

Fiches techniques pour les travaux pratiques de chimie

Ce livret rassemble des **fiches détaillées sur la plupart des techniques** rencontrées lors des travaux pratiques de chimie en classe préparatoire (PCSI et PC). Elles regroupent :

- Un **point sur le principe de fonctionnement** / la théorie associée à chacune de ces techniques
- La **mise en œuvre expérimentale**
- Quelques **astuces** à garder en tête

Lors des premiers TP de l'année, nous reviendrons sur ces techniques : je vous indiquerai donc des fiches à relire avant de venir en TP. Il est important de venir en TP avec le livret pour l'annoter au besoin.

Par la suite, je vous laisserai le soin de vous y reporter lorsque vous en ressentirez le besoin.



Si vous voulez plus d'informations, je vous conseille le livre suivant : A.-S. BERNARD, S. CLEDE, M. EMOND, H. MONIN-SOYER, J. QUERARD, *Techniques expérimentales en chimie*, Dunod, J'intègre.

Sommaire :

1. Sécurité au laboratoire de chimie
2. Verrerie en TP de chimie
3. Mesure et incertitudes en chimie

Chimie générale

4. Dosages et Titrages
5. pHmétrie
6. Conductimétrie
7. Potentiométrie
8. Spectroscopie UV-visible

Chimie organique

9. Déroulement d'une synthèse
10. Chromatographie sur couche mince
11. Extraction liquide-liquide
12. Filtration
13. Évaporateur rotatif
14. Recristallisation
15. Détermination d'une température de fusion
16. Réfractométrie
17. Polarimétrie

1 – Sécurité au laboratoire de chimie

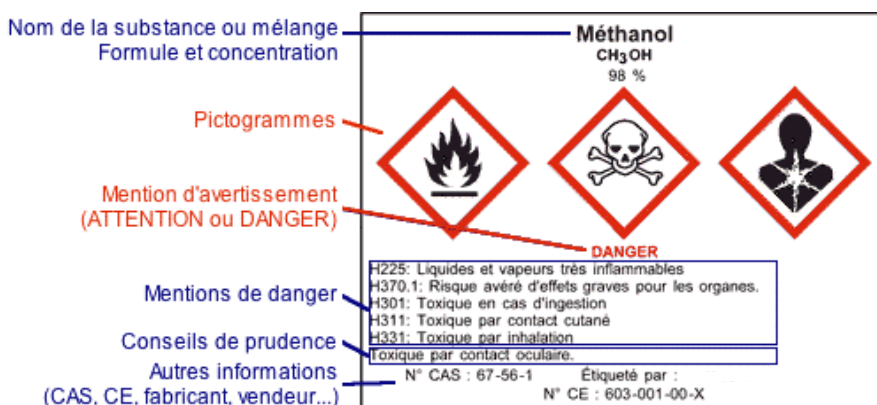
Risque chimique :

- Travailler dans un laboratoire de chimie expose à des **risques dus aux produits chimiques** potentiellement toxiques ainsi qu'**au matériel spécifique**. Il faut avoir conscience de ces risques pour s'en protéger (soi-même et les autres).

Avant de réaliser une expérience, il faut **se renseigner sur les produits chimiques** qui vont être utilisés afin de les manipuler correctement et d'envisager des solutions pour leur élimination.

- La première information sur les dangers d'une substance chimique est fournie par l'**étiquette** sur laquelle doit apparaître :
 - **Le nom du produit**
 - **Des pictogrammes de danger**
 - **Des mentions de dangers (phrases H)**
 - **Des conseils de prudence (phrases P)**

Exemple : Étiquette pour une bouteille de méthanol



- Pictogrammes :

Pictogramme	Signification	Pictogramme	Signification
	Substance susceptible d'exploser		Substance responsable d'effets de toxicité aiguë après administration par voie orale, cutanée ou par inhalation
	Substance susceptible de s'enflammer		Sensibilisant (provoque des allergies), mutagène, cancérigène ou reprotoxique.
	Substance pouvant provoquer ou aggraver une explosion ou un incendie		Corrosif : substance susceptible d'attaquer ou de détruire les tissus ou organes vivants et les métaux lors d'un contact.
	Gaz sous pression		Nocif, irritant, effet narcotique (somnolence et vertiges).
	Toxique pour le milieu aquatique		

• Mentions de danger (phrases H) :

Les **mentions de danger** complètent les pictogrammes. Elles commencent par la lettre H (pour *hazard* en anglais) qui est suivie d'un nombre à 3 chiffres.

- H2** : danger physico-chimique
- H3** : danger pour la santé
- H4** : danger pour l'environnement

Exemples : H241 Peut s'enflammer ou exploser sous l'effet de la chaleur

H315 Provoque une irritation cutanée

H413 Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour les organismes aquatiques

• Conseils de prudence (phrases P) :

Les **conseils de prudence** complètent également les pictogrammes. Ils commencent par la lettre P (pour *prudence* en anglais) qui est suivie d'un nombre à 3 chiffres.

- P2** : prévention
- P3** : intervention
- P4** : stockage
- P5** : élimination

Exemples : P235 Tenir au frais

P334 Rincer à l'eau fraîche

P410 Protéger du rayonnement solaire

Règles de sécurité au laboratoire :

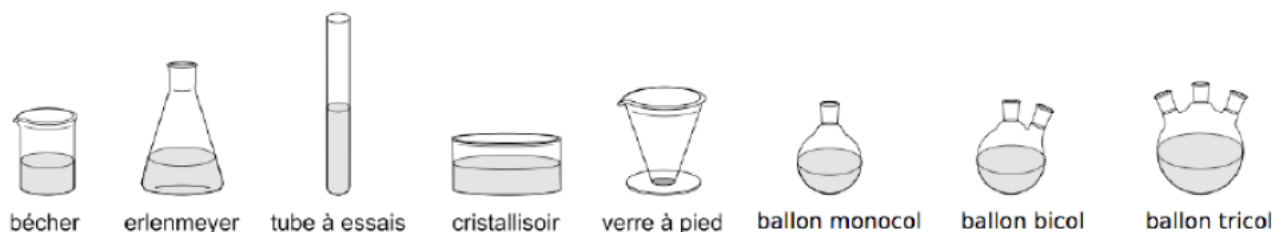


Protéger corps et vêtements	- Chaussures fermées ; vêtements longs - Port d'une blouse en coton boutonnée - Cheveux attachés
Se protéger les yeux	- Port de lunettes de sécurité ou de sur-lunettes tout au long du TP - Pas de lentilles de contact
Protéger les mains	- Port des gants lors de la manipulation de produits corrosifs ou irritants - Changer de gants régulièrement (lorsqu'ils sont souillés notamment) - Ne pas toucher sa trousse/sa calculatrice/ son téléphone avec ses gants - Pas de gants à proximité des dispositifs chauffants
Éviter l'ingestion de produits chimiques	- Interdiction de manger et boire en salle de TP - Se laver les mains avant de sortir du laboratoire - Ne pas pipeter à la bouche !!
Éviter l'inhalation de vapeurs nocives	- Manipuler sous hotte aspirante autant que faire se peut
Ecolochimie	- Avant un prélèvement, réfléchir au volume de produit donc on a besoin - Ne pas prélever un produit à la pipette dans un contenant commun - Suivre l'organigramme de gestion des déchets
Quelques bons réflexes	- Ne pas laisser trainer son sac ; garder un plan de travail rangé - Se déplacer calmement - Manipuler debout - Noter sur tout contenant la nature de son contenu

2 – Verrerie en TP de chimie

Verrerie de stockage :

Cette verrerie ne permet pas de mesurer des volumes : elle sert simplement à contenir des solutions.



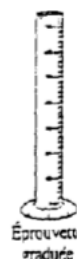
- Les **béchers** : ils peuvent servir à stocker momentanément des solutions avant prélèvement. Leurs graduations ne doivent jamais être utilisées.
- Les **erlenmeyers** : leur col est plus étroit ce qui permet d'éviter les projections, de boucher le récipient ou encore de stocker temporairement un liquide organique volatil.
- Les **tubes à essais** : ils permettent de réaliser des réactions en petites quantités (par exemple, des tests caractéristiques).
- Les **cristallisoirs** : ils sont utilisés pour contenir une grande quantité de liquide, comme un bain d'eau glacée.
- Les **verres à pied** : ils servent souvent de récipient poubelle.
- Les **ballons** : ils sont majoritairement utilisés comme réacteurs en chimie organique. Ils possèdent entre un et trois cols rodés ce qui permet d'y fixer un réfrigérant (sur le col central) et éventuellement une ampoule de coulée. Sur la paillasse, ils doivent être posés sur un valet.

Verrerie de précision – verrerie jaugée ou graduée :



La verrerie jaugée est plus précise que la verrerie graduée.

- Éprouvette graduée : Elles ne sont utilisées que pour des mesures approximatives de volume car leur précision est très mauvaise. Elles peuvent servir à mesurer un volume de solvant en chimie organique, un volume de réactif en excès, un volume d'eau à ajouter lors d'un titrage.



- Verrerie Ext – Pipette jaugée ou graduée : Ces pièces de verrerie sont calibrées pour délivrer précisément le volume indiqué.

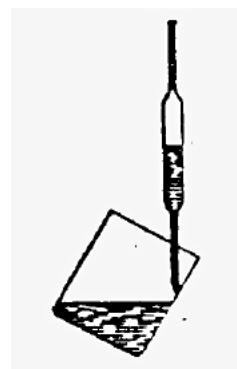
L'aspiration du liquide se fait à l'aide d'une **poire à pipeter** ou d'une **propipette**.



Pour adapter la poire à pipeter sur la partie supérieure de la pipette, il faut tenir la pipette *par le haut* et enfoncer *déliatement* la poire dessus, *sans forcer*. Il est inutile d'enfoncer la poire à pipeter à fond !!

Pipeter un liquide

- Verser le liquide à pipeter dans un bécher. **On ne pipette jamais dans une bouteille !**
- Fixer la propipette sur la pipette. Vider l'air de la propipette en appuyant simultanément sur A et sur la partie remplie d'air.
- Prélever la solution en appuyant sur la valve S.
- Vider la solution dans le récipient choisi en appuyant sur la valve E. La pipette doit être bien verticale, le bout positionné avec un angle d'environ 45° avec le bord du récipient (cf image ci-contre).



- Verrerie In – Fiole jaugée : Ces pièces de verrerie contiennent précisément le volume indiqué. Elles sont utilisées pour la préparation de solution par dissolution ou par dilution.

Préparation d'une solution par dissolution :

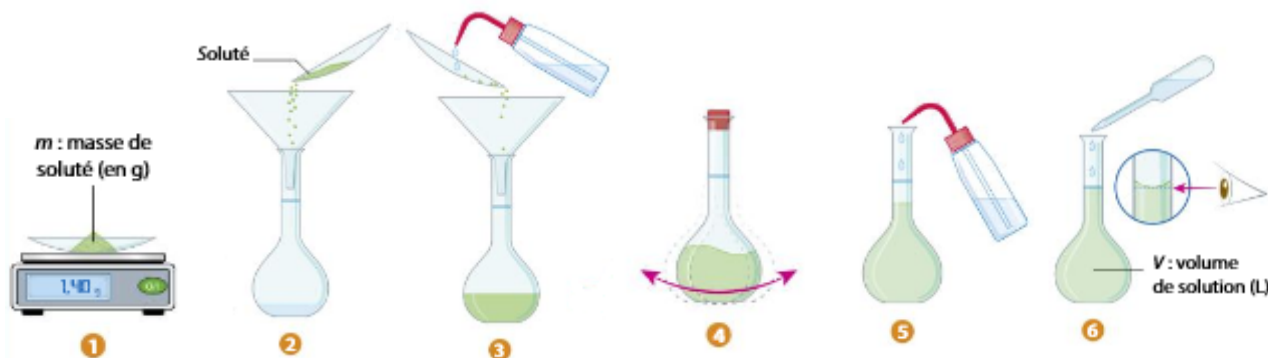
Exemple : On souhaite préparer $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium NaCl à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
 $M(\text{NaCl}) = 58 \text{ g.mol}^{-1}$.

→ Calculer la masse de chlorure de sodium à peser :

Les 100 mL de solution doivent contenir : $n_{\text{NaCl}} = C \times V$.

La masse à peser vaut donc : $m_{\text{NaCl}} = n_{\text{NaCl}} \times M(\text{NaCl}) = C \times V \times M(\text{NaCl}) = 0,58 \text{ g}$.

→ Mode opératoire :



Il est essentiel **de dissoudre le solide en ayant rempli la fiole au 2/3**. Une fois le solide bien dissous, la fiole est complétée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser.

Préparation d'une solution par dilution :

Exemple : On souhaite préparer $V' = 50 \text{ mL}$ d'une solution de NaCl à $C' = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution précédente.

