

Manipulations - TP

Table des matières

1	Sécurité	4
1.1	Pictogrammes	4
1.2	Précautions	5
1.3	Déchets	5
2	Verrerie	7
3	Spectroscopie	10
3.1	Spectroscopie UV-visible	10
3.1.1	Spectrophotomètre	10
3.2	Utilisations	11
3.2.1	Spectre	11
3.2.2	Loi de BEER-LAMBERT	11
3.2.3	Dosage par étalonnage	12
3.2.4	Cinétique	13
3.3	Spectroscopie infrarouge	13
3.3.1	Spectrophotomètre FT/IR classique	13
3.3.2	Spectrophotomètre ATR	13
3.3.3	Mesure	13
4	Tables de données	15
4.1	En ligne	15
4.1.1	Sites	15
4.1.2	Applis dédiées	15
4.2	Papier : HandBook of Chemistry and Physics	15
4.2.1	Méthodes de recherche	15
4.2.2	Données disponibles	16
5	Montages de base	17
5.1	Consignes générales	17
5.2	Calcul du rendement	17
6	Dissolution et dilution	19
6.1	Pesée	19
6.2	Dissolution	19
6.3	Dilution	19
7	Montage à reflux	21



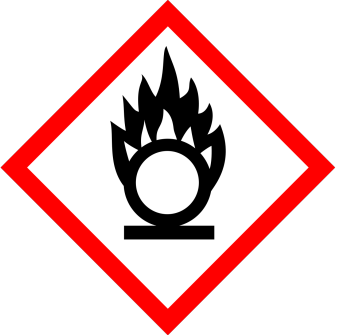



8	Décantation	22
8.1	Principe physique	22
8.2	Manipulation	22
8.3	Utilisations	23
8.3.1	Séparation de deux phases	23
8.3.2	Extraction	23
9	Filtration	24
9.1	Filtration simple	24
9.2	Filtration Büchner	24
9.3	Filtration sur verre fritté	25
9.4	Lavage et essorage	25
10	Séchage	26
10.1	Séchage d'un solide	26
10.2	Séchage d'un liquide	26
10.2.1	Tamis moléculaire	26
10.2.2	Formation d'hydrate	27
11	Distillation	28
11.1	Distillation simple	28
11.2	Distillation fractionnée	29
11.3	Entrainement à la vapeur	30
11.4	Montage de Dean-Stark	31
12	Chromatographie	32
12.1	Principe physique	32
12.1.1	Phase fixe et phase mobile	32
12.1.2	Chromatographie de partage	33
12.1.3	Chromatographie d'adsorption	34
12.2	Manipulations	34
12.2.1	Chromatographie sur colonne	34
12.2.2	Chromatographie sur couche mince	35
12.3	Autres chromatographies	37
12.3.1	Chromatographie d'exclusion stérique	37
12.3.2	Colonnes échangeuses d'ions	37
13	Recristallisation	38
13.1	Principe	38
13.2	Matériel	39
13.3	Réalisation de la manipulation	39
13.4	Validation	40
14	Extracteur de Soxhlet	41
14.1	Montage	41
14.2	Principe de fonctionnement	41
14.3	Intérêt	42

15	Température de fusion	43
15.1	Matériel : le banc Kofler	43
15.2	Réalisation de la mesure	43
15.2.1	Étalonnage	43
15.2.2	Mesure	44
15.3	Conclusion : pureté du produit	44
15.4	Autre méthode	44
16	Réfractomètre	46
16.1	But	46
16.2	Matériel : réfractomètre d'Abbe	46
16.3	Réalisation de la mesure	47
16.4	Pureté du produit	47
17	Densité	48
17.1	Densimètre	48
17.2	Pycnomètre à liquide	48
17.3	Pycnomètre à solide	49

Chapitre 1




Sécurité

1.1 Pictogrammes

Substances explosibles	Inflammable	Comburant
		
<i>nitroglycérine, dynamite, TNT</i>	<i>essence, alcool, grisou</i>	<i>O₂, KNO₃, sucre</i>
Gaz sous pression	Corrosif	Toxique aigüe
		
<i>N₂, argon, O₂ plongée</i>	<i>acides, bases, oxydants</i>	<i>arsenic, cyanure, brome, dichlore</i>

Le pictogramme SGH04, apposé sur les bouteilles de gaz sous pression, signale deux risques : le risque d'éclatement du contenant et le risque de fuite de gaz.

Le pictogramme SGH05 signale les substances corrosives capables de détruire les tissus vivants (peau, yeux, muqueuses) et/ou d'endommager les métaux.

Nocif ou irritant	CMR / STOT	Danger pour les organismes aquatiques
		
<i>orties, pollen, venins, nickel</i>	<i>Plomb, pesticide, amiante, cigarette</i>	<i>Plastiques, métaux lourds</i>

CMR : cancérigène, mutagène, reprotoxique

STOT : toxiques ayant une affinité pour un organe cible (foie, système nerveux central, reins, etc.).

Les allergisants cutanés sont signalés par le pictogramme SGH07, les allergisants respiratoires par le SGH08.

1.2 Précautions

- Porter une blouse et des lunettes de protection
- S'attacher les cheveux
- Ne pas manger, ne pas boire
- Porter éventuellement des gants
- Manipuler sous la hotte en marche en chimie organique
- Se laver régulièrement et soigneusement les mains

1.3 Déchets

Déchets non récupérés

- Mis à l'évier
 - Cations : sodium, potassium, ammonium, calcium, magnésium
 - Anions : chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate, dihydrogénophosphate, hydrogénophosphate, hydrogénécarbonate, thiosulfate et tétrathionate.
 - Après neutralisation pour ramener le pH entre 5,5 et 8,5 : carbonate, phosphate
 - Après dilution à au plus 10^{-4} mol.L⁻¹ : fer (II), fer (III), zinc (II), cobalt (II), cuivre (II), étain (II), aluminium (III)
 - Solutions aqueuses acides et basiques diluées, en faisant couler de l'eau pour diluer.
- Mis à la poubelle
 - Tous les solides inertes : oxydes de fer, silice, ...
 - Papiers filtres usagés, hors présence de métaux lourds
 - Plaques de chromatographie

Déchets liquides

- Produits organiques : deux conteneurs
 - Produits organiques non halogénés : solvants, aldéhydes, alcools, acides aminés, enzymes, . . .
 - Produits organiques halogénés
- Acides : trois conteneurs
 - Acide nitrique
 - Acides minéraux oxydants autres que nitrique : perchlorique, chromique, . . .
 - Acides minéraux non oxydants : chlorhydrique, sulfurique, . . .
- Bases
 - Bases minérales
- Oxydants
 - Autres toxiques en phase aqueuse : permanganate, thiocyanate, chromate et dichromate, . . .

Déchets solides

- Cations métalliques non spécifiques et pas à l'évier
 - Un flacon par cation
- Produits organiques solides
 - Sac plastique étiqueté

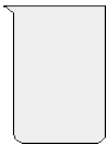
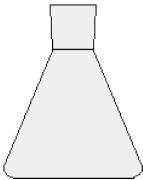
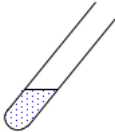



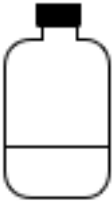
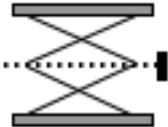

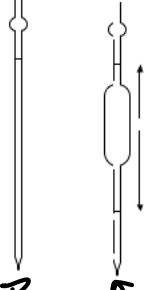
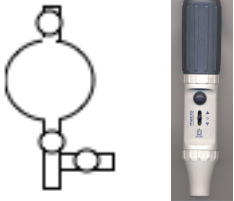
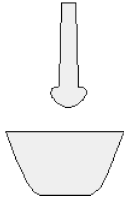
Déchets spécifiques

Baryum, Iode, Argent

Chapitre 2


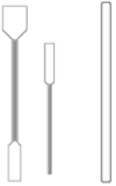
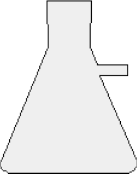

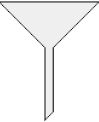



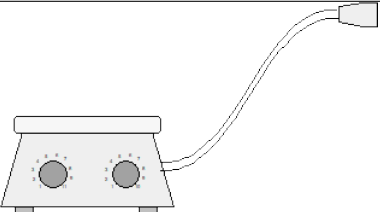

Verrerie

Verrerie de chimie minérale

bécher	erlenmeyer	tube à essais	flask jaugé
			
éprouvette graduée	burette	flacon	support élévateur
			
pipette graduée	pipette jaugée	propipette	mortier + pilon
			

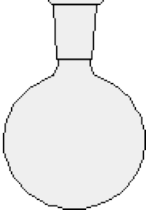
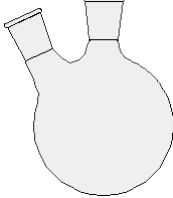
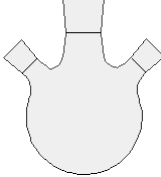

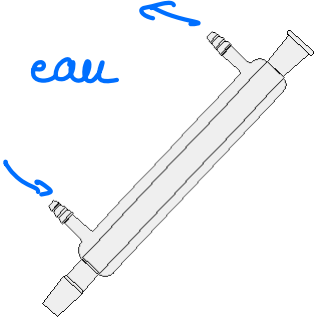
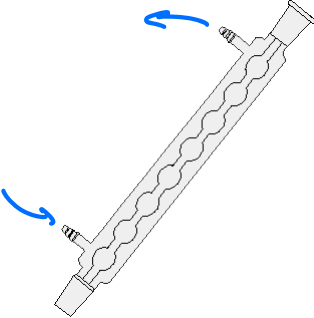
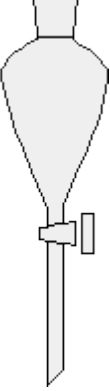
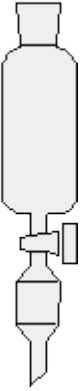
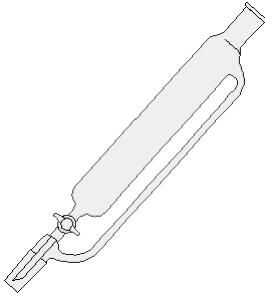
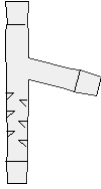

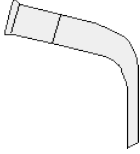
1 trait

2 traits

<p>pisette</p> 	<p>spatule + canne en verre</p> 	<p>fioule à vide</p> 
<p>entonnoir à solide</p> 	<p>entonnoir à liquide</p> 	<p>entonnoir Büchner</p> 
<p>cristalliseur</p> 	<p>verre à pied</p> 	<p>verre de montre</p> 
<p>noix pince</p> 	<p>agitateur chauffant</p> 	<p>valet</p> 

→ trompe à eau ou pompe

Verrerie de chimie organique

ballon	bicol	tricol
		
piriforme	réfrigérant droit	réfrigérant à boules
		
ampoule à décanter	ampoule de coulée	ampoule de coulée isobare
		
colonne de Vigreux	thermomètre	allonge de rectification
		

Chapitre 3

Spectroscopie

Introduction

La lumière visible est constituée d'ondes dont la longueur d'onde λ varie de 400 à 750 nm.



On représente généralement le spectre visible sur une étoile à six branches.

Trois couleurs primaires :

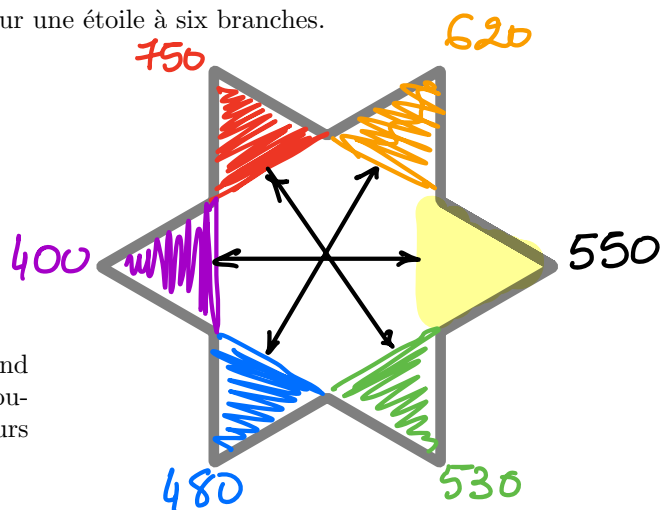
rouge, bleu, jaune

Trois couleurs secondaires :

orange, vert, violet

Deux couleurs sont dites **complémentaires** quand elles sont situées face à face sur le triangle des couleurs : à elles deux, elles contiennent les trois couleurs primaires.

