol} :

$$R_F = \frac{d_c}{d_{sol}}$$

Pour calculer R_F , on mesure d'abord la distance d_{sol} , puis on détermine ensuite les distances d_c parcourues par chaque constituant durant le développement, en effectuant la **mesure à partir du centre géométrique de la tâche**.

Dans des conditions déterminées (solvant, nature et épaisseur de l'adsorbant, quantité d'échantillon déposé), le R_F d'une substance est une constante et constitue une de ses caractéristiques physiques. Néanmoins, il reste difficile d'avoir des R_F reproductibles en raison des conditions opératoires « précaires » utilisées au laboratoire.