→ Calculer le volume de solution mère à prélever :

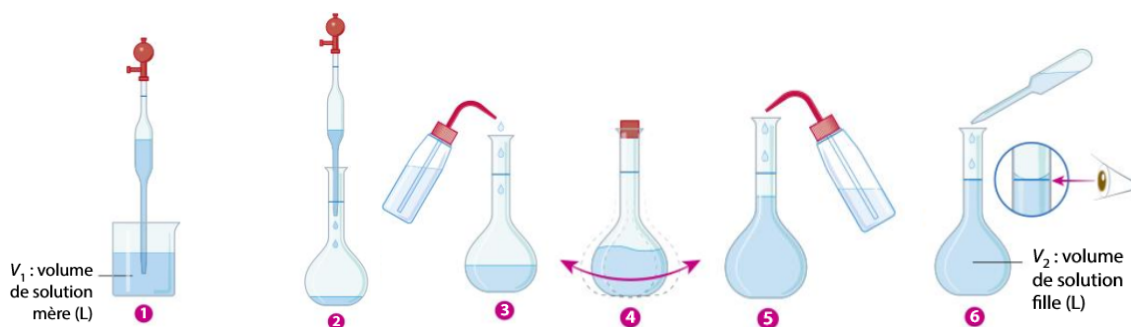
Formule de la dilution :

$$C_{\text{mère}} V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} V_{\text{fille}}$$

Dans cet exemple, la solution mère est la solution de concentration C (solution initiale) et la solution fille est la solution que nous souhaitons préparer : $C_{\text{fille}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $V_{\text{fille}} = 50 \text{ mL}$.

Ainsi, il faut prélever un volume : $V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}} = 5,0 \text{ mL}$.

→ Mode opératoire :

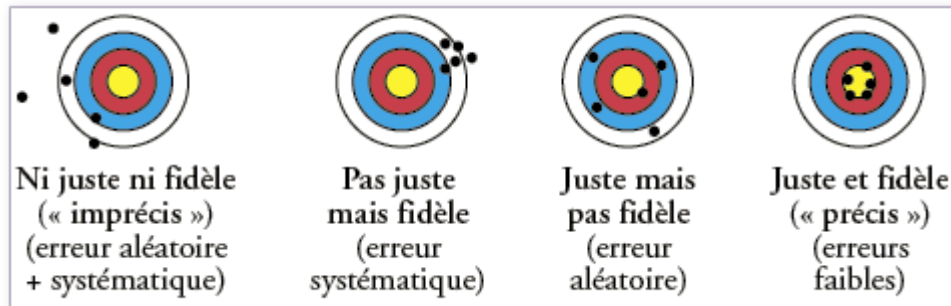


3 – Mesures et incertitudes en chimie

Au cours d'un **processus de mesure** en physique ou en chimie, l'objectif est d'attribuer une valeur à une grandeur. Ce processus s'accompagne d'**erreurs**, dues à l'expérimentateur, à l'instrument de mesure employé ou encore aux conditions d'expérimentation.

Ces erreurs peuvent être de deux types :

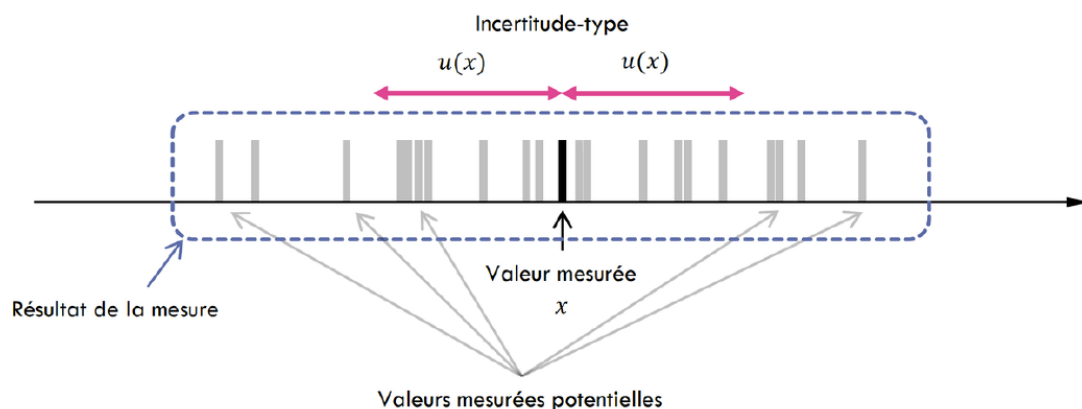
- Des **erreurs aléatoires** qui interviennent à chaque mesure et dont le sens par rapport à la valeur vraie est imprévisible.
- Des **erreurs systématiques** qui font apparaître un écart toujours dans le même sens par rapport à la valeur vraie.



Le problème du paragraphe précédent est qu'il part du principe que la « valeur vraie » (le centre de la cible) est connue. Or, en réalité, le problème est inverse : l'expérimentateur cherche à **déterminer le centre de la cible à l'aide des données expérimentales**, et il doit donc pour cela, évaluer l'erreur commise. La situation est donc plutôt celle de la sous-figure (b) et non celle de la sous-figure (a).



Un calcul d'incertitude permet d'estimer la **variabilité de la mesure**. Le résultat d'une mesure n'est pas une valeur unique mais un **ensemble de valeurs numériques raisonnablement attribuables à la grandeur d'intérêt**. L'**incertitude-type** est alors l'**écart-type** de l'ensemble de ces grandeurs raisonnablement attribuables à la grandeur d'intérêt.



• Évaluer une incertitude-type de type A

Ce type d'incertitudes est utilisé lorsqu'il est possible de **réaliser un grand nombre de mesures** (noté dans la suite n) dans des **conditions identiques**. Cela permet d'effectuer une **étude statistique** pour évaluer l'incertitude.

- ① La valeur mesurée correspond à la **moyenne arithmétique de l'ensemble des mesures**, notée $\bar{x}$.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

- ② La dispersion des mesures peut être estimée par **l'écart-type expérimental noté σ_{n-1}** .

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

- ③ **L'incertitude-type** dans ce cas peut alors être calculé ainsi :

$$u(x) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

• Évaluer une incertitude-type de type B

La plupart du temps, une étude statistique demande beaucoup de temps. Il faut alors remonter à l'incertitude sur la mesure en se fiant aux informations fournies par le constructeur du matériel.

- ① La valeur mesurée est alors la **valeur lue sur l'instrument de mesure**.

Ex : volume indiqué sur la pipette, volume lu sur la burette, masse indiquée par la balance...

- ② Il est possible que le fabricant fournisse une **indication sur un écart sous la forme $\pm U_i$** . C'est souvent le cas sur la verrerie utilisée au laboratoire de chimie. Dans ce cas, on suppose le plus souvent que la loi de probabilité est rectangulaire dans cet intervalle. L'incertitude-type peut être calculé ainsi :

$$u(x) = \frac{U_i}{\sqrt{3}}$$

Si l'incertitude concerne une grandeur mesurée par un appareil avec des graduations (burette par exemple) ou un appareil avec des digits, l'incertitude-type peut être calculé ainsi :

$$u(x) = \frac{h}{2\sqrt{3}}$$

avec h le pas de la mesure

- ③ La plupart du temps, **plusieurs sources d'erreur** vont « s'ajouter » lors de la mesure d'une grandeur. L'incertitude-type sur la grandeur x s'exprime ainsi :

$$u(x) = \sqrt{\sum_s u_s^2}$$

où s représente les différentes sources d'erreur

• Propager les incertitudes

Souvent, les mesures effectuées en TP permettent de déduire une nouvelle grandeur par le calcul.

Ex : Au cours d'un titrage, la mesure d'un volume équivalent à l'aide d'une burette graduée permet de remonter à la concentration du réactif titré.

Si l'expérimentateur connaît les incertitudes-types pour chaque grandeur mesurée, il peut en déduire l'incertitude-type sur la grandeur calculée. Cela peut être fait de deux manières différentes :

- Dans un **cas simple** à l'aide d'une **formule de propagation des incertitudes**
- Dans un **cas complexe** à l'aide d'une **simulation Monte-Carlo**

① Formule de propagation des incertitudes

Cas	Relation	Incertainitude
1	$X = \lambda Y$ où λ est une constante	$u(X) = \lambda u(Y)$
2	$X = Y + Z$ ou $X = Y - Z$	$u(X) = \sqrt{u(Y)^2 + u(Z)^2}$
3	$X = Y \times Z$ ou $X = \frac{Y}{Z}$	$\frac{u(X)}{ X } = \sqrt{\left(\frac{u(Y)}{Y}\right)^2 + \left(\frac{u(Z)}{Z}\right)^2}$

② Simulation Monte-Carlo

Le principe d'une simulation Monte-Carlo est de **générer un grand nombre de résultats aléatoires** pour le calcul que l'on souhaite faire, puis de leur appliquer un **calcul d'incertitude de type A**.

Principe :

- On crée un programme Python permettant de calculer X à partir de plusieurs grandeurs mesurées.
- On indique à Python que chaque grandeur mesurée prend une **valeur tirée au sort dans un intervalle centré sur la valeur mesurée expérimentalement**.
- Un tirage au sort est donc réalisé pour chaque grandeur, ce qui permet ensuite de calculer X.
- Ce processus est reproduit un très grand nombre de fois (100000 par exemple).
- On peut ainsi réaliser **des incertitudes de type A sur les résultats** en calculant la moyenne des valeurs de X ainsi que l'écart-type de la distribution.



Certaines sources d'incertitudes peuvent parfois être négligées devant d'autres, ce qui permet de simplifier les calculs. Pour le voir, il est possible de calculer l'incertitude relative sur les grandeurs.

Incertainitude relative :

$$u_r(X) = \frac{u(X)}{|X|}$$

- Présenter le résultat d'une mesure

Donner le résultat d'une mesure d'une grandeur X revient donc à donner une **estimation de la grandeur mesurée x** ainsi que **l'incertitude-type associée à cette mesure**, notée le plus souvent $u(x)$.

Le résultat est alors présenté ainsi :

$$X = x \pm u(x)$$

Remarque : Il est important de faire **attention au nombre de chiffres significatifs** à indiquer pour x . Intuitivement, *plus on donne la valeur de x avec un grand nombre de chiffres significatifs, plus on est sûr du résultat.*

Ainsi dire que le pH mesuré vaut 6,0 est une mesure plus précise que de dire que le pH mesuré vaut 6. En effet, dans le premier cas, on indique que l'on est « sûr » de la valeur du premier chiffre après la virgule ou encore que le pH de la solution est compris entre 5,95 et 6,05.

→ Dans le cas général, lorsque le résultat provient d'un calcul, **on ne donnera jamais au résultat plus de chiffres significatifs que le terme du calcul qui en compte le moins**. Si vous avez un doute, le plus sûr est de ne garder que 2 ou 3 chiffres significatifs pour le résultat de votre calcul.

→ Lors d'un **calcul d'incertitudes**, on garde par convention **deux chiffres significatifs**. On écrit la valeur de x avec le même nombre de chiffres après la virgule.



Tous les chiffres significatifs doivent être gardés lors du calcul de l'incertitude. Ce n'est que lors de la présentation du résultat final qu'il est important de garder le bon nombre de chiffre significatif.

- Comparaison avec une valeur de référence

Pour comparer une valeur obtenue par la mesure à une grandeur de référence, il est possible de calculer **l'écart normalisé**, parfois appelé **z-score** :

$$z = \frac{|x_{\text{mesuré}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$$

Si cet écart normalisé est inférieur à 2, on peut dire que **les deux valeurs sont compatibles**.

La probabilité de se tromper est alors de 5%, ce qui signifie qu'il y a 5% de chance pour que ces deux valeurs soient finalement compatibles et que cette mesure soit due à la variabilité des mesures.

Remarque : Il est également possible de comparer deux valeurs mesurées x_1 et x_2 (par exemple, par deux groupes en TP) sont compatibles :

$$z = \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}}$$

Si $z < 2$, les deux valeurs expérimentales sont compatibles.

4 – Dosages et Titrages

Doser une espèce chimique en solution consiste à **déterminer sa quantité de matière dans un échantillon considéré**. Il est ensuite possible d'en déduire la concentration de l'espèce chimique.

Une telle opération est utilisée notamment pour les analyses de sang ou dans le domaine des contrôles de qualité des produits alimentaires.

Catégories de dosage :

- Il existe deux grandes catégories de dosages :

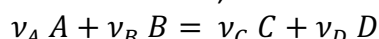
1. **Les dosages par étalonnage.** Ils s'appuient sur la mesure d'une grandeur physique de la solution qui dépend de la concentration de l'espèce chimique à doser (le plus souvent, en classe prépa, l'absorbance ou le pouvoir rotatoire). Ils nécessitent le tracé d'une courbe d'étalonnage.

se reporter à la fiche 8 sur la spectroscopie UV-vis pour plus de détails

2. **Les titrages.** Il s'agit d'une méthode destructive qui fait intervenir des réactions chimiques qui consomment l'espèce à doser.

- Notons A le réactif dont on veut déterminer la concentration. Ce réactif est le **réactif titré**.

Supposons que A est consommé par B, le **réactif titrant**, selon la réaction suivante :



Pour être une **réaction support de titrage**, cette réaction doit être **quantitative, unique, rapide** et le **point équivalent** doit pouvoir être facilement repéré.

On parle alors d'un **titrage direct**.

- Si la réaction ne possède pas ces caractéristiques (notamment le caractère rapide et la détection du point équivalent), il est possible de réaliser un **titrage indirect** : on fait réagir A avec un réactif R pour former A'. Selon les cas, il est possible de titrer le produit A' ou l'excès de R restant pour remonter à la quantité initiale de A.

Ce cas sera abordé en TP mais dans la suite de cette fiche, nous considérerons le cas classique d'un titrage direct.