Exemple : rouge/vert

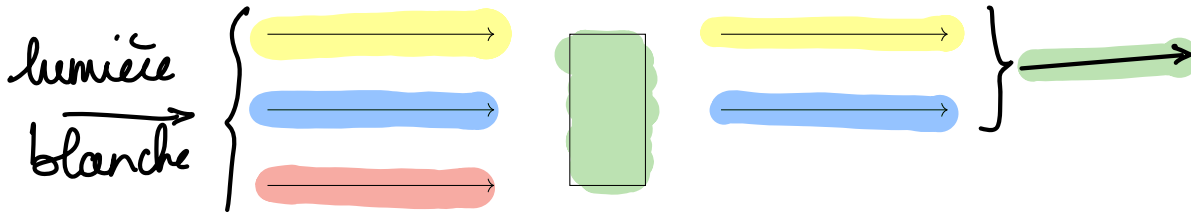


3.1 Spectroscopie UV-visible

3.1.1 Spectrophotomètre

Principe

On irradie une substance avec de la lumière blanche. La matière absorbe une partie des longueurs d'onde et apparaît de la couleur complémentaire de la longueur absorbée.



Lumière blanche Cuve : produit coloré Lumière transmise
 La solution absorbe le **rouge** : elle apparaît **de la couleur complémentaire = vert**

Mesure

Pour chaque longueur d'onde λ , on mesure l'intensité lumineuse incidente I_0 et l'intensité lumineuse résultante I .

On peut en déduire deux valeurs :

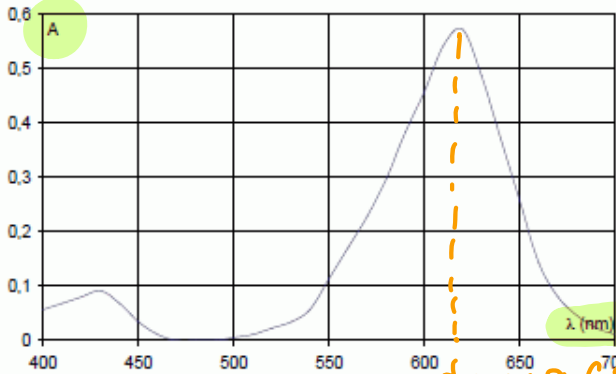
— la transmittance T

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\times 100)$$

— l'absorbance : A

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

On trace alors le **spectre d'absorbance** de la substance, qui est la variation de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ de la longueur d'onde incidente.



\Rightarrow solution bleue

Chaque substance est caractérisée par son maximum (ou ses maxima) et ses épaulements.

3.2 Utilisations

3.2.1 Spectre

Le spectre peut être utilisé pour caractériser une substance, soit par sa forme, soit par la valeur de ses maxima.

On utilise alors des tables de spectre et on identifie une substance par superposition. Cette méthode est surtout utilisée en spectroscopie infrarouge.

3.2.2 Loi de Beer-Lambert

Elle permet de relier la concentration de la substance étudiée à l'absorbance.

$$A = \varepsilon \ell c$$

avec

- A : absorbance sans dimension
- ε : coefficient d'extinction molaire en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ℓ : longueur de la cuve en cm
- c : concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Attention : cette relation linéaire n'est vérifiée que pour des solutions diluées, soit des concentrations telles que $A < 1,5$. On parle ensuite de **saturation**.

Lorsque plusieurs substances sont traversées par la lumière, alors l'absorbance est la somme des absorbances de chacune des espèces.

$$A = \sum_i \varepsilon_i \ell c_i$$

Ceci a une conséquence lors des mesures. En effet,

A (mesurée) = A (substance étudiée) + A (solvant) + A (cuve).

Or ce qui nous intéresse est seulement A (substance étudiée). On réalise alors ce qu'on appelle un **blanc**, c'est-à-dire une cuve qui contient tout sauf la substance que l'on veut étudier. On mesure son absorbance que l'on peut déduire ensuite de celle mesurée, afin d'obtenir la valeur A (substance étudiée). Cette opération est appelée "zéro" : on ramène à zéro la valeur A (solvant) + A (cuve). Cette opération doit être répétée pour chaque longueur d'onde étudiée.

Il convient de faire les mesures dans la même cuve qui a servi à faire le blanc et la cuve doit être rincée avec la solution dont on souhaite mesurer l'absorbance.

3.2.3 Dosage par étalonnage

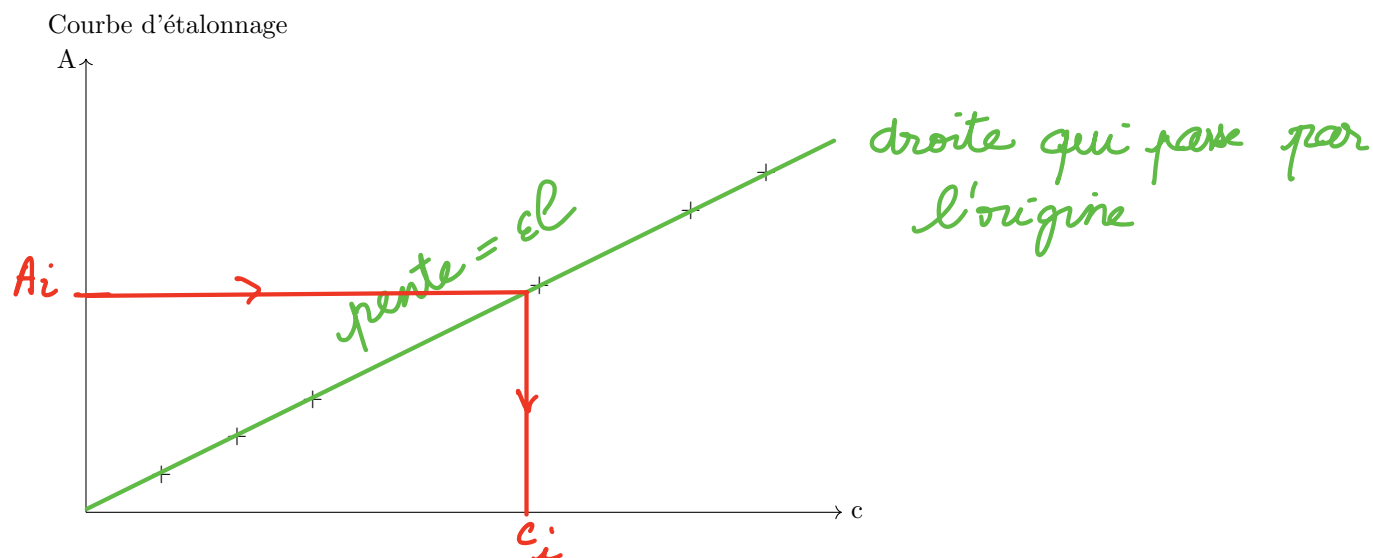
Cette loi permet de déterminer des concentrations inconnues en utilisant une courbe d'étalonnage. On trace la variation de l'absorbance en fonction de la concentration pour des solutions de concentrations connues. On reporte alors sur la droite obtenue l'absorbance de la solution de concentration inconnue et on en déduit sa concentration. Pour que cette évaluation soit la plus **précise** possible, il faut se situer à la longueur d'onde où l'absorbance est maximale.

Méthode

- Solution - mère : fiole jaugée (solvant) } dissolution pesée
- Solutions - filles : pipettes jaugées } dilutions fioles jaugées
- Choix de la longueur d'onde : λ_{max} ($A = A_{\text{max}}$) → précision max.
- Blanc, mesures de A

Exploitation

- Mesure de " A_i " = absorbance de la solution de concentration inconnue c_i
- Projection sur la droite



3.2.4 Cinétique

Cette technique permet aussi de suivre l'évolution de concentrations au cours du temps et est très utilisée en cinétique

3.3 Spectroscopie infrarouge

Il existe actuellement deux technologies distinctes.

3.3.1 Spectrophotomètre FT/IR classique

Spectrophotomètre InfraRouge à Transformée de Fourier

C'est une technique d'absorption directe, comme la spectroscopie UV-visible.

Il faut emprisonner le produit dans un contenant qui n'absorbe pas les infrarouges. Il est donc impossible d'utiliser du verre ou du plastique. On choisit habituellement du bromure de potassium (KBr).

- Pour un produit solide, on le réduit en poudre fine, on le mélange avec du bromure de potassium, puis à l'aide d'une presse, on réalise une pastille qui sera ensuite placée sur le trajet lumineux.
- Pour un produit liquide, on peut placer une goutte du composé pur entre deux plaques de bromure de potassium ou l'utiliser en suspension dans un solvant comme le nujol.

Le bromure de potassium étant très sensible à l'eau, il faut utiliser un produit parfaitement anhydre.

3.3.2 Spectrophotomètre ATR

Réflexion Totale Atténuée

On utilise un cristal d'un matériau transparent en IR (sélénure de zinc, germanium, diamant). Le produit à étudier est simplement déposé à la surface du cristal et ne nécessite pas de contenant (donc pas de KBr).

Le cristal a un indice de réflexion élevé : à l'interface cristal - produit, il y a réflexion totale. Cependant, la densité du produit est très inférieure à celle du cristal : le faisceau pénètre sur une courte distance dans le milieu le moins dense (onde évanescence) et interagit avec le produit. Il y a alors perte d'une partie du signal lorsque la longueur d'onde correspond à l'une de celle absorbée par les liaisons.

3.3.3 Mesure

Différence avec la spectroscopie UV-visible

Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, on utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon, et l'opération est répétée de nouveau, de multiples fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

Les longueurs d'onde absorbées correspondent aux énergies de vibration des liaisons.

On trace ensuite un spectre : transmittance (T) en fonction du nombre d'onde (σ), le nombre d'onde étant l'inverse de la longueur d'onde (exprimé généralement en cm^{-1}).

Chapitre 4

Tables de données

4.1 En ligne

4.1.1 Sites

- Généraliste
 - Wikipedia
 - Wolfram alpha (anglais)
- Spécialiste
 - Spectres UV, IR et thermo : WebBook NIST
 - Spectres IR, RMN : Spectral Database for Organic Compounds SDBS
 - Éléments : periodictable.com (anglais), elementschimiques.fr (français)
 - Données industrielles : Lelementarium
 - Tableau périodique et données physico-chimiques : periodni (plusieurs langues dont français)

4.1.2 Applis dédiées

- Wolfram Alpha
- Tableau périodique : Merck TPE, PSE HD, application gratuite
- Conversions : Science Converter

4.2 Papier : HandBook of Chemistry and Physics

Physical Constants of Organic Compounds

4.2.1 Méthodes de recherche

- Corpus principal
 - Ordre alphabétique des substituants
 - Nom trivial
- Synonym index of Organic Compound
- Relie les noms triviaux et les noms commerciaux, renvoie au numéro

4.2.2 Données disponibles

Number	Numéro valable uniquement dans le HandBook	Permet de visualiser la représentation de la molécule
Name	Nom systématique	
Synonymes	Nom trivial	
Mol Form	Formule brute	Dans l'ordre C - H - ordre alphabétique
CAS	Numéro d'enregistrement	Utilisé dans toutes les bases de données
Mol Wt	Masse molaire <i>g.mol⁻¹</i>	
Physical Form	Forme physique stable à 25°C, sous 1 atm = <i>1,013 bar</i>	État physique, couleur, éventuellement forme cristalline
mp/°C	Température de fusion	Dec : se décompose Tp : point triple
bp / °C	Température d'ébullition. L'exposant indique la pression si elle est différente de 1 bar	Sp : se sublime Sub : se sublime partiellement Dec : se décompose Exp : explose
den g/cm ³	Masse volumique	L'exposant indique la température
n _D	Indice de réfraction pour la raie D du sodium	L'exposant indique la température de la mesure
Solubility	Solubilité	qualitatif

cation / anion

Mol Form : Molecular Formula

mp : melting point

bp : boiling point

den : density

Chapitre 5

Montages de base

5.1 Consignes générales

- Un montage se construit de bas en haut, se démonte de haut en bas.
- Une pince par pièce de verrerie
- Toujours un support élévateur sous un chauffe-ballon ou un bain réfrigérant positionné de façon à pouvoir retirer la source de chauffage rapidement
- Dans un réfrigérant, l'eau entre par le bas et sort par le haut.
- Le type de barreau magnétique droit ou ovoïde ("olive") doit être adapté à la verrerie utilisée.
- Un volume de 10 mL se mesure à l'éprouvette, 10,0 mL à la pipette jaugée.
- Pour utiliser un papier pH, on trempe une baguette en verre dans la solution et on dépose une goutte sur un petit morceau de papier déposé sur une plaque à godets
- Si un contrôle de la température du milieu réactionnel doit être fait, le thermomètre doit plonger dans la solution.
- Un bon usage de la burette est conditionné par l'absence de bulles d'air (et le rinçage avec le réactif titrant).

Les données de sécurité des substances chimiques engagées dans les manipulations sont indiquées dans le sujet, il revient au candidat d'en prendre connaissance et de juger de la pertinence ou non de porter des gants. Il est indispensable de retirer les gants après avoir manipulé, pour utiliser un appareil de mesure, ou reprendre un stylo ou la calculatrice par exemple.

5.2 Calcul du rendement

Un rendement se calcule par rapport au réactif limitant. Il faut donc commencer par calculer les quantités de matière de chacun des réactifs et identifier le réactif en défaut (quantité n_R , coefficient stoechiométrique ν_R).

On mesure ensuite la quantité de produit, souvent via la masse obtenue ou un dosage (quantité n_P , coefficient stoechiométrique ν_P).

Le rendement est alors le rapport entre l'avancement de la réaction ($\xi = \frac{n_P}{\nu_P}$) et l'avancement maximal, c'est-à-dire l'avancement obtenu par consommation de tout le réactif en défaut ($\xi_{max} = \frac{n_R}{\nu_R}$)

$$r_{dt} = \frac{n_P \cdot \nu_R}{n_R \cdot \nu_P}$$

Soit en utilisant les masses

$$r_{dt} = \frac{m_P \cdot \nu_R \cdot M_R}{m_R \cdot \nu_P \cdot M_P}$$

Rappel

Soit d la densité et $\rho = \frac{m}{V}$ la masse volumique

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

$$\rho_{eau} = 1 \text{ kg.L}^{-1} = 1 \text{ g.ml}^{-1}$$

Chapitre 6

Dissolution et dilution

6.1 Pesée

La pesée se fait soit dans un sabot (ou une coupelle) de pesée pour les petites quantités, soit dans un cristallisateur de pesée pour les grandes quantités.

Lors de l'utilisation d'une balance de précision (balance à cage), il faut clore les battants de la balance lors de la réalisation de la pesée.

La pesée directe d'un solide dans une fiole jaugée est déconseillée.

Remarque : si la transvasement complet n'est pas possible par rinçage, il faut repeser le contenant après transfert pour calculer la masse réellement utilisée.

6.2 Dissolution

- Introduire le solide dans un bécher.
- Rincer le sabot de pesée à l'aide du solvant de dissolution et verser ce solvant dans le bécher.
- Agiter à l'aide d'une canne en verre ou d'un agitateur magnétique la solution jusqu'à ce qu'elle soit homogène. on peut éventuellement chauffer à l'aide d'un bain chaud pour favoriser la dissolution.
- Transvaser dans la fiole jaugée.
- Rincer le bécher avec le solvant de dissolution et ajouter cette solution de rinçage dans la fiole jaugée.
- Mélanger.
- Compléter au trait de jauge.
- Homogénéiser : une bonne homogénéisation nécessite d'agiter en retournant la fiole jaugée.

6.3 Dilution

Lors d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière :

$$C_{mere}V_{mere} = C_{fille}V_{fille}$$

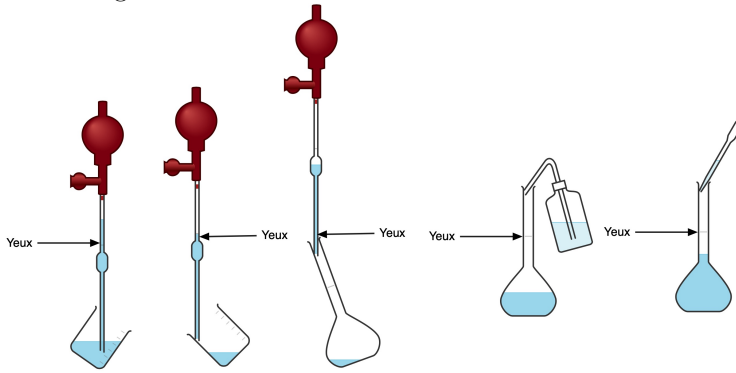
Le facteur de dilution f vaut :

$$f = \frac{C_{mere}}{C_{fille}} = \frac{V_{fille}}{V_{mere}}$$

Manipulation

- Verser la solution mère dans un bécher de prélèvement.
- Rincer la pipette avec la solution mère.
- Prélever le volume souhaité et l'introduire dans la fiole jaugée.

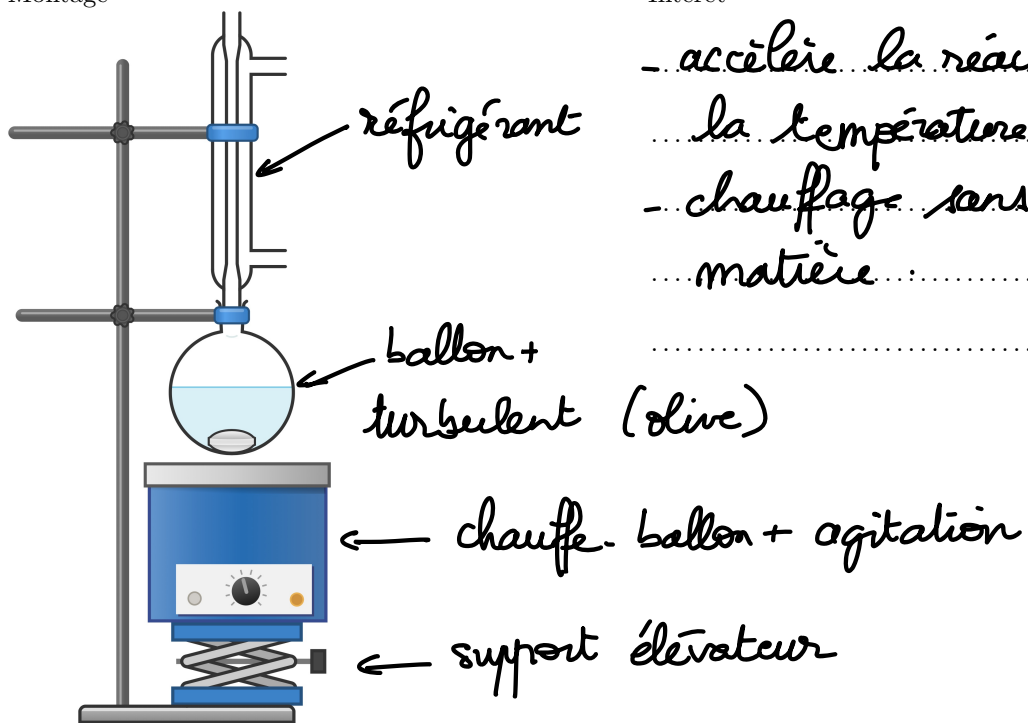
- Remplir aux 3/4 avec le solvant.
- Agiter.
- Compléter au trait de jauge.
- Homogénéiser.



Chapitre 7

Montage à reflux

Montage



Intérêt

- accélère la réaction en augmentant la température
- chauffage sans perte de matière

Les durées de reflux sont à comptabiliser à partir du début de la condensation des vapeurs et non à partir du début du chauffage.

Chapitre 8

Décantation

But : *séparer deux phases liquides non miscibles*

8.1 Principe physique

Densité

On prend en compte uniquement la densité du solvant, qui est le constituant principal de chaque phase.

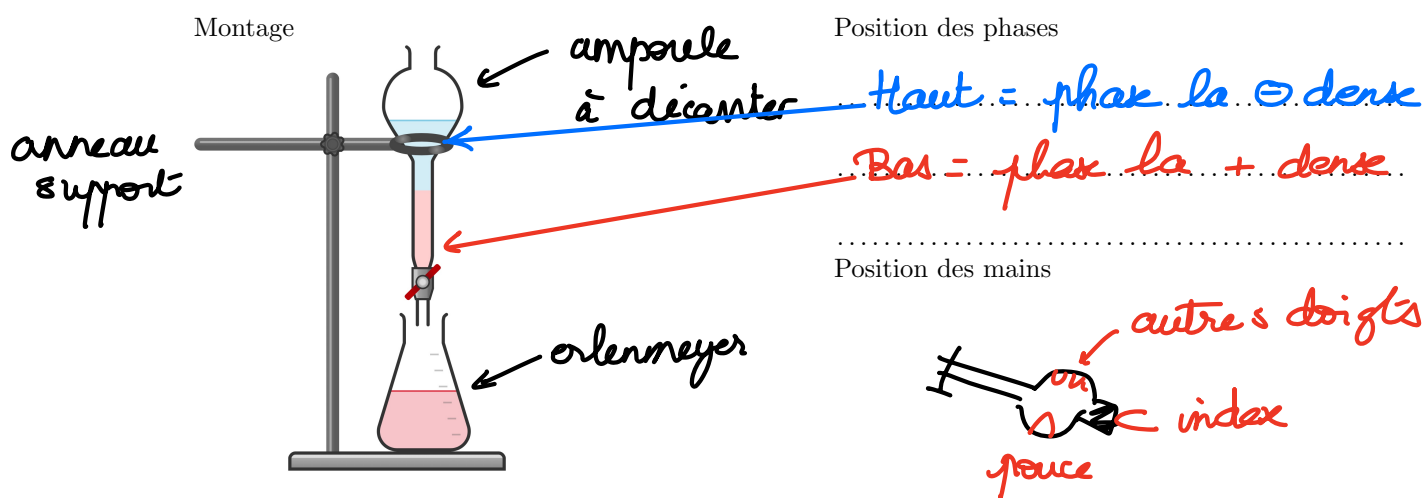
Phase aqueuse : $d = 1$ par définition

Phase organique : densité à chercher dans les tables de données



Si la phase organique est principalement composée d'un solvant chloré, sa densité est plus grande que celle de l'eau. Si le solvant est non chloré, alors il est moins dense que l'eau.

Remarque : on peut repérer la position de la phase aqueuse en ajoutant une goutte d'eau dans l'ampoule et en regardant où elle s'arrête.

8.2 Manipulation



Précautions

— *petit du robinet*  ouvert  fermé

- bouchon enlevé au repos
- dégazer régulièrement lors de l'agitation
- agitation modérée et longue

Émulsion

S'il y a formation d'une **émulsion**, on peut améliorer la séparation en ajoutant un composé inerte dans la phase inférieure de façon à augmenter sa densité. On peut aussi créer un tourbillon au niveau de la phase intermédiaire avec une canne en verre ou en faisant tourner l'ampoule entre ses mains. Si l'émulsion est stable, une centrifugation peut permettre d'en venir à bout.

8.3 Utilisations

8.3.1 Séparation de deux phases

- Synthèse produisant deux phases ou ayant nécessité des produits non miscibles
- Résultat d'hydrodistillation

On peut alors utiliser un **relargage** : un ajout de chlorure de sodium dans la solution aqueuse permet de saturer celle-ci afin d'améliorer le passage du produit désiré en phase organique.

8.3.2 Extraction

On veut retirer une espèce d'une phase donnée. On ajoute alors un solvant non miscible au premier qui va entraîner

soit une espèce **désirée** : on parle alors d'**extraction**,

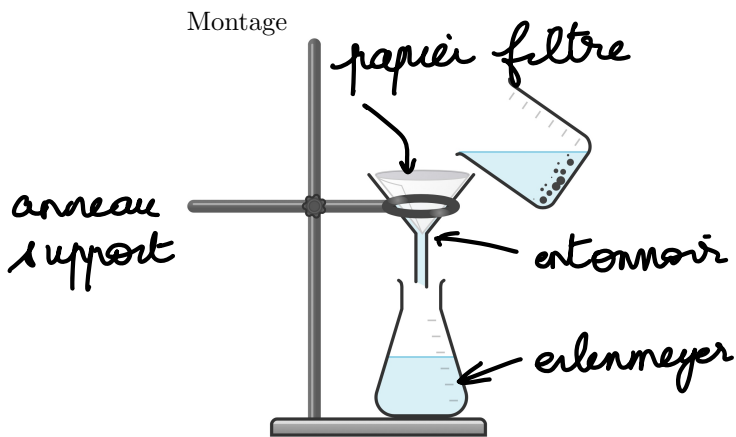
soit une espèce **non désirée** : on parle alors de **lavage**. Le lavage permet d'éliminer des impuretés, traces de réactifs ou sous-produits. Il se fait à l'aide d'une solution qui est ensuite retirée de l'ampoule. Cette solution peut soit solubiliser l'impureté, soit réagir avec elle.

Les deux phases sont mises en contact par agitation (robinet fermé). Il se produit généralement une surpression due au passage d'une petite partie du solvant organique en phase gazeuse. Il faut donc régulièrement penser à dégazer.

Chapitre 9

Filtration

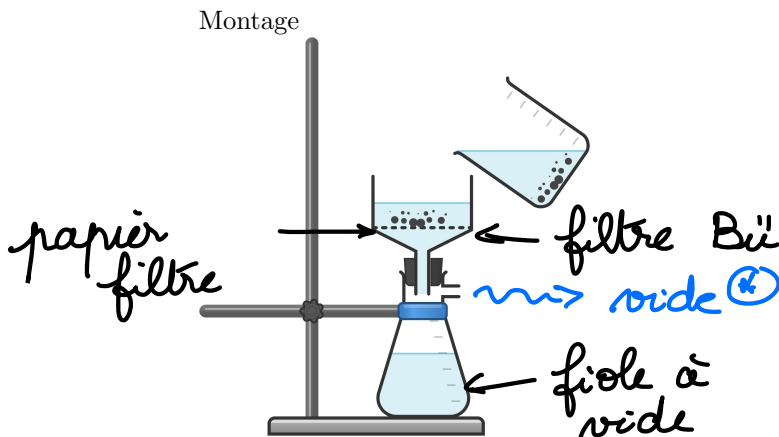
9.1 Filtration simple



Intérêt / Inconvénient

peu de matériel.....
peu efficace:.....
- lent.....
- solide humide.....

9.2 Filtration Büchner



Intérêt / Inconvénient

Rapide.....
Efficace pour récupérer le liquide.....
Perte de solide sur le papier filtre

Le papier déposé sur le filtre doit être préalablement imbibé de solvant.

⊛ trompe à eau / pompe à vide

9.3 Filtration sur verre fritté

Le frittage est un procédé de fabrication qui consiste à chauffer et comprimer ces particules de verre avec un liant comme le glycérol qui se détruit sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce avec des interstices de taille égale.