Équivalence et fin de titrage :

- L'**équivalence** est le point théorique où les réactifs du titrage ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques**. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\frac{n_{0,A}}{\nu_A} = \frac{n_{\text{introduit},B}}{\nu_B} \Rightarrow \frac{c_{0,A} \times V_0}{\nu_A} = \frac{c_B \times V_{\text{eq},B}}{\nu_B}$$

avec $c_{0,A}$ la concentration de A à déterminer

V_0 le volume de solution à titrer

c_B la concentration de la solution titrante

$V_{\text{eq},B}$ le **volume équivalent**



Lors de l'analyse d'un titrage, que ce soit en TP ou en TD, il faut **toujours écrire la relation à l'équivalence** (encadrée ci-dessus). De plus, on commence **toujours par l'écrire en quantité de matière** pour éviter d'oublier les coefficients stœchiométriques.

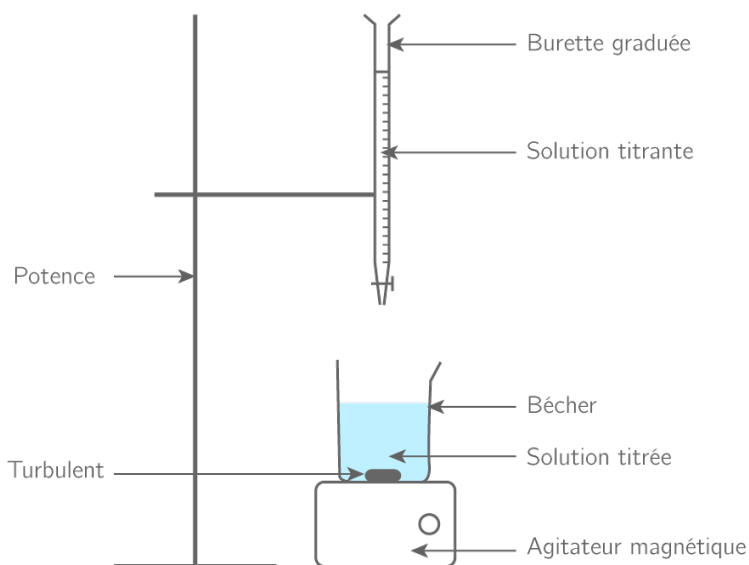
• La difficulté lors d'un titrage est de **repérer expérimentalement l'équivalence** et de mesurer le volume équivalent avec précision. En pratique, on évalue le volume équivalent en observant la **modification brusque d'une propriété physico-chimique de la solution** :

- **Changement de couleur (méthode colorimétrique)** : un des réactifs/produits est coloré, utilisation d'un indicateur coloré...
- **Suivi d'une grandeur physique** qui varie au cours du titrage : pH, potentiel, conductance, absorbance... On trace cette grandeur en fonction du volume de réactif titrant versé pour déterminer le volume équivalent.

Remarque : Le volume mesuré expérimentalement est appelé *volume de fin de titrage*. Un titrage est d'autant plus précis que la méthode utilisée pour mettre en évidence l'équivalence permet d'évaluer le volume de fin de titrage aussi proche que possible du volume équivalent.

Mise en œuvre pratique

- Mettre en place la burette graduée sur son support (robinet fermé !).
- Rincer la burette avec la solution titrante. Vider la burette dans un bécher poubelle.
- La remplir avec la solution titrante. **Éliminer toute bulle d'air**, en particulier à proximité du robinet.
- Ajuster le volume de solution titrante au zéro de la graduation (ce que l'on appelle souvent « **faire le zéro de la burette** »).



- Verser dans le bécher qui va servir au titrage un **volume précis de solution à titrer**. Il convient de prélever ce volume à l'aide d'une **pipette jaugée**.
- Mettre sous agitation. Selon le mode de détection du point de fin de titrage, ajouter un indicateur coloré ou mettre en place un appareil de mesure.
- Verser un petit volume de solution titrante dans le bécher. Adapter les volumes versés à la technique expérimentale choisie. Répéter jusqu'à dépasser le point équivalent.

5 - pHmétrie

- La **pHmétrie** est une technique d'analyse qui permet d'évaluer la quantité de protons H^+ présents en solution.

Rappel : $pH = -\log[H_3O^+]$

Lors de nombreux titrages, le suivi de la concentration d'ions H^+ permet de suivre l'évolution des réactions de titrage, d'où l'importance de la pHmétrie.

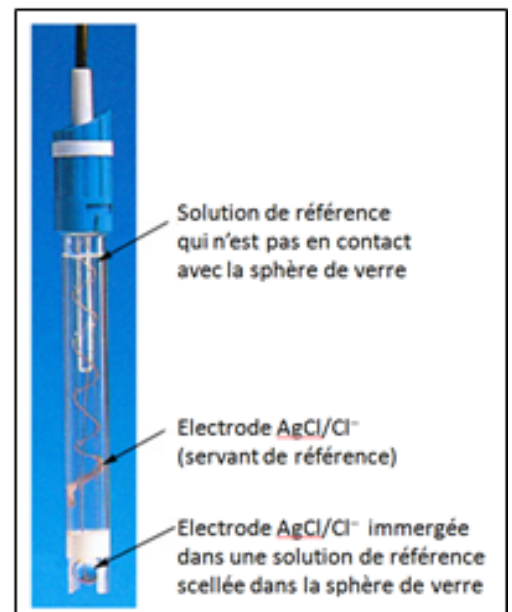
- Cette technique nécessite d'utiliser une électrode spécifique aux ions H^+ appelée **électrode de verre**, associée à une **électrode de référence** de potentiel fixe. Il s'agit d'une **méthode potentiométrique**.

Électrode de verre et montage pHmétrique :

- Fonctionnement d'une électrode de verre (pour la culture) :

L'électrode de verre est constituée d'une tige d'argent Ag recouverte d'AgCl solide et immergée dans une solution contenant une concentration fixée d'ions Cl^- et H_3O^+ . Cette solution est à l'intérieur d'une sphère scellée, constituée d'une membrane de verre très fine ($\approx 50 \mu m$), mise en contact avec la solution à analyser.

Lorsque la membrane de verre est immergée dans une solution de concentration $[H_3O^+]$ différente de la solution qu'elle contient à l'intérieur, cela crée un effet électrostatique qui modifie le potentiel électrique E. C'est un effet appelé "**potentiel de membrane**" qui est hors programme.



→ Le potentiel de l'électrode de verre **évolue de façon linéaire avec le pH** :

$$E = a + b.pH$$

Les deux constantes a et b varient en fonction de la température, de l'état de la paroi de verre...

- Il n'est pas possible de mesurer expérimentalement un potentiel : seule une différence de potentiel peut être mesurée. Ainsi, un **pHmètre** est un **voltmètre mesurant la différence de potentiel entre l'électrode de verre et l'électrode de référence**.

- Il existe des **électrodes de verre dites combinées** : elles contiennent le dispositif précédemment décrit ainsi qu'une électrode de référence (le plus souvent une électrode $Ag(s) | AgCl(s), KCl(sat)$). Dans ce cas, un unique câble coaxial permet de relier l'électrode au pHmètre. Ces électrodes sont souvent plus robustes, plus faciles d'utilisation mais plus coûteuses.

Étalonnage du pHmètre :

Du fait de la relation affine entre le potentiel de l'électrode de verre et le pH, il est nécessaire **d'étalonner le pHmètre en utilisant 2 solutions tampons** (des solutions de pH fixées) avant de mesurer un pH. On utilise le plus souvent des solutions tampons de pH = 4,0 et de pH = 7,0.

Précautions d'usage :

- L'électrode de verre est **fragile** : elle ne doit pas toucher le fond du bécher ou rentrer en contact avec le barreau aimanté.
- Il convient d'homogénéiser le contenu du bécher, en utilisant une agitation magnétique, pour obtenir la valeur de pH la plus stable possible.
- Avant de changer les électrodes de solution (par exemple entre les solutions tampons ou avant de les plonger dans le bécher de mesure), elles doivent être **rincées à l'eau distillée** puis délicatement essuyée avec du papier absorbant.
- Une électrode de verre **doit toujours être plongée en solution** ! Elle ne doit pas être laissée à l'air libre où elle risque de s'assécher.
- Pour un pH > 11-12, la réponse de l'électrode de verre n'est plus linéaire. En effet, en milieu très basique et riche en ion alcalin comme Na^+ , l'électrode peut « confondre » les ions Na^+ et H^+ : on dit que les ions Na^+ sont des ions interférents. L'erreur associée sur la détermination du pH est appelée « **erreur alcaline** ».

- *Que faire si les électrodes ne trempent pas dans la solution ?*

Dans le cas d'un titrage pHmétrique, il est possible d'ajouter un petit peu d'eau distillée si les électrodes ne trempent pas dans la solution. Si l'on souhaite déterminer par la suite des grandeurs thermodynamiques (pK_a , pK_s ...), ce volume doit être mesuré précisément.

Cependant, il faut éviter de devoir ajouter de l'eau distillée lors de ces titrages car le saut de pH sera d'autant moins prononcé que la solution à titrer est diluée.

6 - Conductimétrie

La **conductimétrie** est une technique d'analyse quantitative, permettant d'accéder aux **concentrations des ions en solution**, par **mesure de la conductance** $G = \frac{1}{R}$ **d'une solution**, inverse de sa résistance électrique.

Dispositif expérimental :

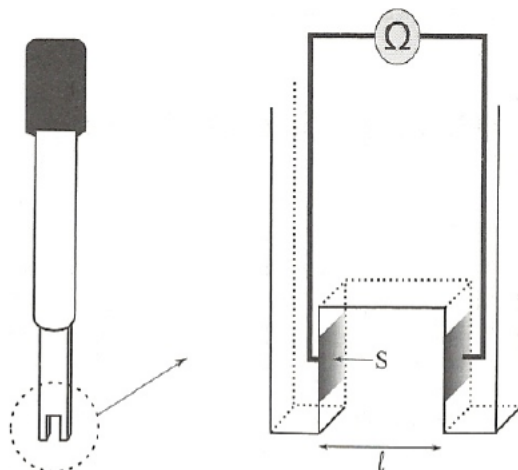
Pour ce faire, on utilise une **cellule conductimétrique** reliée à un appareil de mesure appelé **conductimètre**.

• Cellule conductimétrique :

La cellule est constituée de **deux plaques parallèles recouvertes de platine platiné** (platine métallique finement divisé afin d'augmenter la surface active des plaques). Ces deux plaques ont une surface S d'environ 1 cm^2 et sont séparées par une distance l d'environ 1 cm .

• Conductimètre :

Il s'agit d'un **ohmmètre modifié** qui détermine la résistance R du volume de solution contenue entre les deux plaques. Pour cela, il impose une différence de potentiel entre les plaques. Cette tension est alternative (pour ne pas polariser les plaques) et faible (pour ne pas électrolyser les espèces contenues en solution).



La conductance mesurée dépend des paramètres géométriques de la cellule, contrairement à la **conductivité de la solution** σ (inverse de la résistivité). Ainsi, c'est la conductivité de la solution que l'on va chercher à déterminer.

$$G = \frac{S}{l} \times \sigma$$

Pour remonter à la conductivité, il faut donc connaître les paramètres géométriques de la cellule (le rapport $\frac{S}{l}$). Cependant, ces deux grandeurs sont difficiles à mesurer notamment à cause des aspérités du platine platiné et des altérations de la surface des plaques.

On relie donc la conductivité à la conductance par une **constante K** appelée **constante de cellule** dont on détermine la valeur par étalonnage du conductimètre.

$$\sigma = K \times G$$

Étalonnage du conductimètre :

• L'**étalonnage du conductimètre** permet de **déterminer la valeur de constante de cellule K** qui relie conductivité et conductance. Pour cela, on mesure la conductance d'une solution dont la conductivité est tabulée à la température considérée.

Généralement, il s'agit d'une solution de chlorure de potassium KCl de concentration connue.

• *Faut-il étalonner le conductimètre ?*

Lors d'un titrage conductimétrique, seules les variations de la conductivité de la solution nous intéressent pour mettre en évidence des variations de concentration des ions présents. Il n'est pas utile de connaître avec précision la valeur de la conductivité : **l'étalonnage est inutile !**

Conductivité d'une solution électrolytique :

• Dans une solution électrolytique (qui contient des ions), la **conductivité électrique** est la grandeur qui caractérise la facilité avec laquelle les porteurs de charge se déplacent sous l'effet d'une différence de potentiel. En solution, ces **porteurs de charges** sont les **ions**.

• **Loi de Kohlrausch** : la conductivité d'une solution peut s'écrire :

$$\sigma = \sum_{\text{ions } i} \lambda_i c_i$$

avec σ la conductivité (en S.m^{-1} ou en $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

c_i la concentration de l'ion i (en mol.m^{-3})

λ_i la **conductivité molaire ionique de l'ion i** (en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) qui caractérise son aptitude à bien conduire le courant. Elle dépend de la température, du solvant mais aussi de la concentration de l'ion i .

• En solution suffisamment diluée, la conductivité molaire ionique est généralement considérée comme peu différente de celle extrapolée à **dilution infinie** λ_i° (valeur tabulée) :

$$\sigma \approx \sum_{\text{ions } i} \lambda_i^\circ c_i$$

• **Remarque** : La conductivité molaire ionique à dilution infinie pour les ions H^+ et HO^- est plus grande que pour les autres ions. Cela est dû à leur mode de conduction particulier. Ainsi, la variation de concentration de ces deux ions aura une conséquence plus importante sur la variation de la conductivité.