Il existe différentes porosités de fritté référencés par un numéro qui correspond à une dimension de pores en micron.

Numéro	00	0	1	2	3	4	5
taille des pores (μm)	251 à 500	161 à 250	101 à 160	41 à 100	17 à 40	11 à 16	4 à 10

Le montage est le même que celui de la filtration Büchner, sans papier.

Avantage / Inconvénient

⊕ lent que la Büchner
pas de perte de solide sur le verre

9.4 Lavage et essorage

Pour laver un solide sur filtre, il faut :

- couper l'aspiration,
- verser le solvant de lavage
- triturer le solide avec une canne en verre pour mettre impuretés et solvant en contact
- filtrer sous vide à nouveau

Essorer le solide consiste à presser dessus avec une spatule pour faire sortir un maximum de solvant, le tout sous aspiration.

Chapitre 10

Séchage

But : *Enlever des traces d'eau*.....

10.1 Séchage d'un solide

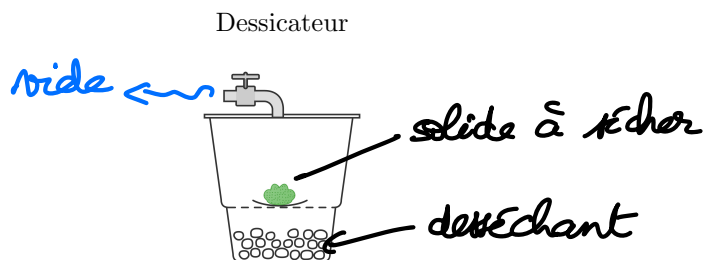
Par ordre d'efficacité croissante :

Air libre.....

Etuve.....

Pression faible.....

.....



Le **silica gel** est un solide qui absorbe la vapeur d'eau, d'où son utilisation dans les gardes et les dessiccateurs. Sa couleur change quand il est saturé. Il se recycle par chauffage à 200°C.

10.2 Séchage d'un liquide

10.2.1 Tamis moléculaire

Tamis moléculaire

Un tamis moléculaire est un minéral à base de silice ayant une structure cristalline tridimensionnelle présentant des cavités et des canaux dont les surfaces peuvent adsorber les petites molécules. C'est un solide poreux qui a la propriété d'agir comme un tamis à l'échelle moléculaire. Il s'agit d'une classe d'adsorbant qui a la capacité de retenir certaines molécules à l'intérieur de ses pores. Dans l'idéal, il possède des pores de petite taille distribués de manière homogène. Il a de ce fait une grande surface spécifique.

Zéolithe (Molécule naturelle)

Une zéolithe, ou zéolite, est un minéral faisant partie d'un groupe de cristaux formés d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, dont les espaces vides connectés sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau.

Les ions et les molécules d'eau sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques, d'autre part une déshydratation partielle réversible, et la possibilité de remplacer l'eau par une autre phase adsorbée.

Solide utilisé : tamis moléculaire de 3 Å (1 ångström = 10^{-10} m), correspondant à la taille d'une molécule d'eau.

Observations : l'absorption de l'eau provoque l'apparition de bulles d'air à la surface du solide.

Avantages et inconvénients

- efficace, rapide
- recyclage par chauffage à l'étuve
- cher

10.2.2 Formation d'hydrate

Sulfate de magnésium anhydre

Le sulfate de magnésium MgSO_4 anhydre est un solide poudreux. Par absorption d'eau, il s'hydrate sous forme de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, solide qui s'agglomère.

On ajoute donc du desséchant jusqu'à ce qu'il ne s'agglomère plus.

Avantages et inconvénients

- efficace mais lent
- peu cher
- difficilement recyclable, il perd six molécules d'eau à 150°C , puis une à 200°C
- presque universel, il peut sécher un produit contenant n'importe quelle fonction chimique sauf les amines

Chlorure de calcium anhydre

Le chlorure de calcium CaCl_2 s'hydrate sous forme de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Avantages et inconvénients

- peu cher, efficace mais lent
- éviter les alcools, phénols, amines, amides et esters qui se complexent avec le desséchant
- recyclable partiellement, perd quatre molécules d'eau à 30°C , puis 2 à 200°C
- peut servir à la place du silica gel pour les gardes

Sulfate de sodium anhydre et carbonate de sodium anhydre

Le sulfate de sodium Na_2SO_4 s'hydrate sous forme de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le carbonate de sodium Na_2CO_3 de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Avantages et inconvénients

- assez lent et peu efficace
- le carbonate de sodium est le seul efficace avec les amines

Récapitulatif

	Tamis	MgSO_4	Na_2SO_4	CaCl_2	Na_2CO_3
Hydrocarbures	x	x		x	
Etheroxydes	x	x		x	
Alcools	x	x	x		x
Amines	x				x
Halogénures	x	x	x	x	
Carbonyles, esters, amines	x	x	x		x

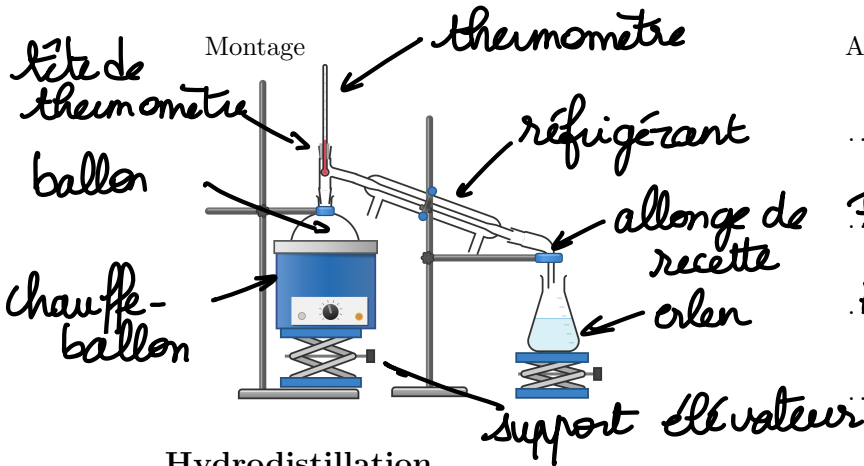
Chapitre 11

Distillation

Buts

Extraire un composé d'un mélange solide ou liquide
Purifier un liquide

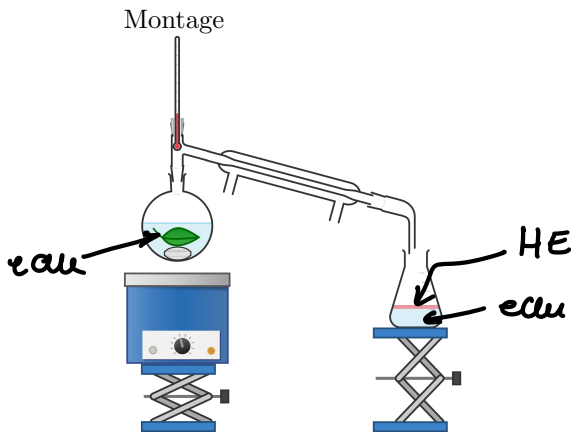
11.1 Distillation simple



Avantage / Inconvénient

Rapide
Peu efficace pour séparer
Extraction mais pas
purification

Hydrodistillation



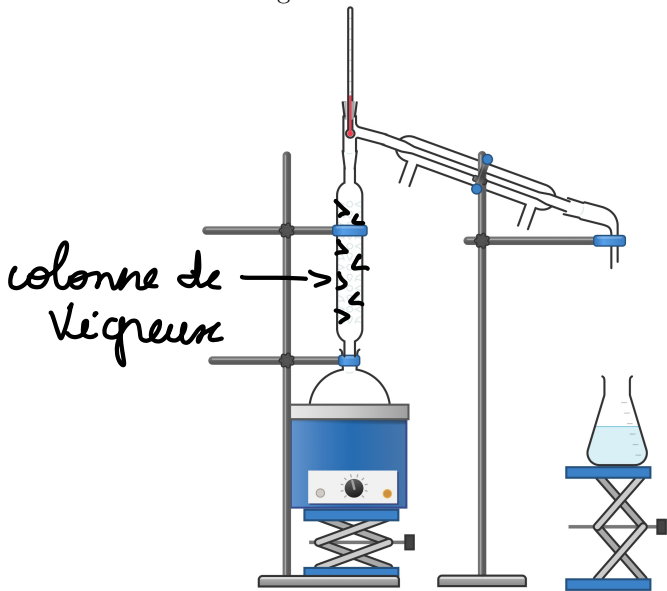
Avantage / Inconvénient

Chauffage au \oplus à 100°C
N'abîme pas les produits,
même fragiles
 \Rightarrow H.E.

H.E = huile essentielle

11.2 Distillation fractionnée

Montage

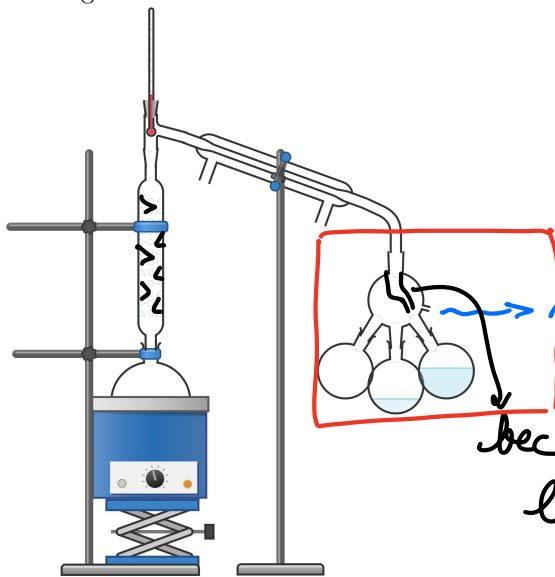


Avantage / Inconvénient

Lent
Séparation efficace
Technique de purification

Distillation sous vide

Montage

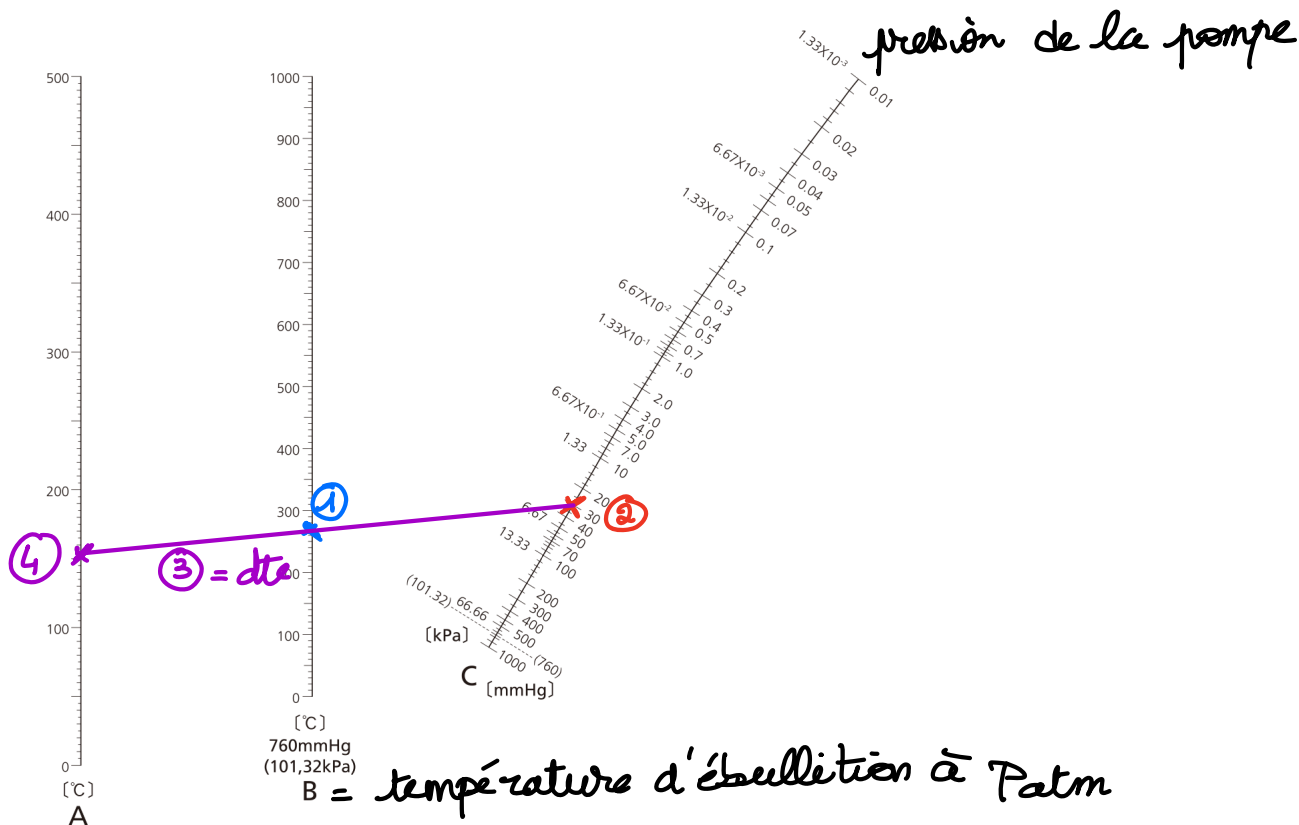


Avantage / Inconvénient

Rapide
Technique de purification
Pénible à mettre en œuvre

→ séparateur de Pouly
bec verseur qui permet de choisir
le ballon de récupération