Précautions d'usage :

• Rincer la cellule conductimétrique avant de la plonger dans la solution puis l'essuyer doucement en prenant garde à **ne pas toucher les plaques de la cellule**.

Répéter cette opération avant de la remettre dans son manchon de protection.

• Il est préférable de ne pas agiter la solution lors d'une mesure conductimétrique (pour qu'ils n'y aient pas de phénomènes de convection des ions).

• Lors d'un **titrage conductimétrique**, la concentration en ions peut être soit **modifiée par dilution**, soit par consommation des ions par la réaction support de titrage. Pour s'affranchir de ce premier phénomène, on ajoute souvent un **grand volume d'eau distillée V_0** au bécher contenant le réactif titré.

• Il n'est **pas utile de resserrer les points autour de l'équivalence lors d'un titrage conductimétrique**. L'objectif est d'avoir sur la courbe $\sigma = f(V_{\text{versé}})$, des portions de droites et donc de détecter une **rupture de pente** lors de l'équivalence (où des ions vont disparaître/apparaître).

Prévoir l'allure de la courbe de conductimétrie :

1) Déterminer les réactions qui vont avoir lieu au cours du titrage.

2) Pour chaque réaction de titrage, avant l'équivalence, déterminer les ions dont la concentration va augmenter, ceux dont la concentration va diminuer et ceux qui ne seront pas affectés par l'ajout de réactif titrant. Reprendre ces questions après l'équivalence.



Il faut considérer **tous** les ions mis en jeu, pas uniquement ceux qui réagissent. Par exemple, l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl provoque l'ajout d'ions H_3O^+ et d'ions Cl^- en solution.

3) Si les ions dont la concentration augmente ont une plus grande conductivité ionique molaire λ° que les ions dont la conductivité diminuent, alors la conductivité globale augmentera. Sinon ce sera l'inverse.

7 - Potentiométrie

La **potentiométrie** est une **technique analytique** couramment utilisée pour **suivre des titrages** et/ou pour déterminer des constantes thermodynamiques.

Remarque : La pHmétrie est un cas particulier de potentiométrie. L'électrode indicatrice est indicatrice des ions H^+ .

Dispositif expérimental :

• Un **potentiomètre** est le nom donné couramment en chimie pour un voltmètre : il **mesure la différence de potentiel entre deux électrodes**. En général, une de ces électrodes est une **électrode de référence** de potentiel fixe et l'autre est une **électrode** dite **indicatrice**.

• Rappel : On appelle **électrode** l'association d'un **conducteur électrique** (un métal le plus souvent) et d'un **conducteur ionique** (une solution électrolytique). Il s'agit d'une **demi-pile**.

• Différents types d'électrodes :

1) Électrode de première espèce :

- Composition : Électrode métallique usuelle : métal M en contact avec ses ions M^{n+} .
- Exemple : Ag^+ / Ag (Fil d'argent dans une solution de $AgNO_3$)
- Intérêt : Mesurer la concentration en l'ion M^+ dans une solution par mesure potentiométrique

2) Électrode de deuxième espèce :

- Composition : Électrode métallique en contact avec un sel peu soluble de ce métal et un autre sel à anion commun.
- Exemple : Électrode au calomel saturé (ECS). $Hg(l) / Hg_2Cl_2(s) / Cl^-$
- Intérêt : Obtenir une électrode de référence

3) Électrode de troisième espèce :

- Composition : Électrode constituée d'un métal inerte (souvent le platine) plongeant dans une solution Ox/Red d'un même couple.
- Exemple : $Pt / Fe^{3+}, Fe^{2+}$
- Intérêt : Suivre des concentrations pour déterminer des constantes d'équilibre ou suivre un titrage

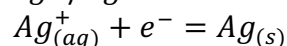
• Électrode indicatrice :

On dit d'une électrode qu'elle est **indicatrice** si son **potentiel dépend de la concentration des espèces présentes en solution**. Pour exprimer le potentiel d'une électrode, on utilise la **formule de Nernst**.

Exemple : L'électrode d'argent est indicatrice des ions argent Ag^+ . Le potentiel de cette électrode peut s'écrire :

$$E_{Ag^+/Ag} = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Ag^+]}{c^\circ}$$

puisque la demi-équation rédox du couple Ag^+/Ag est la suivante :



→ **Connaitre le potentiel de l'électrode d'argent** permet donc de remonter à la **concentration en ions argent** en solution.

- Électrode de référence :

Il n'est possible expérimentalement que de **mesurer des différences de potentiel**. Ainsi, l'électrode indicatrice est associée à une **électrode de référence** dont le potentiel est constant à une température donnée. Ces deux électrodes sont reliées au potentiomètre qui mesure la différence de potentiel.

→ L'électrode de référence la plus utilisée au laboratoire est **l'électrode au calomel saturé (ECS)**.

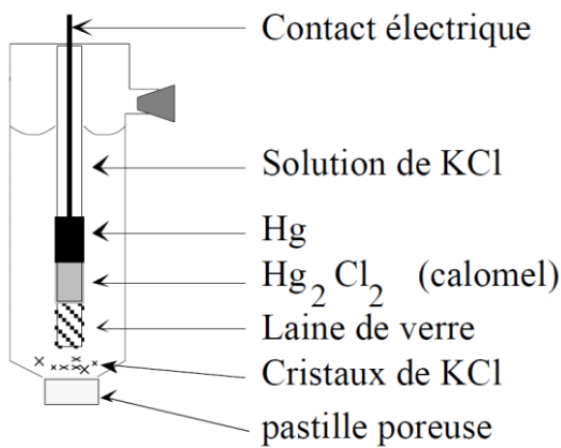
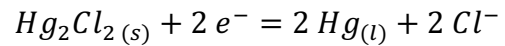


Figure : Electrode au calomel saturé (ECS)

Le couple oxydant/réducteur mis en jeu est $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}$.



D'après la formule de Nernst :

$$E_{Hg_2Cl_2/Hg} = E^\circ_{Hg_2Cl_2/Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{c^{o2}}{[Cl^-]^2}$$

Or la **solution de KCl** utilisée dans l'électrode est **saturée** donc la **concentration en ions chlorure est constante**.

→ **Le potentiel de l'ECS est constant**. Il ne dépend que de la température.

On pourra prendre à 20°C : $E_{ECS} = 0,24 \text{ V}$



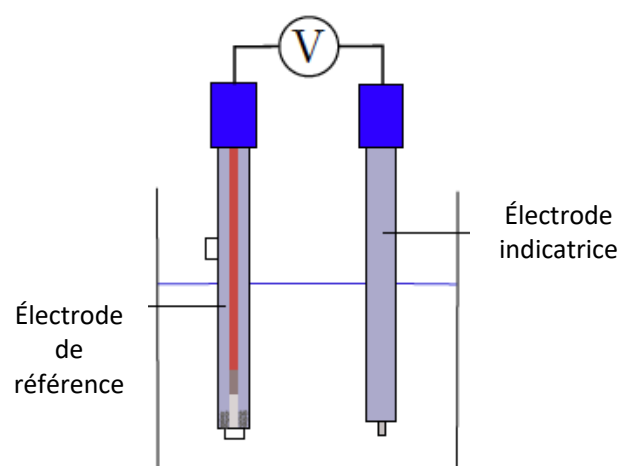
Avant d'utiliser l'ECS, il faut **s'assurer de la présence de cristaux de KCl** qui assurent que la solution est bien saturée.



L'ECS ne peut **pas être utilisée en présence d'espèces réagissant avec les ions chlorure** ! C'est le cas des ions argent qui précipite en présence d'ions chlorure. Pour éviter ce problème, on ajoute au bout de l'électrode une **allonge de protection remplie de nitrate de potassium**.

Mise en œuvre pratique :

- Fixer les électrodes indicatrice et de référence. Les relier au potentiomètre.
- Retirer le manchon de protection de l'électrode de référence. Rincer les électrodes à l'eau distillée, les éponger délicatement et les plonger dans la solution à étudier.
- Relever la différence de potentiel indiquée par le potentiomètre.
- Après usage, retirer les électrodes, les rincer à l'eau distillée et repositionner l'électrode de référence dans son manchon de protection.



8 - Spectroscopie UV-visible

Principe de la technique :

- La **spectroscopie UV-visible** est une méthode physique non destructive, fondée sur l'**interaction matière/rayonnement**.

Lorsqu'une solution est traversée par un rayonnement polychromatique, elle peut **absorber certaines de ces radiations**. Cette absorption est due à **des transitions électroniques** entre les orbitales moléculaires de la (ou des) molécule(s) présente(s) en solution (cf chapitre de PC sur la chimie quantique).

- Afin de quantifier l'intensité de la radiation incidente absorbée, deux grandeurs sont introduites : la **transmittance** notée T_λ , et l'**absorbance** notée A_λ .

$$T_\lambda = \frac{I_t}{I_0} \text{ et } A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_t} = \log \frac{1}{T_\lambda}$$

Comme le suggère la notation, ces deux grandeurs dépendent de la longueur d'onde de la radiation incidente.

Ces grandeurs sont sans unité.

- De façon simplifiée, si une solution absorbe dans le domaine du visible (longueur d'onde λ comprise entre 400 et 800 nm), elle apparaît de la couleur complémentaire à la longueur d'onde absorbée. Cette couleur complémentaire peut être déterminée à l'aide du cercle chromatique, fourni ci-contre.

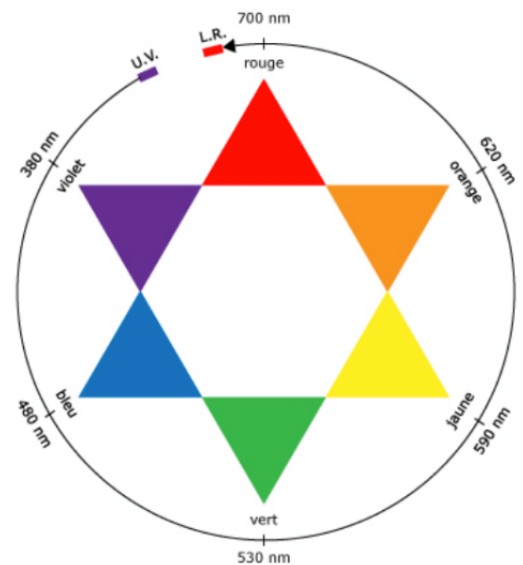
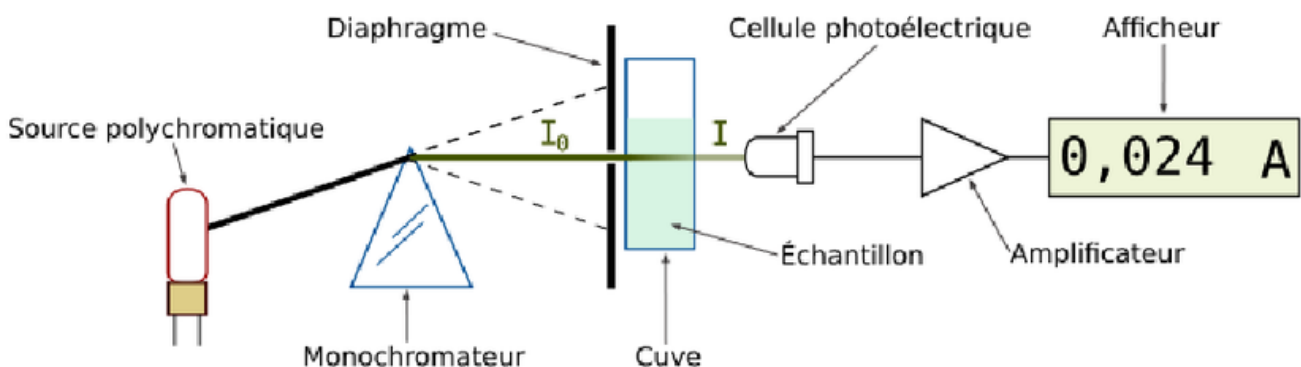


Schéma d'un spectrophotomètre UV-vis :



Le graphe donnant l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ de la radiation incidente est appelé **spectre d'absorption**.

Les cuves utilisées peuvent être en plastique (souvent le cas au lycée) ou en verre (utilisée pour des produits organiques qui peuvent dissoudre le plastique).

Si l'on souhaite étudier l'absorbance dans le domaine UV, les cuves utilisées doivent être en quartz (beaucoup plus cher !).

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert donne une relation entre l'absorbance A_λ et la concentration c de l'espèce chimique qui absorbe à cette longueur d'onde.

$$A_\lambda = \epsilon(\lambda) \times l \times c$$

avec l la longueur de solution traversée par le faisceau (exprimée en cm)

c la concentration de l'espèce considérée en solution (exprimée en mol/L)

$\epsilon(\lambda)$ le **coefficient d'absorption molaire** (exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il dépend de l'espèce chimique considérée, de la longueur d'onde d'étude, du solvant et de la température.

La loi de Beer-Lambert est une **loi additive**. Si plusieurs espèces absorbent, l'absorbance totale de la solution peut s'écrire :

$$A_\lambda = \sum_i \epsilon_i(\lambda) l c_i$$

Choix de la longueur d'onde de travail :

Il est préférable de se placer à la longueur d'onde λ_{max} correspondant un **maximum d'absorption du composé**, ce qui permet d'augmenter la sensibilité de la technique.