Nomographe

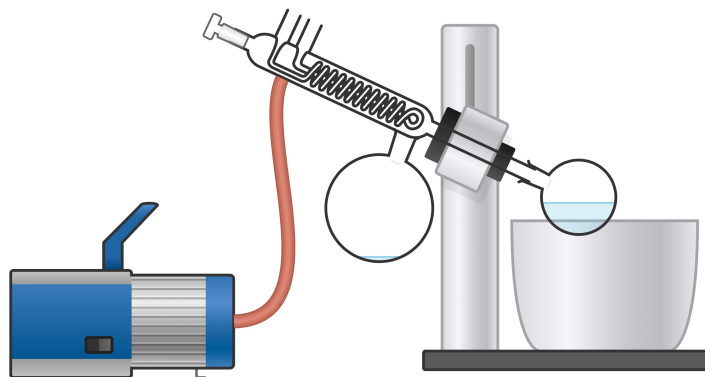


A : température d'ébullition sous le vide de la pompe ④

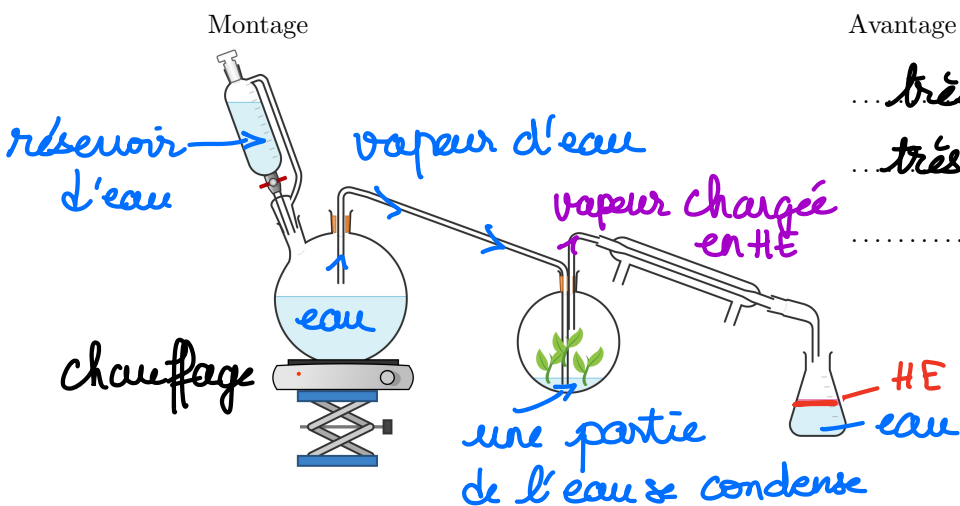
B : Hand Book (bp) ①

C : lecture sur le manomètre de la pompe ②

Évaporateur rotatif



11.3 Entraînement à la vapeur



Avantage / Inconvénient

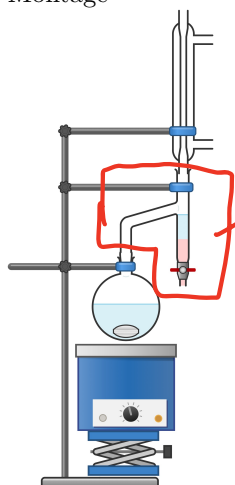
... très lent

... très doux

.....

11.4 Montage de Dean-Stark

Montage



appareil de
Dean-Stark

Technique de synthèse.....

Permet de soustraire l'eau

... au fur et à mesure de

... la synthèse.....

(cf Chap. 15)

Chapitre 12

Chromatographie

Buts

Identifier une espèce.....

Séparer / purifier.....

12.1 Principe physique

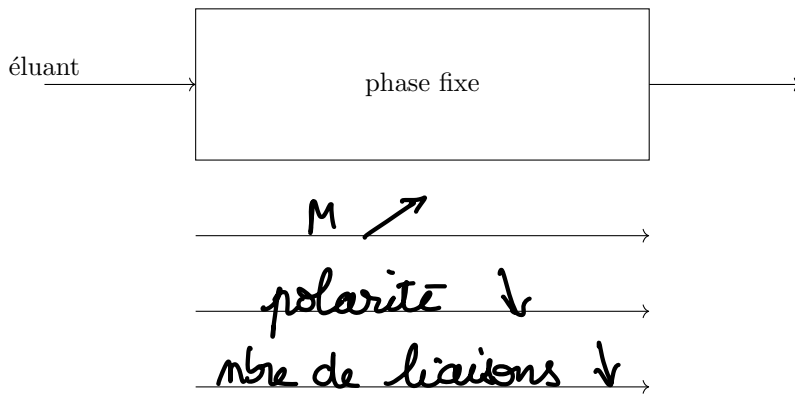
12.1.1 Phase fixe et phase mobile

La séparation se fait entre deux phases.

- La phase fixe est un solide polaire, accepteur de liaisons hydrogène et parfois aussi donneur.
 - La phase mobile ou éluant est soit un solvant, soit un mélange de solvants, soit un gaz porteur.
- La vitesse d'éluion dépend des affinités du produit avec la phase fixe et l'éluant.

Les différentes interactions dépendent de plusieurs facteurs.

- La polarité
La phase fixe est polaire, donc plus les molécules sont polaires, plus elles vont migrer lentement.
On augmente la polarité du solvant pour augmenter la vitesse d'éluion.
 - La masse molaire
Plus une molécule organique a une masse molaire élevée, plus elle contient d'atomes et donc de liaisons interatomiques. Elle va alors créer de nombreuses liaisons de Van der Waals avec le solvant.
Donc, plus une molécule a une masse molaire élevée, plus elle a d'affinités avec le solvant et plus elle migre rapidement.
 - Les liaisons hydrogène
La phase fixe, par ses atomes d'oxygène, peut former des liaisons hydrogène avec les produits, ce qui ralentit leur éluion. Il faudra alors rajouter un solvant qui en forme aussi pour les faire migrer.
 - La taille
Elle est importante dans le cas des polymères.
- Bilan



12.1.2 Chromatographie de partage

C'est la chromatographie sur papier Whatman, c'est-à-dire sur cellulose pure.

Phase fixe : eau adsorbée* à la surface de la cellulose.

Phase mobile : éluant (solvant non miscible à l'eau)

(*) adsorbée :

→ polymère de sucre
 ⇒ gros - OH
 fixent H₂O

Phénomène de surface : l'atome, l'ion ou la molécule se fixe à la surface du solide

absorbée :

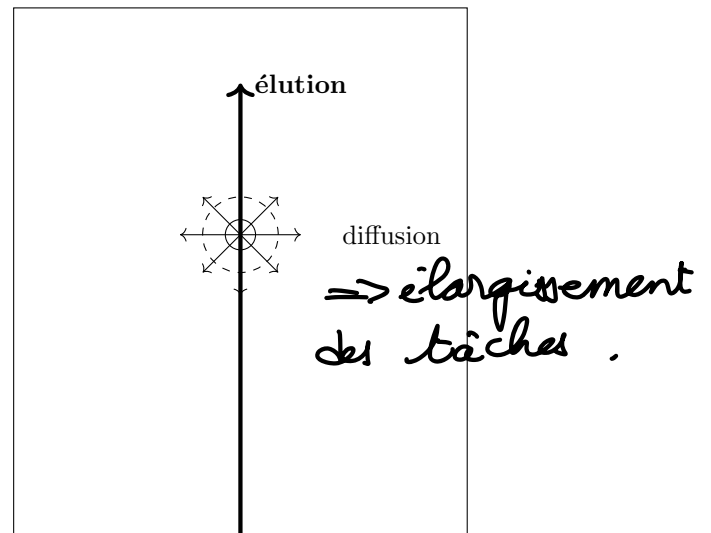
Un fluide ou un composant pénètre à l'intérieur du solide

La vitesse de migration dépend de la constante de partage du produit entre l'eau et le solvant organique.

$$K_p = \frac{c(\text{orga})}{c(\text{eau})}$$

Plus la constante de partage est élevée, plus la migration est rapide.

Il s'agit préférentiellement d'une technique d'analyse, limitée par la diffusion.



12.1.3 Chromatographie d'adsorption

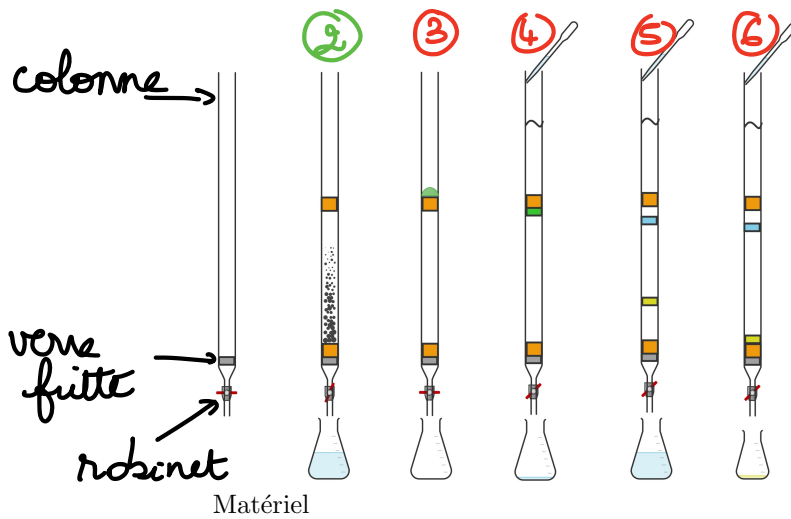
La phase fixe peut être composée de silice SiO_2 polaire, acide, d'alumine Al_2O_3 polaire, basique, ou de cellulose polaire. La vitesse de migration évolue avec la composition de la phase fixe (cellulose < amidon < silice < alumine)

La vitesse d'éluion dépend aussi de la polarité du solvant : on parle de série éluotropique (pentane, éther de pétrole, cyclohexane, toluène, dichlorométhane, acétate d'éthyle, éthanol, méthanol, eau).

12.2 Manipulations

12.2.1 Chromatographie sur colonne

Différentes étapes



Remplissage préparatoire (2)

- protection du verre fritte = sable de Fontainebleau
- silice imbibée de solvant (pâte)
- sable de Fontainebleau pour limiter l'évaporation

colonne de chromatographie
réservoir de solvant (ampoule de coulée)

Différentes étapes

- (3) dépôt du mélange et ouverture du robinet
- (4) ajout d'éluant : l'éluion commence
- (5) migration et séparation des espèces
- (6) récupération d'un produit

Utilisations :

Séparation / purification

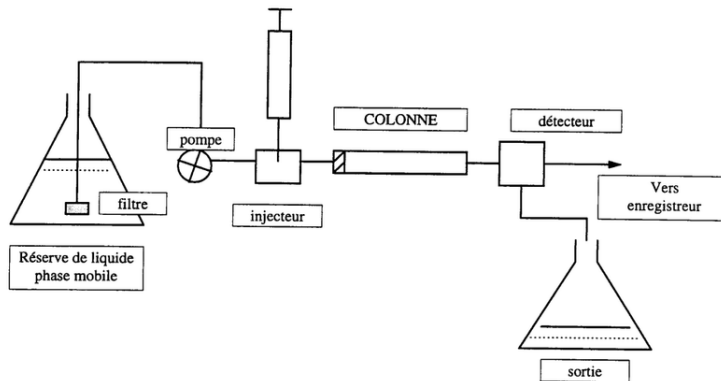
Cas particuliers

- HPLC (High Performance (Pressure) Liquid Chromatography) : Chromatographie ne phase liquide à haute performance (pression)

Utilisation :

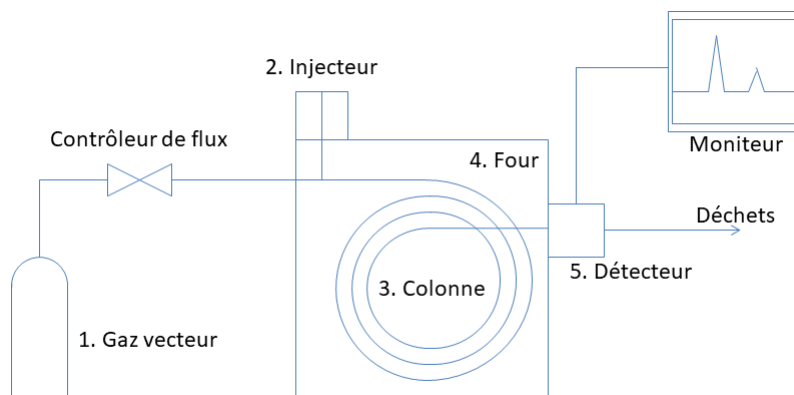
*séparation / purification
plus rapide que la colonne seule*

Schéma de principe



- CPV / CPG : Chromatographie en phase vapeur / gazeuse

Schéma de principe



Utilisation :

*Analyse (méthode destructive)
Souvent couplée à de la spectro de masse*

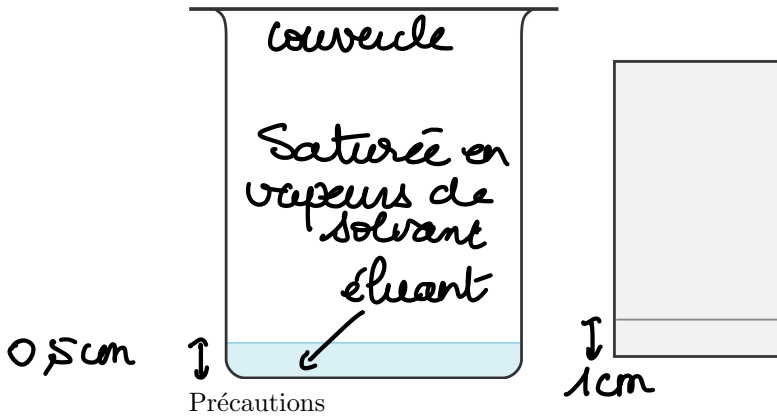
12.2.2 Chromatographie sur couche mince

Phase fixe : silice ou alumine déposée sur une plaque d'aluminium ou de plastique.