Validité de la loi de Beer-Lambert :

- La loi n'est valable **que pour des solutions diluées**. Si les concentrations en solution sont trop importantes, le photodétecteur ne reçoit pas assez de lumière (puisque la solution absorbe beaucoup). En pratique, la loi n'est généralement **plus valide lorsque l'absorbance dépasse 2**.
- La **solution doit être limpide** (pas de solide par exemple).
- La solution ne doit pas émettre dans le domaine UV-vis.

Intérêt de la technique

- Caractériser une molécule, généralement par les longueurs d'onde de ses maxima d'absorption et par les valeurs des coefficients d'absorption molaire.
- Déterminer des concentrations, à l'aide de la loi de Beer-Lambert. On effectue un **dosage par étalonnage**.

Méthode :

- Préparation d'une gamme étalon (ou échelle de teinte) : différentes solutions de concentration différentes en composé d'intérêt.
- Mesure de leur absorbance et tracé de la **courbe d'étalonnage** : $A = f(c)$.
- Vérification de la loi de Beer-Lambert : A et c doivent être proportionnels donc la courbe d'étalonnage doit être une droite passant par 0.
- Mesure de l'absorbance de la solution d'intérêt et détermination de sa concentration via la courbe.

- Réaliser des suivis cinétiques, en travaillant à longueur d'onde fixée.

Mise en œuvre pratique – Précautions expérimentales

- Pour tracer le spectre d'absorption d'une espèce unique, il faut s'affranchir de l'absorbance des autres espèces en solution, notamment du solvant. Pour cela, on retranche au spectre de la solution de l'espèce étudiée celui d'un « **blanc** » qui contient le solvant et tous les espèces présentes sauf le composé d'intérêt.
- Après avoir fait le blanc, les autres spectres sont pris en utilisant la même cuve.
- La cuve ne doit pas contenir de bulles d'air et ses parois doivent être propres et non rayées.

9 – Déroulement d'une synthèse

Une **synthèse organique** ou **inorganique** se déroule généralement selon un enchaînement d'étapes permettant de **faire réagir les réactifs entre eux**, puis **d'isoler le produit d'intérêt**. Il faut ensuite le **caractériser** et éventuellement le **purifier**.

Introduction des réactifs :

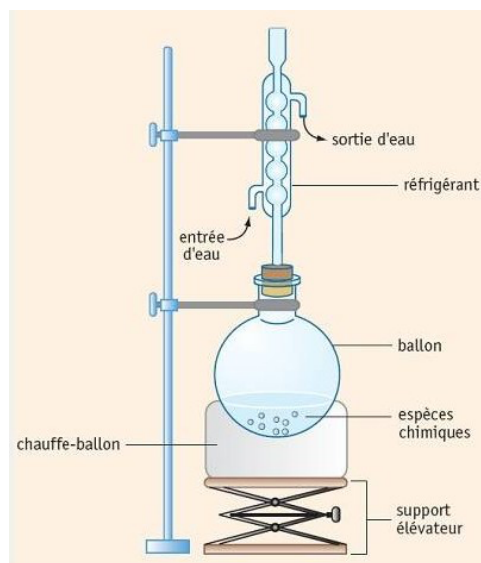
- La première étape d'une synthèse consiste à **mettre en présence les différents réactifs**, le plus souvent en présence d'un **solvant** et parfois d'un catalyseur. Ces composés sont introduits dans un réacteur, qui est le plus souvent au laboratoire un **ballon**.
- Une fois la réaction pouvant se produire identifiée, il convient de **calculer la quantité de matière introduite de chacun des réactifs** afin d'en déduire la quantité de matière théorique maximale qu'il est possible d'obtenir en produit d'intérêt.
 - Pour un *réactif en défaut*, la quantité introduite doit être *la plus précise possible* puisqu'elle influence le rendement de la réaction. Selon les cas, on peut utiliser une balance de précision ou une pipette jaugée.
 - Pour un *réactif en excès*, et le solvant, cette quantité n'a pas besoin d'être connue précisément. Une balance de pesée grossière, une pipette graduée ou encore une éprouvette graduée peuvent être utilisées.

Déroulement de la réaction :

- Une fois les réactifs introduits dans le ballon vient le déroulement de la réaction elle-même. Pour augmenter la vitesse de réaction, il est souvent (mais pas toujours ! Bien lire le protocole !) nécessaire de **chauffer le milieu réactionnel au reflux du solvant**.

Le montage de chauffage à reflux permet de chauffer à ébullition un mélange réactionnel tout en gardant une quantité fixe de solvant et sans en perdre par évaporation.

• Montage de chauffage à reflux :



- Commencer le montage en **fixant fermement le ballon** (ou bicol ou tricol) avec une **pince plate**.
- Placer le **réfrigérant** sur le col central du ballon en le maintenant par une **pince trois doigts lâche**.
- Alimenter le réfrigérant avec un faible débit d'eau.
- Placer le support élévateur (en position haute) et le système d'agitation/de chauffage sous le ballon. Démarrer l'agitation. Le **support élévateur doit être levé** : il doit pouvoir être enlevé rapidement pour baisser le système de chauffage si la réaction s'emballe.
- Régler le chauffage pour être au **reflux du solvant**. Les vapeurs produites ne doivent pas dépasser le tiers du réfrigérant pour des questions de sécurité.



Ne jamais boucher le réfrigérant !

Ne pas laisser les tuyaux en caoutchouc du réfrigérant en contact avec la plaque chauffante.

- Il est nécessaire de **suivre l'avancement de la réaction**. Pour ce faire, on utilise souvent en TP une analyse du milieu réactionnel par **chromatographie sur couche mince (CCM ; se reporter à la fiche 10)**.

Traitement du brut réactionnel :

A la fin de la transformation chimique, le milieu réactionnel contient les produits obtenus, le solvant, le catalyseur éventuel et les réactifs en excès. Cet ensemble est appelé le **brut réactionnel**. Il faut le traiter pour isoler le produit d'intérêt des autres composés.

Deux cas de figure se présentent :

• Le produit est en solution dans le solvant.

1) On peut alors :

- Isoler le produit d'autres composés solides en réalisant une filtration.
- Faire passer le produit du solvant initial vers un autre solvant : on réalise une **extraction liquide-liquide** (se reporter à la fiche 11).
- Faire passer les autres composés du solvant initial vers un autre solvant : on réalise un **lavage**.

2) A la fin de ces étapes, idéalement, le produit est seul dans un solvant (généralement organique). Cette phase organique est alors **séchée** à l'aide d'un desséchant comme le **sulfate de magnésium anhydre**, pour éliminer les traces éventuelles d'eau.

La phase organique à sécher est placée dans un erlenmeyer. Le desséchant est introduit cuillère par cuillère (ne pas en mettre trop !). Il a tendance à s'agglomérer au fond du récipient en présence d'eau : lorsqu'il virevolte dans le liquide sous agitation (on dit qu'il est pulvérulent), la phase organique est sèche.

3) Le solvant est ensuite éliminé à l'aide d'un **évaporateur rotatif** (se reporter à la fiche 13).

• Le produit a précipité dans le solvant.

Le produit est alors essoré sur un **entonnoir Büchner** ou un verre fritté puis lavé et séché dans une étuve (se reporter à la fiche 12).

Caractérisation du produit :

Diverses techniques permettent de caractériser le produit obtenu :

- **Chromatographie sur couche mince** (se reporter à la fiche 10)
- **Techniques spectroscopiques** : IR, RMN, UV-vis...
- Mesure de la **température de fusion** si le produit est solide (se reporter à la fiche 15)
- Mesure de l'**indice de réfraction** si le produit est liquide (se reporter à la fiche 16)
- Mesure du pouvoir rotatoire spécifique si le produit est chiral (se reporter à la fiche 17)

Les données obtenues peuvent être comparées à la littérature pour vérifier la pureté des produits synthétisés.

Purification du produit :

Si les caractérisations effectuées indiquent la présence d'impuretés, il faut purifier le produit obtenu :

- Si le produit est solide, on peut effectuer une **recristallisation** (se reporter à la fiche 14)
- Si le produit est liquide, on peut effectuer une **distillation** (se reporter au chapitre sur les mélanges binaires)

De nouvelles caractérisations doivent être effectuées pour valider l'efficacité de la purification.

Lorsque le produit semble pur, il est possible de calculer le **rendement de la synthèse** :

$$r = \frac{m_{\text{produit,exp}}}{m_{\text{produit,max}}} \times 100 = \frac{n_{\text{produit,exp}}}{n_{\text{produit,max}}} \times 100$$

avec $m_{\text{produit,exp}}$ la masse de produit obtenue expérimentalement à l'issue des étapes de la synthèse
 $m_{\text{produit,max}}$ la masse de produit que l'on pouvait obtenir théoriquement

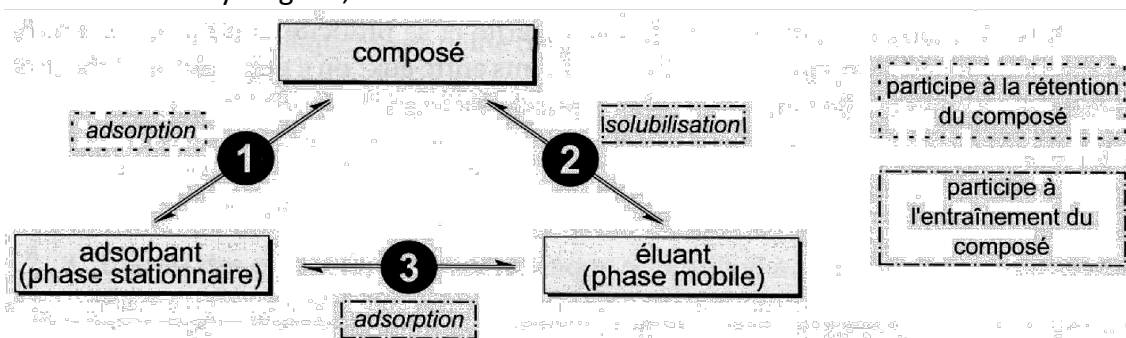
10 – Chromatographie sur couche mince

La **chromatographie sur couche mince (CCM)** est une technique d'analyse qualitative qui permet notamment de suivre l'avancement d'une réaction ou de déterminer la pureté d'un produit. Elle a pour but de **séparer les constituants d'un mélange** afin de les identifier. C'est une **chromatographie dite d'adsorption**.

Principe de la technique :

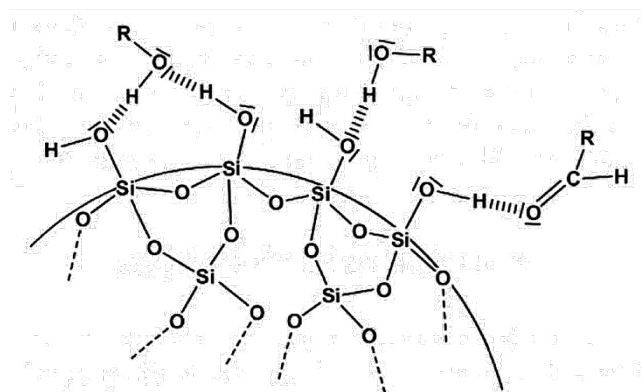
• Lors d'une CCM, le mélange à analyser est déposé sur une **phase stationnaire** (la couche mince sur plaque). La partie inférieure de cette plaque est mise en contact avec un solvant appelée **phase mobile** ou **éluant qui monte par capillarité** : c'est le **phénomène d'élution**.

La séparation des constituants du mélange repose donc sur la **différence d'affinité entre ces derniers et les deux phases**. Les interactions entre ces trois constituants, gouvernées par des interactions faibles de type Van der Waals et liaisons hydrogène, sont résumées sur le schéma suivant :



• Phase stationnaire :

Elle est constituée d'une **couche de silice SiO_2** déposée sur un support en verre, en aluminium ou en plastique. La surface de cette couche de silice présente des **groupes silanol Si-OH** qui sont responsables de la **forte polarité de la silice** et de sa **capacité à établir des liaisons hydrogène** avec l'éluant ou les composés à analyser.



• Phase mobile (éluant) :

L'**éluant** est un **mélange de solvant** qui migre sur la phase stationnaire par capillarité. Selon les solvants utilisés, il est **plus ou moins polaire et protique**.

• Migration des composés :

Les composés déposés sur la phase stationnaire **migrent plus ou moins** selon leur affinité pour la phase stationnaire et la phase mobile.

Quelques exemples :

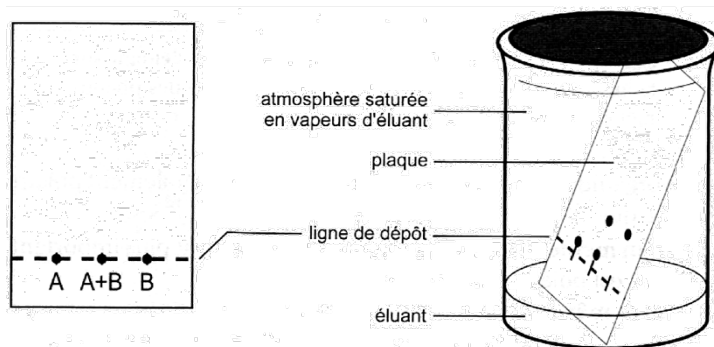
- Un composé apolaire migre avec un éluant apolaire car il est solubilisé.
- Un composé polaire ne migre pas avec un éluant apolaire.
- Un composé polaire migre avec un éluant polaire car il est solubilisé et « poussé » par les interactions entre éluant et plaque de silice.
- Un alcool migre moins qu'une cétone, puisque l'alcool est donneur et accepteur de liaisons hydrogène et qu'il interagit donc davantage avec la silice.

Il existe de nombreux contre-exemples ! La **détermination d'un bon éluant** permettant de séparer différents composés nécessite souvent de **nombreux essais expérimentaux**.

Mise en œuvre pratique :

• Préparation de la cuve :

- Verser l'éluant dans la cuve sur un demi-centimètre de hauteur environ.
- Fermer la cuve afin de **la saturer en vapeur d'éluant**. On ajoute parfois un papier filtre dans la cuve pour aider à la saturation.



• Préparation de la plaque :

- A environ 1 cm du bas, sur la face recouverte de silice, tracer un trait au crayon à papier sans rayer la surface de silice. Il s'agit de la **ligne de dépôt**.
- Indiquer les endroits où seront déposés les différents échantillons.
- **Ne pas toucher la couche de silice avec ses doigts !** Utiliser une pince.

• Dépôt des échantillons :

- Chaque échantillon est dissous s'il est solide ou dilué s'il est liquide dans un solvant volatil ou dans l'éluant. La CCM est une technique sensible, **les échantillons doivent être peu concentrés**.
- Les dépôts sont réalisés à l'aide d'un **tube capillaire**. Ils doivent être les plus petits possibles !
- Si cela est possible, **contrôler la taille des tâches** sous la lampe UV.

• Éluion :

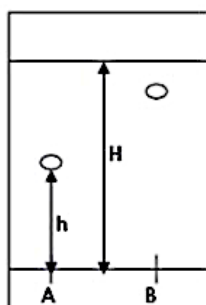
- Introduire la plaque verticalement dans la cuve à l'aide d'une pince. Seul le bas de la plaque (en dessous de la ligne de dépôt) doit plonger dans l'éluant.
- Refermer la cuve et **ne pas la déplacer durant toute la durée de l'éluion !**
- Lorsque le front du solvant arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, la retirer de la cuve. Noter immédiatement ce front au crayon à papier. Sécher la plaque en l'agitant.

• Révélation : Plusieurs techniques sont possibles pour mettre en évidence les composés sur la plaque :

- **Révélation à la lampe UV** (à 254 nm) si les composés peuvent absorber dans l'UV (composés conjugués par exemple). Les plaques de silice communément utilisées sont recouvertes d'un **indicateur fluorescent**, qui émet une radiation verte sous UV. Dès qu'un **composé absorbe dans les UV**, il masque la surface fluorescente et on observe une **tâche sombre**.
- **Révélation chimique** si les composés n'absorbent pas dans l'UV. Il s'agit de **les oxyder** à l'aide de permanganate de potassium ou de diiode, ce qui fait apparaître des tâches colorées. Pour la révélation au permanganate de potassium (la plus utilisée), la plaque est entièrement plongée dans une solution de KMnO_4 puis essorée sur de l'essuie-tout et chauffée à l'aide d'un sèche-cheveu pour faire apparaître les tâches.

Analyse de la plaque :

L'interprétation d'une CCM consiste à comparer les hauteurs relatives des différentes tâches. Pour quantifier l'éluion, on calcule le rapport frontal pour chaque tâche :



Rapport frontal :

$$R_f = \frac{h}{H}$$

- **h** : hauteur de la ligne de base à la tâche en cm
- **H** : hauteur de la ligne de base au front du solvant en cm

11 – Extraction liquide-liquide

L'**extraction liquide-liquide** est une technique largement utilisée en chimie, pour le traitement du brut réactionnel (cf *fiche 9*). Le but est **d'isoler le produit d'intérêt** en le faisant passer dans une phase liquide.

Principe de la technique :

• L'extraction liquide-liquide repose sur la **différence d'affinité d'un produit d'intérêt entre deux phases liquides non miscibles**. Le plus souvent, un de ces deux solvants est l'eau – il constitue alors la **phase aqueuse** – et l'autre solvant est un **solvant organique**. L'extraction se fait alors de la phase aqueuse vers le solvant organique : nous nous placerons dans ce cas.

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

$$P_{(aq)} \rightleftharpoons P_{(org)}$$

→ Pour que l'extraction soit optimale, il faut que la solubilité du composé P soit plus grande dans la phase organique que dans la phase aqueuse.

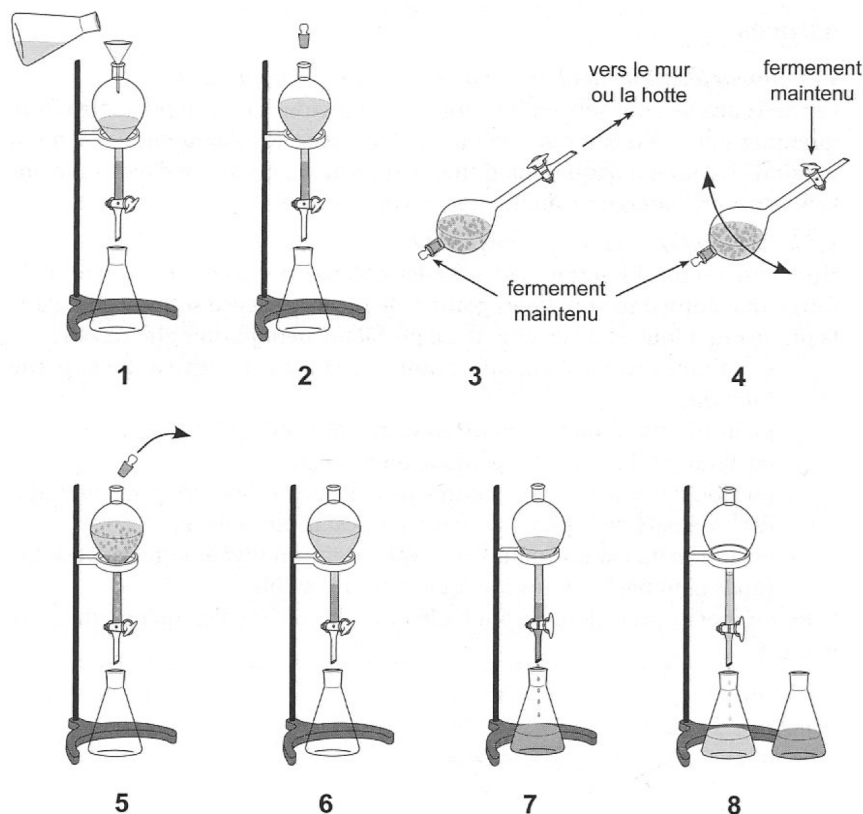
Les deux phases non miscibles subissent une **décantation** avant d'être séparées. On utilise pour l'ensemble de ces étapes une **ampoule à décanter**.

Choix du solvant d'extraction :

Le solvant d'extraction doit avoir les propriétés suivantes :

- Non-miscibilité avec l'eau : il doit se former deux phases
- Bonne solubilisation du composé à extraire
- Toxicité la plus limitée possible
- Faible propension à former des émulsions avec l'eau
- Température d'ébullition basse pour pouvoir être éliminé par l'évaporateur rotatif

Mise en œuvre expérimentale :



- Verser le brut réactionnel puis le solvant d'extraction dans l'ampoule à décanter **à l'aide d'un entonnoir à liquide**.
- Boucher l'ampoule, la retirer de son support et **la tenir par une main au niveau du bouchon** et par l'autre main au niveau du robinet.
- Retourner l'ampoule lentement et ouvrir le robinet pour effectuer un **dégazage**.
- Agiter vigoureusement le contenu de l'ampoule et dégazer de nouveau. Répéter cette opération.
- Replacer l'ampoule sur son support et **retirer le bouchon**. Attendre que les deux phases se séparent par **décantation**.
- Lorsque la limite entre les phases est nette, ouvrir le robinet et collecter la première phase dans un erlenmeyer. Le plus souvent, cette phase est la phase aqueuse car les solvants organiques sont moins denses que l'eau.
- Collecter la seconde phase dans un autre erlenmeyer étiqueté.
- Reverser la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et **recommencer l'opération en ajoutant du solvant d'extraction**.

A retenir : L'extraction utilisant plusieurs petits volumes de solvant est plus efficace que celle utilisant un seul grand volume.

→ On réalise généralement **2 ou 3 extractions** de la phase aqueuse. L'ensemble des phases organiques peuvent être réunies dans un même erlenmeyer.

Quelques astuces :

- Si vous ne savez plus quelle est la phase aqueuse et la phase organique, ajouter quelques gouttes d'eau distillée au contenu de l'ampoule et regarder dans quelle phase elles vont : il s'agit de la phase aqueuse !
- Si l'interface entre les deux phases n'est pas nette (présence d'**émulsion**), on peut faire tourner l'ampoule autour de son axe, agiter légèrement l'interface avec une baguette de verre ou ajouter un peu de solution saturée de chlorure de sodium pour augmenter la densité de la phase aqueuse (qui est généralement la plus dense).



Toujours vérifier que le robinet de l'ampoule à décanter est bien fermé et, par sécurité, placer un erlenmeyer vide ou un bécher poubelle en dessous du robinet.

Toujours dégazer vers le mur, la fenêtre ou encore la vitre en verre devant votre pailleasse !

Ne rien jeter avant la fin de la manipulation, au risque de jeter la phase contenant le produit !

Un peu de vocabulaire :

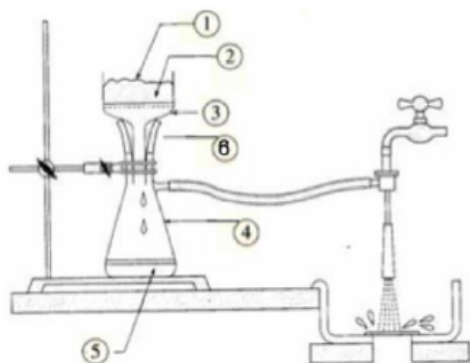
- Le protocole décrit ci-dessus permet d'extraire le produit de la réaction d'un brut réactionnel : on parle d'**extraction**.
- Généralement, les phases organiques réunies sont **lavées par un solvant aqueux** afin d'éliminer certaines impuretés (traces d'acides, de sels...) : c'est une étape de **lavage**. La technique expérimentale est la même que pour l'extraction. Cependant, le **produit reste toujours** dans ce cas **dans la phase organique**. On joue très souvent sur le pH de la solution de lavage pour éliminer certaines espèces chimiques.
- L'extraction peut être optimisée en dissolvant dans la phase aqueuse un sel neutre comme le chlorure de sodium : c'est le **relargage**. Cette étape permet à la foi de **diminuer la solubilité du produit d'intérêt dans la phase aqueuse** et de faire passer les molécules d'eau solubilisées dans la phase organique vers la phase aqueuse.

12 – Filtration

La **filtration** est une technique classique de chimie, utilisée pour séparer un solide d'un liquide, par exemple après une étape de synthèse ou après une étape de recristallisation.

Une filtration simple, à l'aide d'un papier filtre, est souvent lente et ne permet pas une séparation optimale du solide et du liquide. Le liquide est donc souvent **aspiré à l'aide d'une trompe à eau ou d'une pompe** : on parle de **filtration sous vide** ou **filtration sur Büchner**.

Dispositif expérimental :



- 1 : Solide
- 2 : Papier filtre
- 3 : Entonnoir Büchner,
- 4 : Fiole à vide
- 5 : Filtrat
- 6 : Cône en caoutchouc qui assure l'étanchéité de la jonction

Un **entonnoir Büchner** est un entonnoir en porcelaine ou en plastique dont le fond est troué à la manière d'un tamis. Un papier filtre est adapté au fond de l'entonnoir.

Remarque : Parfois le solide est constitué de particules trop fines. On utilise alors un entonnoir en verre fritté, dont la porosité est adaptée à la taille des particules de solide à filtrer.

Mise en œuvre expérimentale :

- Fixer la fiole à vide au bâti de la paillasse à l'aide d'une pince trois-doigts.
- **Humidifier le papier filtre** à l'aide du solvant de la réaction. **Ouvrir le robinet de la trompe à eau** (de sorte à avoir un débit important).
- **Verser le mélange à filtrer dans le Büchner**, rincer le ballon avec le solvant de façon à bien récupérer tout le solide. Ne pas oublier d'enlever le barreau aimanté et de le rincer également.
- Lorsque tout le liquide est passé dans la fiole à vide, casser le vide en décollant le Büchner de la fiole, puis fermer le robinet de la trompe à eau.



Toujours casser le vide avant de couper l'eau pour éviter tout retour d'eau dans la fiole à vide !