Phase mobile : éluant.

Préparation de la manipulation

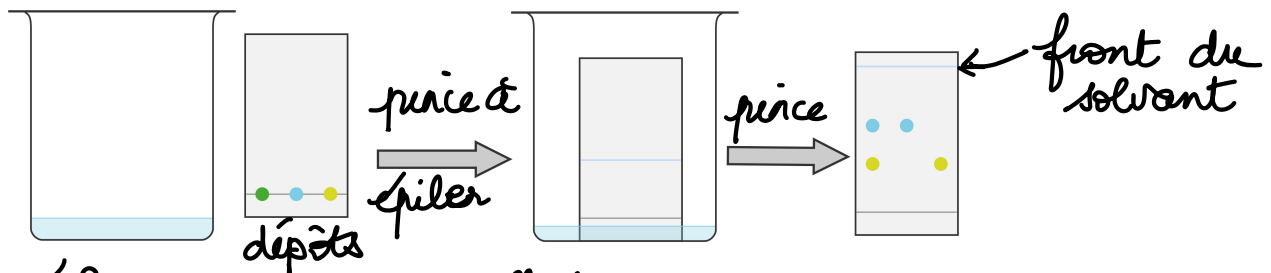
La plaque se tient avec une pince à épiler.



Ne pas toucher la plaque
avec les doigts
Trait de dépôt = crayon à
papier
Secouer la cuve
Pas sous la hotte

La migration de l'éluant sur la plaque CCM s'accompagne de son évaporation partielle dans l'atmosphère de la cuve. La pré-saturation de cette dernière assure d'être à l'équilibre et ainsi d'avoir une vitesse de l'éluant qui est fixée et reproductible

Réalisation de la manipulation



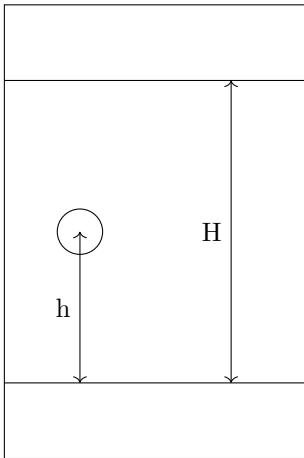
Dépôts avec un capillaire
Ne pas bouger pendant la migration

Lecture du chromatogramme

Si les tâches sont colorées, on se contente de les entourer (elles peuvent s'atténuer).

Sinon, on peut utiliser soit une lampe UV, soit un révélateur comme l'iode (I_2), le permanganate de potassium ($KMnO_4$), la ninhydrine pour les acides aminés, le réactif de Molisch pour les sucres.

Rapport frontal R_f



$$R_f = \frac{\text{distance parcourue par le produit}}{\text{distance parcourue par le solvant}} = \frac{h}{H}$$

Il est caractéristique d'un couple produit / éluant.

12.3 Autres chromatographies

12.3.1 Chromatographie d'exclusion stérique

La phase fixe est constituée de billes creuses. Les petites molécules rentrent dans les billes, les plus grosses éluent directement. La vitesse d'éluion est inversement proportionnelle à la taille.

On l'utilise pour le tri des polymères.

12.3.2 Colonnes échangeuses d'ions

Échange d'anion

Résine avec des fonctions cationiques en surface (souvent ammonium quaternaire) + contre-ion = anion (souvent chlorure ou hydroxyde HO^-)

Échange de cation

Résine avec des fonctions anioniques en surface (sulfonate, carboxylate, phosphonate) + contre-ion = cation, souvent H^+ .

L'ajout de la solution à analyser provoque le remplacement du contre-ion de la résine par celui de l'ion soluté.

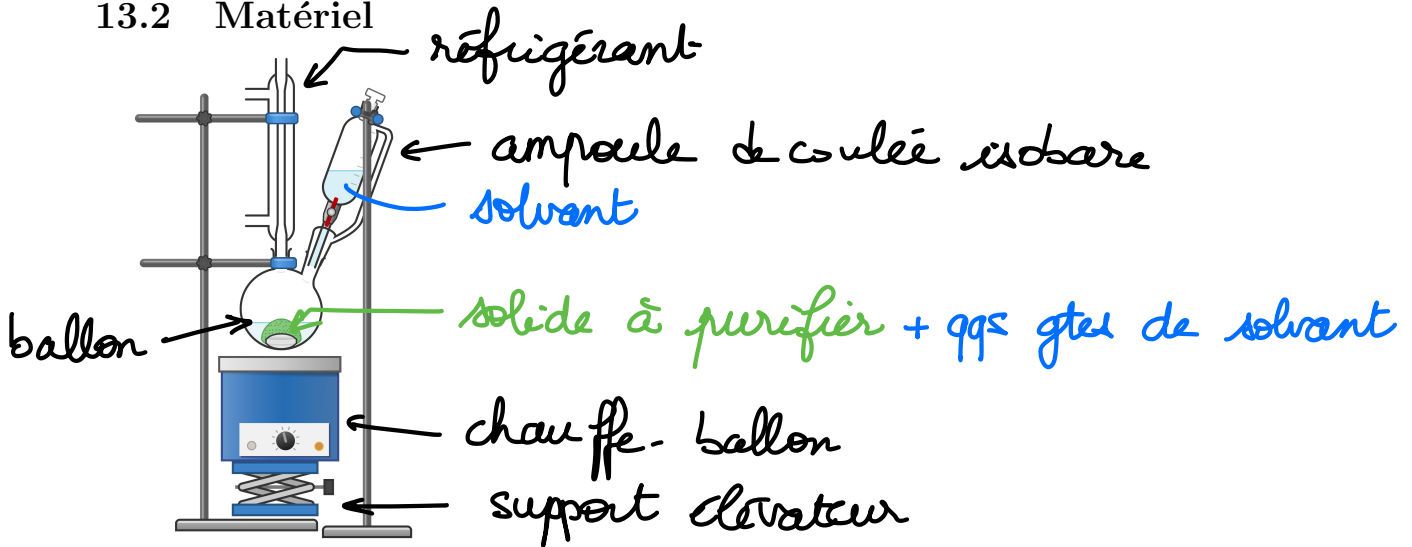
On peut alors doser les ions libérés.

Refroidissement : ←

le solide apparaît à T_1

On a alors existence d'une zone métastable. (Hystérésis)

13.2 Matériel



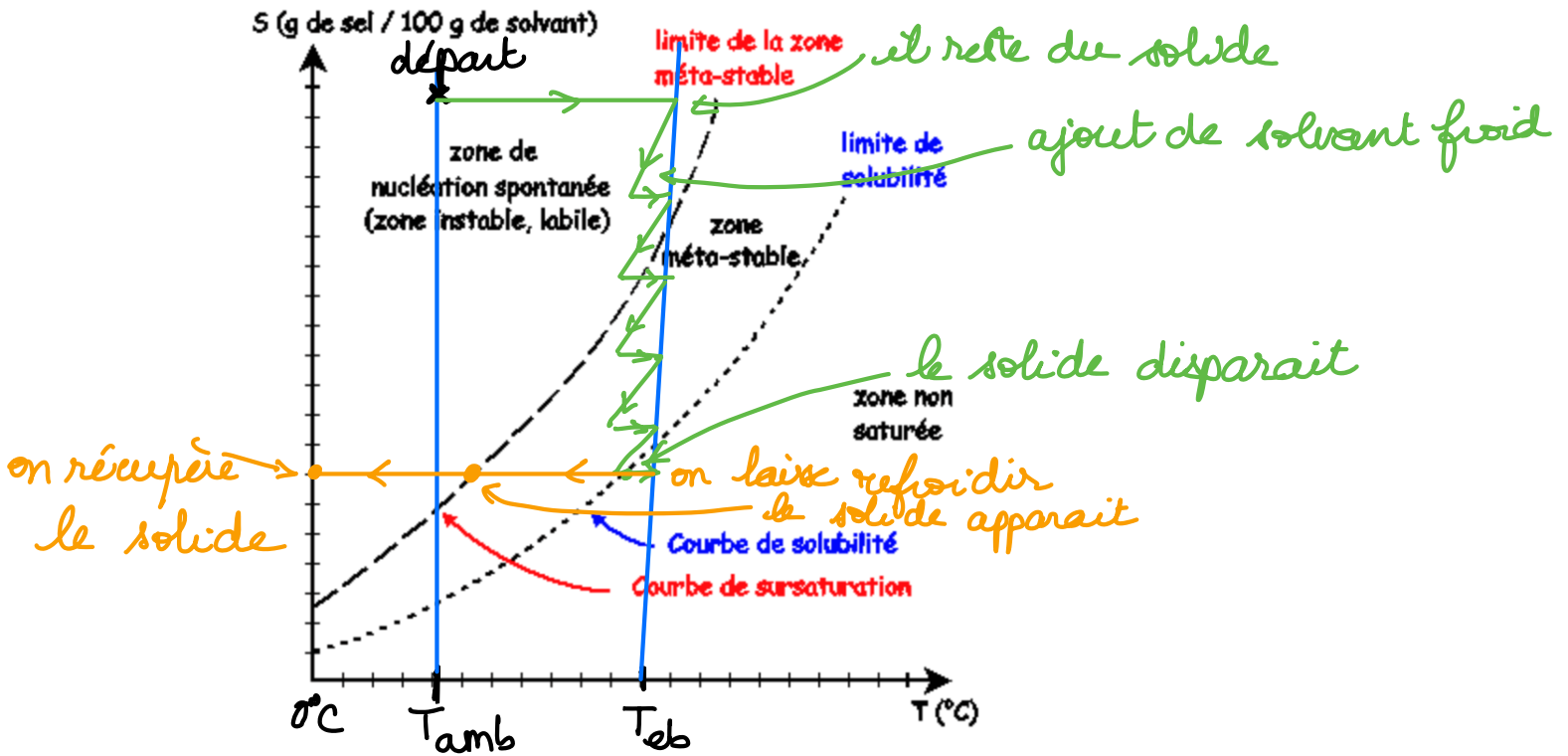
13.3 Réalisation de la manipulation

- On introduit le solide dans le ballon et on le recouvre juste de solvant.
- On porte à ébullition.
 - Si le solide n'est pas entièrement dissous, on ajoute un peu de solvant grâce à l'ampoule de coulée et on porte à nouveau à ébullition tant que le solide n'est pas entièrement dissous.
 - Quand le solide est entièrement dissous, on passe à l'étape suivante.
- On laisse refroidir lentement. Le solide apparaît.
 - Si on a mis juste assez de solvant, le produit purifié concentré précipite, les impuretés diluées restent en solution.

Précautions

- Si on refroidit trop vite, le solide prend en masse et piège à nouveau les impuretés.
- Si on a mis trop de solvant, le produit est trop dilué et ne précipite pas.
- On peut finir la précipitation dans un bain d'eau froide une fois que la solution a été refroidie à température ambiante.
- On filtre sur verre fritté.

Courbe de solubilité



13.4 Validation

On peut estimer la pureté du solide obtenu en mesurant sa température de fusion au banc Kofler.