Lavage du solide :

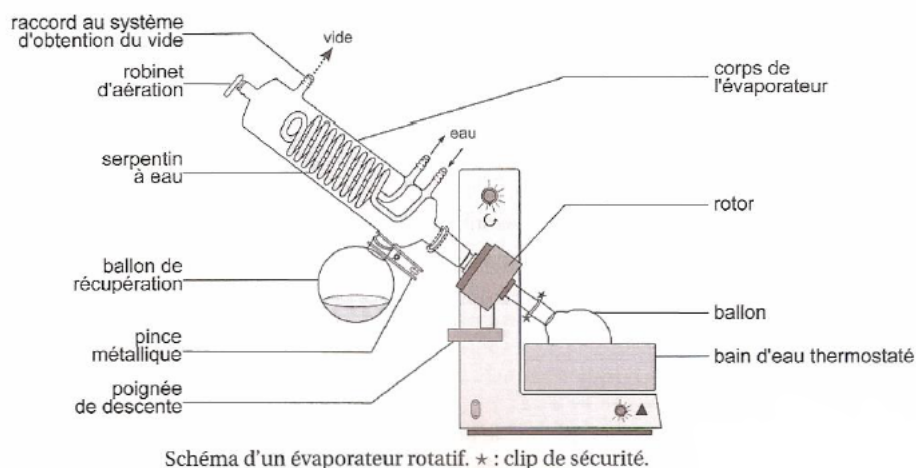
- Casser le vide. Ajouter le solvant de lavage (de sorte à recouvrir le solide). Casser les agrégats de solide avec une spatule ou une baguette en verre, de sorte que tout le solide soit au contact du solvant de lavage. Cette étape s'appelle la **trituration**.
- Refaire le vide pour éliminer le solvant de lavage. On parle d'**essorage du solide**.

Un tel lavage peut éventuellement être effectué plusieurs fois, si nécessaire.

13 – Évaporateur rotatif

A l'issue d'une synthèse, le composé d'intérêt se trouve parfois en solution dans un solvant organique, qu'il faut éliminer.

L'**évaporateur rotatif** permet de réaliser une **distillation rapide et efficace du solvant**, sans exposer les molécules organiques (parfois fragiles) à un chauffage trop important et prolongé, grâce à une **diminution de la pression**. Le composé d'intérêt est alors obtenu sous la forme d'une huile ou d'une poudre.



Intérêt :

- Un évaporateur rotatif est utilisé **sous pression réduite** (obtenue à l'aide d'une pompe à vide ou d'une trompe à eau). Abaisser la pression permet d'**abaisser la température d'ébullition du solvant**, et ainsi de ne pas chauffer le composé d'intérêt trop fort et/ou trop longtemps. Le ballon est placé dans **un bain thermostaté**, ce qui permet tout de même d'augmenter légèrement la température et de faciliter la vaporisation du solvant.

- Le ballon d'évaporation est mis **sous rotation continue** : un film de liquide se forme alors sur la paroi interne du ballon ce qui permet d'accélérer la vaporisation du solvant et d'agiter le contenu du ballon.

Mise en œuvre expérimentale :

Mise en route :

- Vérifier que le ballon récupérateur est vide ou contient le même solvant que celui à évaporer.
- Préchauffer le bain d'eau thermostaté.
- **Tarer le ballon vide** puis y placer le mélange à purifier. Relier le ballon à l'évaporateur rotatif et le fixer à l'aide d'un clip de sécurité.
- Mettre le ballon **en rotation** puis le **plonger dans le bain thermostaté**.
- Ouvrir la trompe à eau puis **placer le système sous vide**.

Pendant la distillation

On peut visualiser la vaporisation du solvant en observant l'ébullition du mélange, la condensation du solvant dans le ballon de récupération ou encore un refroidissement du ballon (la vaporisation est endothermique).

Après la distillation

- **Ouvrir progressivement le robinet d'aération** pour remettre le système sous pression atmosphérique.
- Soulever le ballon hors du bain et arrêter la rotation.
- Éteindre le bain thermostaté et fermer le robinet de la trompe à eau.
- Retirer le ballon. Le peser et en déduire la masse de composé d'intérêt récupéré.

14 - Recristallisation

A la fin des étapes du traitement du brut réactionnel, le produit d'intérêt contient encore souvent des impuretés. Si ce produit est solide, il est possible de **le purifier par recristallisation**.

Principe de la technique :

• Une **recristallisation** consiste à **solubiliser à chaud un composé solide impur dans un minimum de solvant** dans lequel le **composé d'intérêt est insoluble à froid**. En refroidissant, le **composé recristallise** tandis que les impuretés restent en solution.

→ Cette technique est donc basée sur la **différence de solubilité à chaud et à froid** du produit et des impuretés dans un solvant, appelé **solvant de recristallisation**.

• Choix du solvant de recristallisation :

Un **bon solvant de recristallisation** est tel que :

- Le composé d'intérêt y est soluble à chaud mais insoluble à froid
- Les impuretés sont solubles à chaud et à froid

Un tel solvant n'est pas toujours facile à trouver ! Il est possible d'utiliser un mélange de deux solvants si besoin.

• Pour la majorité des solides, **la solubilité augmente avec la température**. Ainsi, le solvant de recristallisation est **porté au reflux** pour solubiliser davantage le composé d'intérêt et les impuretés.

Remarque : Il est préférable d'éviter un solvant dont la température d'ébullition est très élevée car le chauffage risquerait de détériorer le composé d'intérêt.

Quand la solution est refroidie, la solubilité diminue jusqu'à la **précipitation du composé d'intérêt** : il recristallise. Il ne faut pas ajouter une trop grande quantité de solvant de recristallisation au risque d'empêcher cette recristallisation.



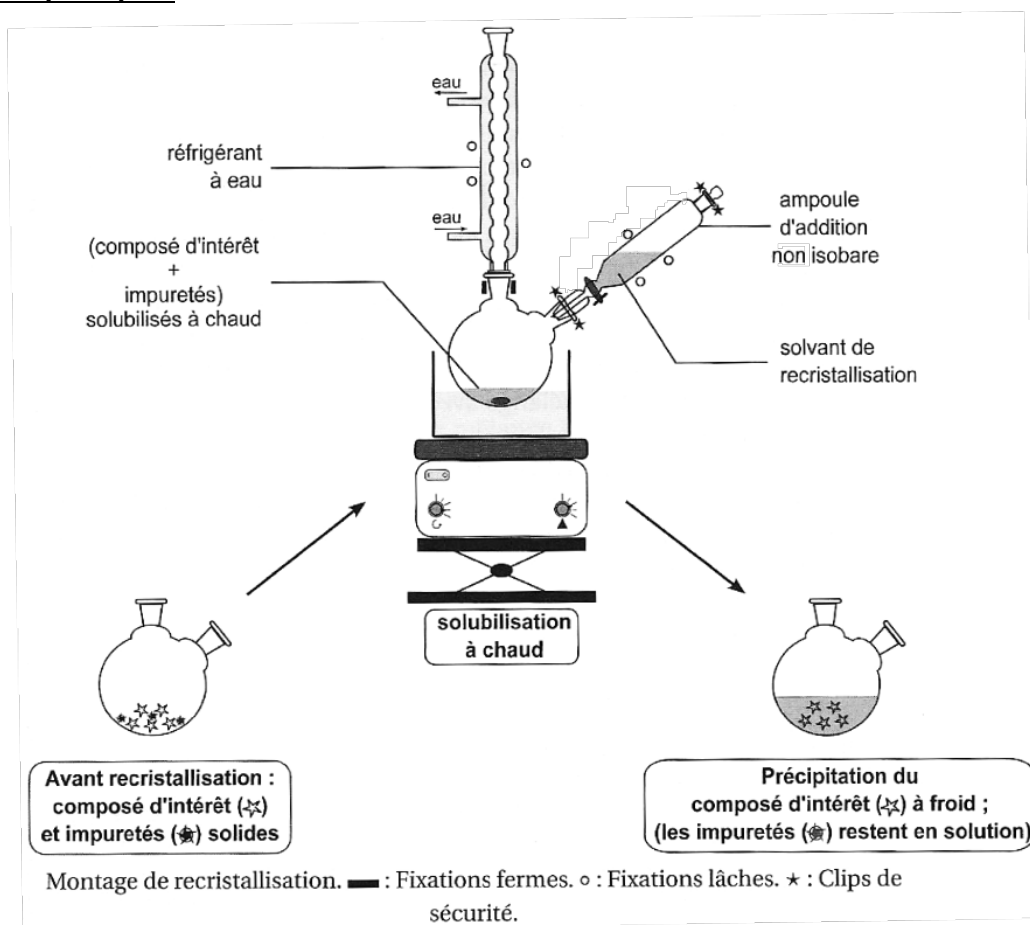
De façon irrémédiable, une **partie du composé d'intérêt restera dissous** dans le solvant de recristallisation, ce qui entraîne une **chute du rendement** pour la synthèse. Il est donc important de ne faire une recristallisation que si le produit n'est pas suffisamment pur pour son utilisation ultérieure !

• L'**efficacité de cette étape de recristallisation** est étudiée en regardant :

- La pureté du produit à l'issue de la recristallisation
- Le **rendement de la recristallisation** défini par :

$$r = \frac{m_{\text{produit recristallisé}}}{m_{\text{produit brut introduit}}}$$

Mise en œuvre pratique :



- Introduire une **masse connue de produit brut** dans un **ballon bicol** avec un barreau aimanté. L'insérer dans un **montage de chauffage à reflux** (cf fiche 9).
- Adapter une **ampoule de coulée isobare remplie avec le solvant de recrystallisation** sur le rodage latéral du bicol.
- Recouvrir le solide avec le **minimum de solvant**. Mettre sous agitation et **porter au reflux du solvant**.
- Lorsque le reflux est atteint, si le solide n'est pas totalement dissous, rajouter quelques gouttes de solvant jusqu'à dissolution complète, **en attendant bien le rétablissement du reflux entre chaque ajout**.
- Baisser le dispositif de chauffage et **laisser le contenu du ballon revenir lentement à température ambiante**.
- Essorer le solide sur entonnoir Büchner, le laver avec un peu de solvant de recrystallisation puis le sécher à l'étuve.
- Vérifier la pureté du produit.

Que faire si le produit ne recrystallise pas ?

- On peut **plonger le ballon dans un bain eau-glace** : en abaissant la température du mélange, on diminue la solubilité du composé dans le solvant de recrystallisation.
- Un blocage cinétique peut empêcher la précipitation, le système est dans un **état métastable**. On peut alors gratter le fond du ballon avec une baguette en verre pour **créer des points de nucléation** ou introduire un cristal du composé pur si l'on en dispose.
- Si trop de solvant a été ajouté, le produit ne recrystallisera pas !



Lors d'un refroidissement trop rapide, le solide piège en recrystallisant une grande partie des impuretés, ce qui rend la purification peu efficace ! Il n'est donc pas recommandé de plonger directement le ballon dans un bain eau-glace.

15 – Détermination d'une température de fusion

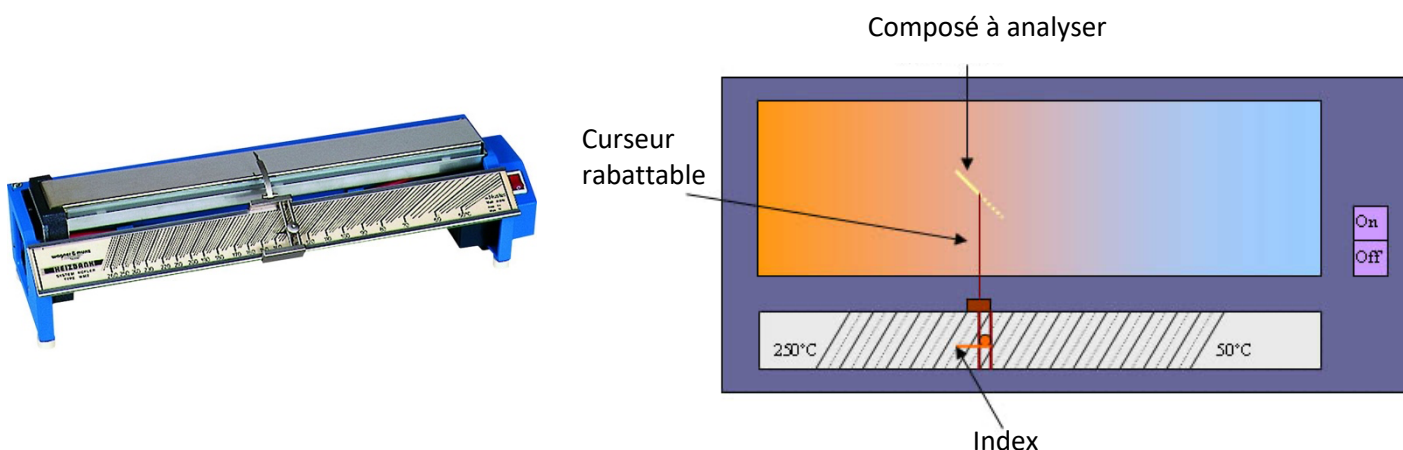
La **mesure d'une température de fusion** est une méthode facile et rapide permettant de vérifier la pureté d'un composé chimique, à l'état solide. Pour la mesurer, l'appareil le plus utilisé est le **banc Kofler**.

Dispositif expérimental :

- Le **banc Kofler** est constitué d'une plaque métallique reliée à deux thermistances à ses extrémités : l'une imposant une « faible » température (autour de 50°C) et une imposant une température élevée (autour de 250°C). Lorsque l'équilibre est atteint, il existe donc un **gradient linéaire de température entre les deux extrémités du banc**.

L'appareil doit donc être allumé environ 1h à l'avance pour que l'équilibre thermique soit atteint.