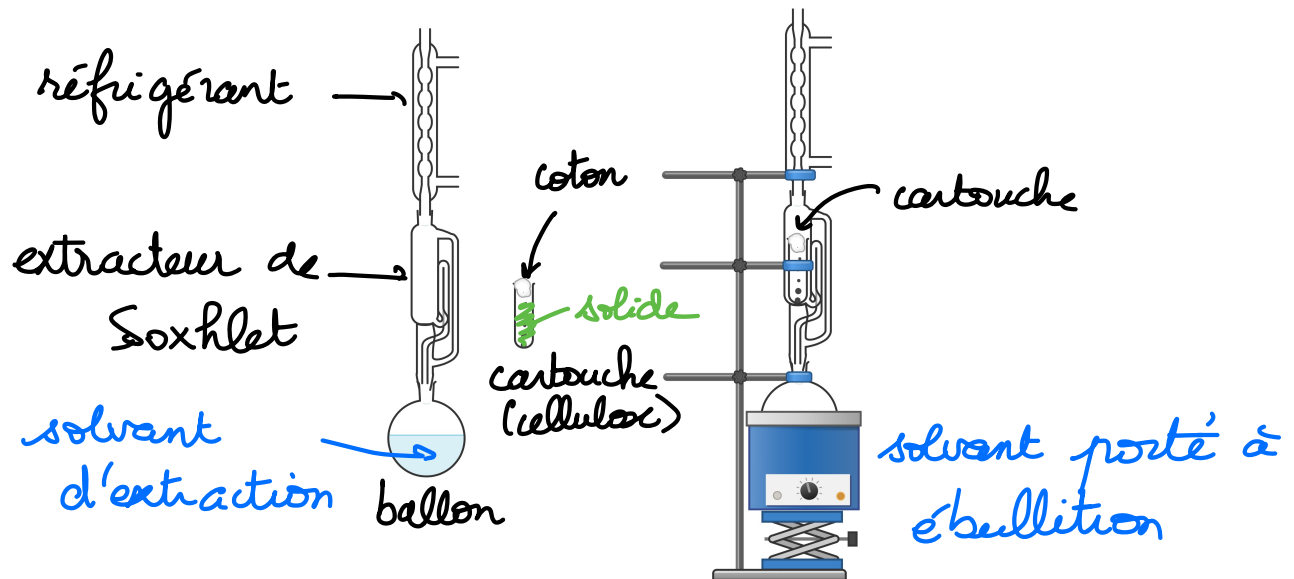
Chapitre 14

Extracteur de Soxhlet

But

Extraire par un solvant un constituant d'un solide

14.1 Montage



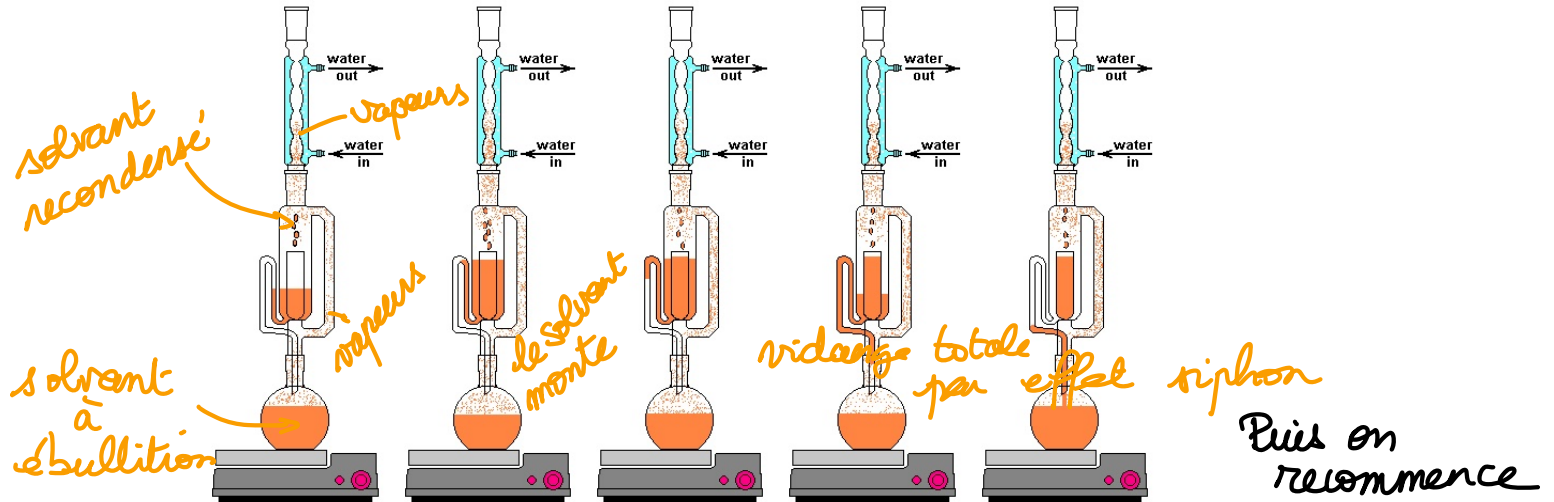
- On remplit la cartouche aux 3/4 avec le composé solide à extraire.
- On remplit le ballon aux 3/4 avec le solvant d'extraction.
- On réalise le montage.
- On porte le solvant à ébullition.

14.2 Principe de fonctionnement

Le tube extérieur est un siphon.

Les vapeurs de solvant montent par le tube latéral, se condensent dans le réfrigérant à eau puis retombent dans l'extracteur. Le solvant chaud est alors au contact du solide et il extrait le composé souhaité.

Petit à petit, l'extracteur et le tube latéral se remplissent de solvant saturé en produit à extraire, jusqu'à ce que le solvant atteigne le haut du tube latéral.



Le liquide contenu dans le tube commence alors à se vider dans le ballon. Comme l'air du ballon ne peut pas remonter par ce tube pour compenser la dépression liée à la vidange, celle-ci se poursuit jusqu'à ce que le solvant soit totalement évacué. On parle d'effet siphon. Le solvant saturé en produit à extraire se retrouve alors dans le ballon.

Le chauffage se poursuit, ce qui conduit à l'évaporation de vapeurs de solvant propre ; le produit à extraire, moins volatile, reste dans le ballon. On procède alors à un nouveau cycle d'extraction du solide.

On continue jusqu'à l'extraction complète du produit désiré.

14.3 Intérêt

Une seule manipulation est équivalente à plusieurs extractions successives : on obtient donc de manière rapide un bon rendement d'extraction.

A chaque cycle, on extrait avec du solvant pur, ce qui évite la saturation lors de l'extraction.

Par contre, la faible taille des cartouches d'extraction ne permet d'utiliser qu'une petite quantité de solide.

Chapitre 15

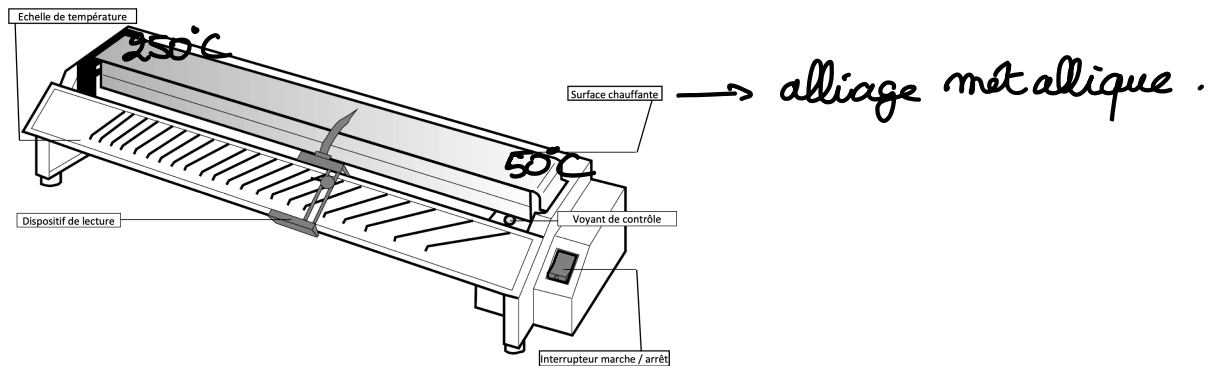
Température de fusion

But *Estimer la pureté d'un solide en mesurant sa température de fusion (T_{fus})*

15.1 Matériel : le banc Kofler

Il s'agit principalement d'un barreau métallique présentant une résistance variable.

Plus la résistance est élevée, plus la puissance électrique dissipée par effet joule est grande : la température du barreau métallique est alors plus élevée. La température varie ainsi de 50°C (à droite) à 250°C (à gauche). Avant d'utiliser le banc, il faut attendre l'équilibre thermique, moment où la chaleur perdue par dissipation dans l'atmosphère est compensée par celle produite par le circuit électrique.

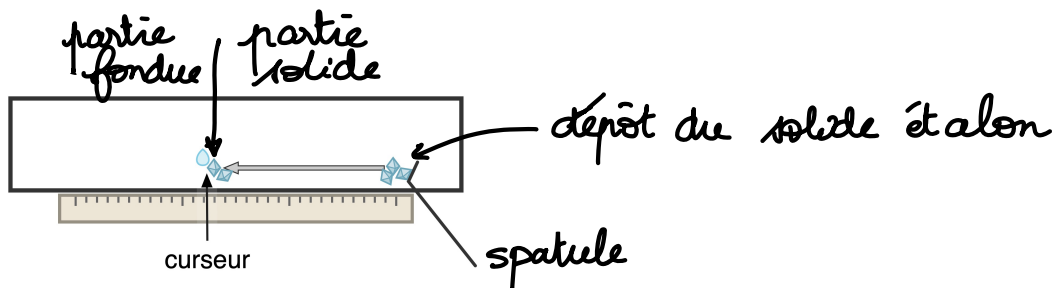


15.2 Réalisation de la mesure

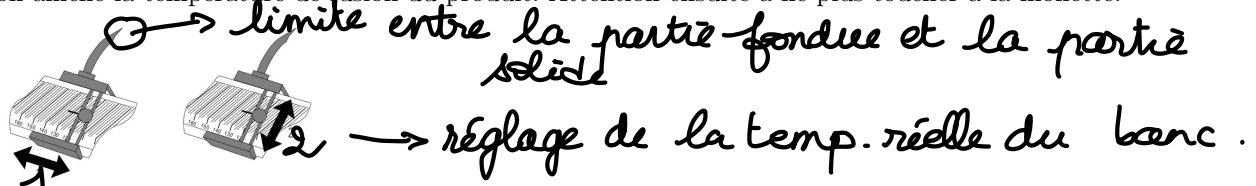
15.2.1 Étalonnage

Il faut étalonner le banc. En effet, la variation de température n'est pas linéaire le long du banc, mais on peut cependant considérer qu'elle l'est sur un petit domaine de température. On va donc choisir un produit étalon, de température de fusion précisément connue la plus proche possible du point de fusion théorique du produit que l'on veut étudier.

On pose une petite spatule de produit à droite du banc et on le déplace en diagonale jusqu'à ce qu'une partie fonde.



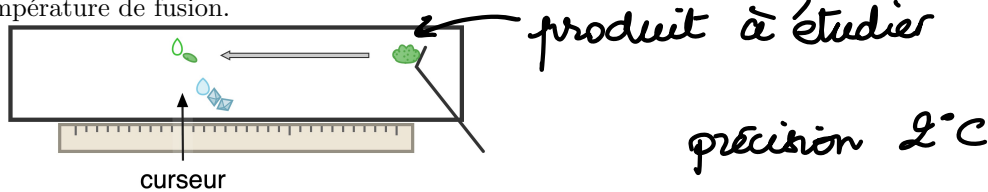
On pointe le curseur à cet endroit (déplacement 1). A l'aide de la mollette réglable du curseur (déplacement 2) on affiche la température de fusion du produit. Attention ensuite à ne plus toucher à la mollette.



Remarque : sur des bancs usés, il est possible que le réglage 2 ne permette pas de régler la température. On note alors le décalage du banc $\Delta T = T(\text{réelle}) - T(\text{mesurée})$.

15.2.2 Mesure

Après étalonnage, on dépose un peu de produit sur le banc (contenu de la petite spatule) aux températures les plus basses. On déplace ensuite le produit vers les températures les plus hautes à l'aide de la petite spatule, en diagonale et lentement pour permettre à l'équilibre thermique entre le banc et le produit de s'établir à chaque petit déplacement. Lorsque la première goutte de liquide apparaît, on pointe le curseur et on lit la température de fusion.



On nettoie ensuite le banc avec un coton imbibé d'alcool.

15.3 Conclusion : pureté du produit

Le banc donne une valeur de la température de fusion avec une précision assez faible (graduation tous les deux degrés dès que la température est au-dessus de 100°C).

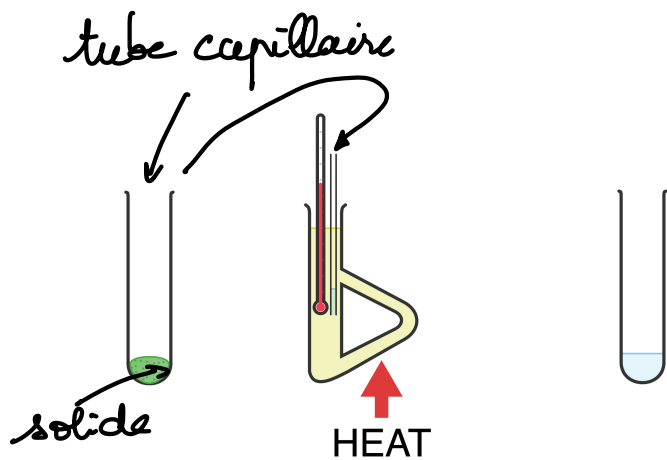
On peut cependant comparer cette valeur à celle donnée dans une table de référence avec une précision bien plus grande (1/10 de degré). Il existe évidemment des techniques de mesure plus précises, elles sont plus complexes et surtout nettement plus coûteuses.

Si les deux températures sont égales ou faiblement différentes, la nature du produit est confirmée. Plus l'écart entre les deux valeurs est grand, plus la pureté est faible.

Si les deux températures sont très différentes (plusieurs degrés), le produit synthétisé n'est sans doute pas celui espéré.

15.4 Autre méthode

Tube de Thiele



A l'aide de la flamme d'un bec Bunsen, on porte l'huile à une température inférieure d'environ 30°C à la température de fusion de la poudre. Puis à l'aide de la veilleuse on fait monter la température de l'huile d'environ 1°C toutes les 15 secondes. Au moment précis où la poudre fond (on voit le contenu du capillaire devenir transparent), on lit la température sur la graduation du thermomètre.

La précision du résultat obtenu (si l'on a fait monter la température assez lentement) dépend du thermomètre ; on peut obtenir le dixième de degré.

Chapitre 16

Réfractomètre

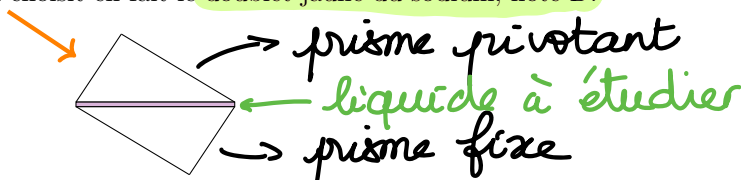
16.1 But

Estimer la pureté d'un liquide en mesurant son indice de réfraction.

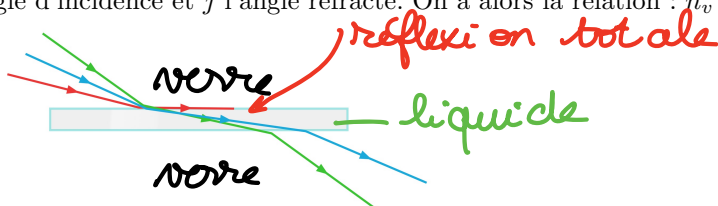
16.2 Matériel : réfractomètre d'Abbe

On dépose le produit liquide sur la lame de verre d'un réfractomètre de façon à ce que la surface du produit soit parallèle à celle du verre (on évite de déposer une goutte pour laquelle les angles faits par la lumière dépendent de la courbure de la goutte).

On envoie un rayon lumineux à travers le verre flint (indice $n_v = 1,7$). Comme l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde, pour avoir une mesure précise, il faut utiliser une lumière monochromatique. On choisit en fait le doublet jaune du sodium, noté D.



La lumière incidente provient du verre et est réfractée à l'interface entre le verre et le produit. Soit i l'angle d'incidence et j l'angle réfracté. On a alors la relation : $n_v \cdot \sin i = n \cdot \sin j$, avec n l'indice recherché.



À la deuxième interface, on a exactement la même relation, l'angle i final est le même que l'angle initial. On connaît l'indice du verre (plus élevé que celui des substances organiques), un système mécanique permet de régler l'angle d'incidence. On va donc chercher l'angle de réfraction limite i_l .

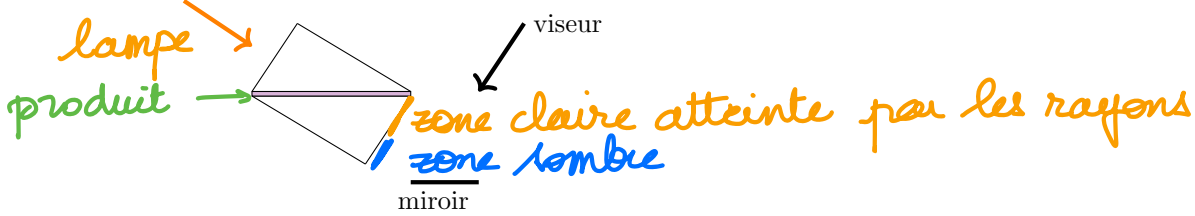
Si $i < i_l$, la lumière est réfractée, on observe une couleur jaune orangé.

Si $i > i_l$, la lumière n'est plus réfractée, il y a réflexion totale. On observe une pénombre.

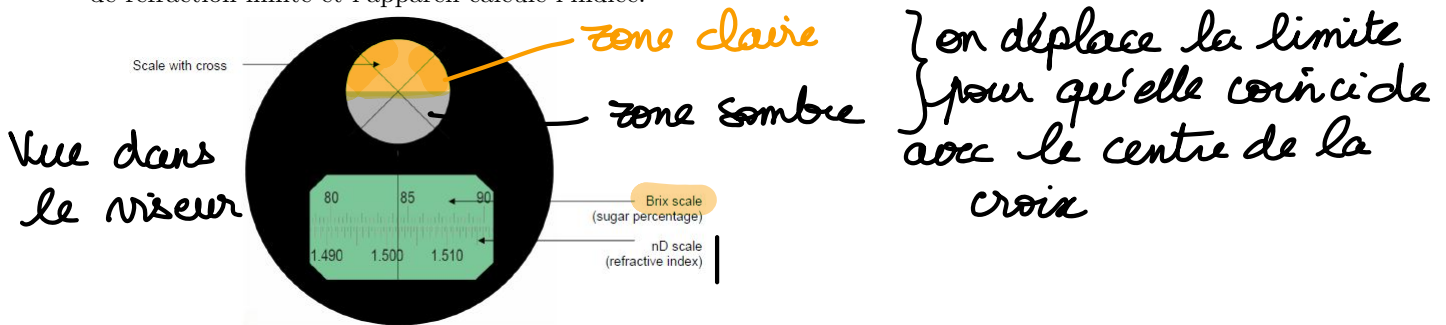
La limite entre les deux zones permet d'obtenir la valeur de i_l et donc de calculer n .

16.3 Réalisation de la mesure

Le réfractomètre envoie en fait la lumière avec une gamme d'angles d'incidence et on observe dans un oculaire la lumière réfractée.



En venant mettre au centre de la croix de fils la limite entre zone claire et zone sombre, on mesure l'angle de réfraction limite et l'appareil calcule l'indice.



Le réfractomètre affiche alors l'indice de réfraction pour le doublet jaune du sodium n_D avec une précision de $5 \cdot 10^{-4}$.

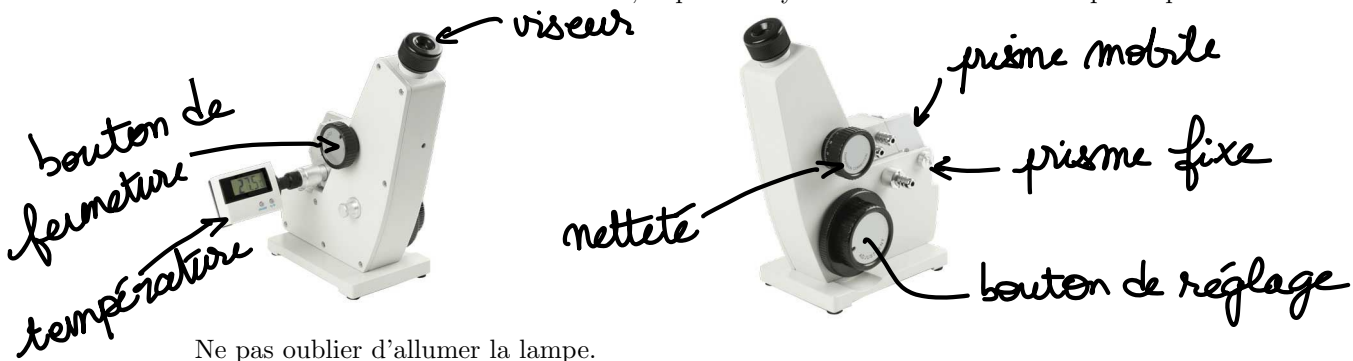
Remarque : le réfractomètre donne une deuxième valeur, comprise entre 0 et 100 qui correspond au pourcentage de sucre dans une solution aqueuse. Cette grandeur, appelée **degré Brix**, est utilisée par les agriculteurs et les viticulteurs pour estimer la maturation des fruits.

16.4 Pureté du produit

Le réfractomètre donne une valeur de l'indice de réfraction avec au moins trois chiffres après la virgule, voire quatre. On peut comparer cette valeur à celle donnée dans une table de référence, qui possède quatre chiffres après la virgule.

Si les deux indices sont égaux ou faiblement différents (écart sur la troisième décimale), la nature du produit est confirmée. Plus l'écart entre les deux valeurs est importante, plus la pureté est faible.

Si les deux indices sont très différents, le produit synthétisé n'est sans doute pas le produit désiré.



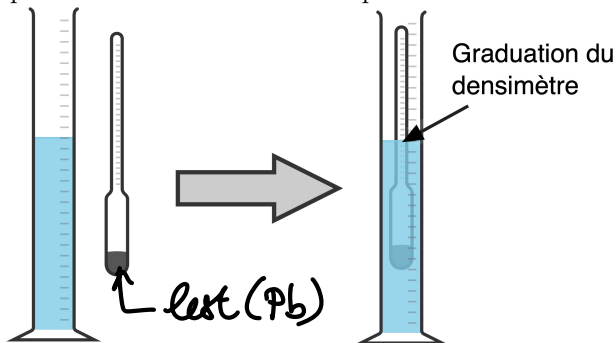
Ne pas oublier d'allumer la lampe.

Chapitre 17

Densité

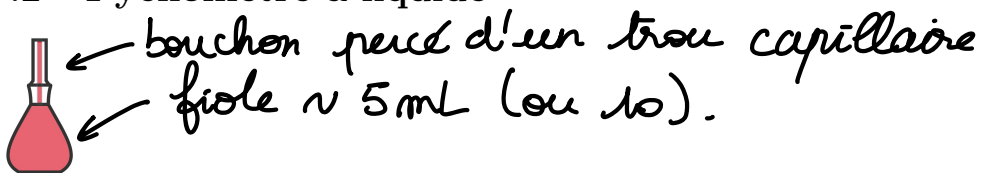
17.1 Densimètre

Un densimètre est constitué d'une longue tige de verre terminée en bas par un lest. Ce lest peut être rempli de mercure ou de billes de plomb.



On l'immerge dans le liquide et, si le densimètre est bien choisi, il flotte. On lit la densité sur la graduation située à la limite du liquide.

17.2 Pycnomètre à liquide



- Peser le pycnomètre (avec son bouchon) rigoureusement sec sur la balance de précision en notant tous les chiffres significatifs. On obtient la masse m_v .
- Remplir la fiolle d'eau à ras bord, ajuster le bouchon en laissant déborder le liquide.
- Essuyer soigneusement les traces de liquide, sans incliner le pycnomètre.
- Peser le pycnomètre plein d'eau sur la même balance de précision. On obtient la masse m_e .
- Vider le pycnomètre, le rincer à l'acétone et le sécher soigneusement, par exemple au sèche-cheveux.
- Remplir la fiolle du liquide à étudier à ras bord, ajuster le bouchon en laissant déborder le liquide.
- Essuyer soigneusement les traces de liquide, sans incliner le pycnomètre.
- Peser le pycnomètre plein sur la même balance de précision. On obtient la masse m_p .
- Rincer le pycnomètre à l'eau, puis à l'acétone et le sécher soigneusement.
- Calculer la densité d du liquide.

Masse d'eau : $m_e - m_v$

Masse de liquide : $m_p - m_v$

Volume interne du pycnomètre : V (connue mais reproductible)

Masse volumique de l'eau : $\rho_e = \frac{m_e - m_v}{V}$

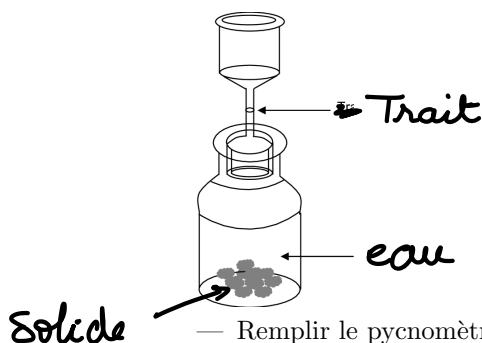
Masse volumique du liquide : $\rho_p = \frac{m_p - m_v}{V}$

Résultat :

$$d = \frac{\rho_p}{\rho_e} = \frac{m_p - m_v}{V} \times \frac{V}{m_e - m_v}$$

$$d = \frac{m_p - m_v}{m_e - m_v}$$

17.3 Pycnomètre à solide



- Remplir le pycnomètre d'eau jusqu'au trait de jauge.
- Peser le pycnomètre rempli d'eau sur la balance de précision. On obtient la masse m_1 .
- Peser simultanément le pycnomètre plein d'eau et le solide sur la même balance de précision. On obtient la masse m_2 .
- Insérer le solide dans le pycnomètre et remplir d'eau jusqu'au trait de jauge.
- Peser l'ensemble sur la même balance de précision. On obtient la masse m_3 .
- Vider le pycnomètre, le rincer à l'eau puis à l'acétone, et le sécher.
- Calculer la densité d du solide.

Masse de solide : $m_2 - m_1$

Masse d'eau déplacée : $m_2 - m_3$

Volume du solide : $V = \frac{m_2 - m_3}{\rho_e}$

Masse volumique du solide : $\rho_s = \frac{m_2 - m_1}{V}$

Résultat :

$$d = \frac{\rho_s}{\rho_e} = \frac{m_2 - m_1}{V} \times \frac{V}{m_2 - m_3}$$

$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$