- Le solide dont on cherche à déterminer la température de fusion est **déposé sur la partie froide du banc** puis poussé à l'aide d'une spatule. Un **curseur rabattable** permet de repérer la position à laquelle le solide fond. Ce curseur est relié à un **index** qui permet de lire la température sur une échelle graduée, après **étalonnage du banc**.



Mise en œuvre pratique :

- Sécurité :** Le banc Kofler est un objet très chaud : il doit être manipulé **sans gants** et à **l'écart de tout produit inflammable**.

- Étalonnage du banc :** Avant chaque mesure, le banc Kofler doit être **étalonné avec un solide étalon dont la température de fusion est tabulée**. Le solide étalon est choisi tel qu'il ait une **température de fusion proche de celle du composé à analyser**.

- Déposer une quantité de solide étalon **aussi faible que possible** sur la partie froide du banc.
- Déplacer les grains de solides à l'aide de la spatule fournie, **lentement** et en essayant de garder une **ligne diagonale au milieu du banc**.
- Une fois que la fusion commence, continuer à avancer de sorte à obtenir une moitié du composé à l'état liquide et une moitié du composé à l'état solide.
- **Repérer la limite de fusion à l'aide du curseur rabattable.**
- **Déplacer l'index verticalement** de sorte à amener son extrémité sur la valeur de la température de fusion du solide étalon.
- Nettoyer le banc à l'aide d'un **morceau de coton sec** (soit perpendiculairement au banc, soit en allant vers la zone froide).



Ne plus déplacer l'index mobile après cet étalonnage !

- Mesure de la température de fusion du composé à analyser :

- **Procéder comme décrit précédemment** en utilisant le composé à analyser. Ne pas déposer de gros grains de solide mais essayer de déposer plutôt une fine poudre.
- Positionner le curseur à l'endroit où le solide fond.
- **Lire la température de fusion du solide à l'aide de l'index mobile.**
- Nettoyer le banc avec un **morceau de coton et un peu d'éthanol**.

Critère de pureté :

- La mesure de la température de fusion d'un composé permet de juger de la **pureté d'une espèce chimique**.

Le banc Kofler ayant une **précision de 1°C**, on considère généralement que le composé est pur si sa température de fusion est égale à la température de fusion tabulée $\pm 2^{\circ}\text{C}$ (en tenant donc compte des incertitudes sur l'étalonnage du banc et sur la mesure).

- Si la température de fusion est différente de celle tabulée, plusieurs explications sont possibles :

- Si $T_{fus} < T_{tabulée}$, cela est dû à la **présence d'impuretés** (l'explication sera donnée dans le chapitre sur les diagrammes binaires en fin d'année). Il est donc nécessaire de purifier le solide obtenu (par recristallisation par exemple).
- Si $T_{fus} > T_{tabulée}$, le **solide** est probablement encore **mouillé** par du solvant. Le solvant s'évapore en consommant de l'énergie ce qui « retarde » la fusion du solide. Il faut alors sécher davantage le solide, en le plaçant à l'étuve par exemple.

16 – Réfractométrie

La **réfractométrie** (mesure de l'indice de réfraction) est une technique d'analyse rapide et simple à mettre en œuvre d'un produit à l'état liquide. Elle permet :

- d'identifier le produit analysé en comparant l'indice mesuré à des valeurs tabulées
- de vérifier la pureté du liquide
- de déterminer la composition d'un mélange (en utilisant une courbe d'étalonnage)

→ Pour le mesurer, un **réfractomètre d'Abbe** est le plus souvent utilisé.



Rappel sur l'indice de réfraction :

- L'**indice de réfraction** n_i est lié à la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu i :

$$n_i = \frac{c}{v_i} \geq 1$$

avec v_i la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu i

c la vitesse de propagation de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Il dépend de différents paramètres :

- la **longueur d'onde** λ du rayon incident
- la **température** T du milieu

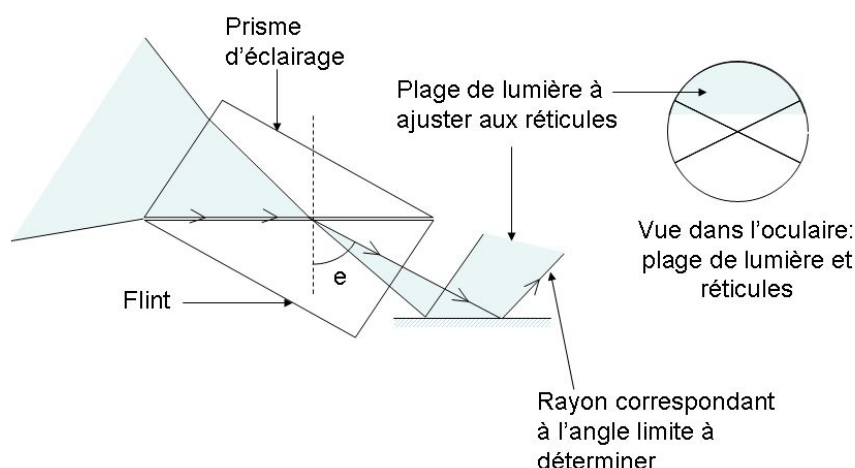
Dans la littérature, les indices de réfractions sont indiqués à la **longueur d'onde de 589 nm**, ce qui correspond à la raie D du sodium, et à la température de **20°C**. Ils sont donc notés n_D^{20} .

- Un rayon lumineux peut subir une **réfraction** (un changement de direction) lorsqu'il passe d'un milieu transparent d'indice de réfraction n_1 à un milieu transparent d'indice de réfraction n_2 . Ce phénomène est décrit par les **lois de Snell-Descartes**.

Principe de la technique :

- Le liquide étudié est déposé sur le **prisme fixe** (en verre flint). Ce verre a un **indice de réfraction** de l'ordre de 1,7, **supérieur à l'indice de réfraction de la plupart des liquides organiques**.

Lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu moins réfringent (le liquide organique) à un milieu plus réfringent (le verre flint), il se rapproche de la normale au dioptré. On observe une zone éclairée jusqu'à un certain **angle limite** qui correspond au cas où la lumière incidente est rasante.



- La lumière d'éclairage est le plus souvent blanche (une simple lampe de bureau). L'indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde du rayon incident, la lumière est donc dispersée (c'est le principe de formation d'un arc-en-ciel). Un ensemble de prisme permet de compenser cet effet pour observer une lumière blanche à la sortie du réfractomètre.

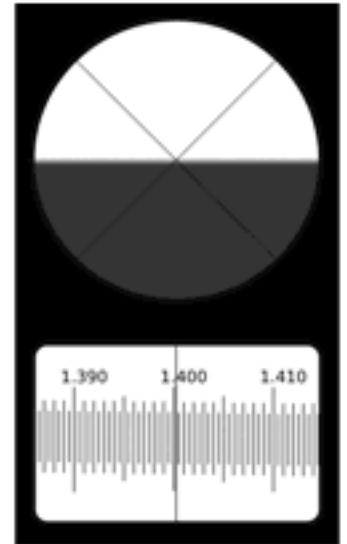
Mise en œuvre pratique :

- Diriger le prisme vers une **source lumineuse blanche** (une lampe de bureau souvent).
Il est également nécessaire d'ouvrir la **fenêtre d'éclairage de l'oculaire** (il s'agit parfois d'une lampe interne).
- Relever le prisme mobile et déposer quelques gouttes de liquide sur le prisme fixe de façon à le recouvrir. Rabattre ensuite le prisme mobile.



Attention à **ne pas rayer le prisme** ! Utiliser une pipette en plastique et ne pas toucher la surface du prisme.

- En regardant dans l'oculaire :
 - En tournant la molette, faire apparaître la **ligne de séparation entre zone claire et zone sombre**.
 - Actionner l'autre molette de façon à **supprimer les irisations** et à rendre la séparation la plus nette possible.
 - Amener la ligne de séparation **au milieu du croisillon**.
 - Lire sur l'échelle graduée la valeur de l'indice de réfraction



- Nettoyer les deux faces du prisme avec un coton et un peu d'éthanol.

Remarque : Si la mesure n'a **pas été effectuée à 20°C**, il est nécessaire de **corriger la valeur trouvée** avant de la comparer à une valeur dans la littérature :

$$n_D^{20} = n_D^T + 0,00045 (T - 20)$$

avec T la température en °C

et n_D^T l'indice de réfraction mesuré expérimentalement

Cette formule n'est pas à apprendre et sera redonnée au besoin.

17 - Polarimétrie

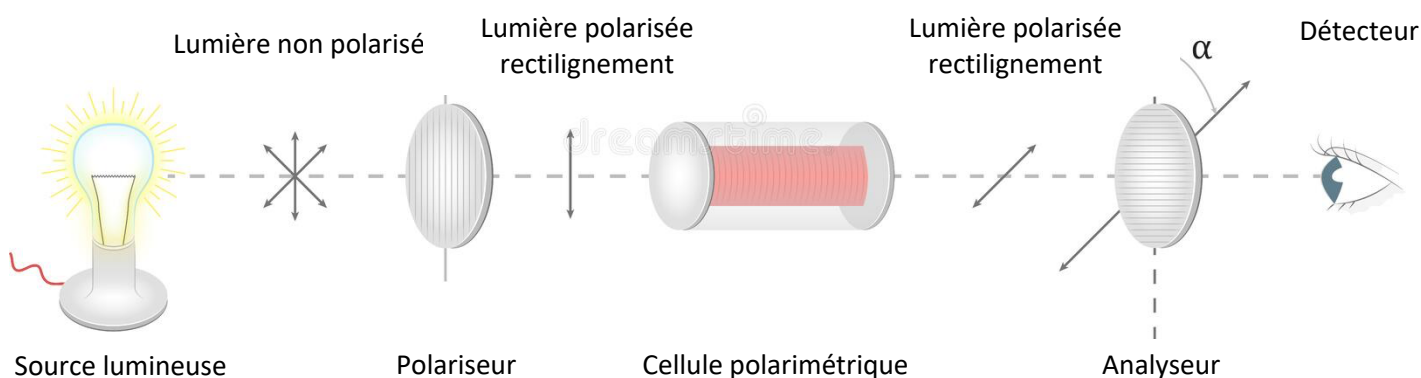
Les **molécules chirales** possèdent une **activité optique** : elles dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Une mesure de cette déviation permet de **caractériser des molécules chirales** ou des mélanges optiquement actifs.

→ La mesure de l'activité optique est réalisée à l'aide d'un **polarimètre de Laurent**.



Principe de la technique :

- Un polarimètre de Laurent est composé de :
 - Une **source lumineuse** qui produit une lumière monochromatique non polarisée (le plus souvent une lampe à vapeur de sodium)
 - Un **polariseur fixe**
 - Une **cellule polarimétrique** contenant la solution à analyser
 - Un **analyseur mobile** qu'il est possible de tourner à l'aide d'une molette



Historiquement, l'appareil avait un fonctionnement relativement simple. Initialement, le **polariseur** et l'**analyseur** sont **placés perpendiculairement pour qu'aucune lumière n'arrive à l'observateur**. L'échantillon est ensuite introduit, déviant le plan de polarisation de la lumière et permettant à l'observateur de recevoir de la lumière. On doit **tourner l'analyseur d'un angle α afin de retrouver l'obscurité**. α correspond à la déviation créée par l'échantillon : il s'agit du **pouvoir rotatoire de la solution**.

- Aujourd'hui, le fonctionnement de l'appareil a évolué afin d'avoir une **détermination plus précise du pouvoir rotatoire**.

Dans l'oculaire, le champ de vue est divisé verticalement en **deux demi-plages d'intensité lumineuse différente**. En tournant la molette, on passe d'une situation où un côté est très brillant tandis que l'autre est sombre à la situation symétrique. Entre les deux, il existe un réglage de molette pour lequel on observe une **zone de pénombre uniforme** : on parle d'**équi-pénombre**. La détermination du pouvoir rotatoire est effectuée en réglant la molette pour observer l'équi-pénombre.



Equi-pénombre

Rappel : Loi de Biot

Le **pouvoir rotatoire α d'une solution** contenant un composé chiral énantiopur vérifie :

$$\alpha = [\alpha] \times l \times c$$

avec l la longueur de la cuve du polarimètre (en dm)

c la **concentration massique** de la substance chirale (en g.mL⁻¹)

$[\alpha]$ le **pouvoir rotatoire spécifique** de la substance chirale, qui dépend de la longueur d'onde de la lumière, de la température... (en °.mL.g⁻¹.dm⁻¹)

La loi de Biot est **additive** : si plusieurs composés chiraux sont présents en solution, alors

$$\alpha = \sum_i [\alpha]_i \times l \times c_i$$

Mise en œuvre pratique :

- Allumer la lampe.
- **Remplir la cellule polarimétrique de solvant seul en évitant de piéger des bulles d'air** (ou des particules solides). On réalise un « **blanc** » : ajuster la position de l'analyseur afin d'observer l'équi-pénombre.
- **Rincer la cellule polarimétrique** avec l'échantillon puis la remplir.
- **Ajuster la position de l'analyseur pour observer de nouveau l'équi-pénombre.**
- Relever la valeur du **pouvoir rotatoire** qui correspond à l'angle dont a tourné l'analyseur entre le blanc et la mesure.
- Vider la cuve et la nettoyer.