



Cours

Formation expérimentale

Filière PC

proposé sur [Tout pour CPGérer](#)

rédigé par A. Cornet

Version de octobre 2026

Table des matières

1 Dosages par titrages	4
I Dosage par étalonnage	4
I.1 Principe et protocole	4
I.2 Exemples des dosages par étalonnage	5
I.3 Méthode des ajouts dosés	5
II Conductimétrie	5
II.1 Principe (HP)	5
II.2 Loi de Kohlrausch	6
II.3 Aspects expérimentaux	6
III Potentiométrie	7
III.1 Électrodes	7
III.2 Grandeur mesurée	8
III.3 Allure de la courbe	8
IV Cas particulier : pH-métrie	9
IV.1 Électrodes	10
IV.2 pH-métrie et indicateur coloré	10
IV.3 Particularités	10
V Iodométrie	10
VI Utilisation de l'EDTA	11
VII Manganimétrie	11
VIII Résine échangeuse d'ions	12
2 Montages de synthèses	13
I Chauffage à reflux	13
II Organomagnésien	14
II.1 Montage	14
II.2 Choix des réactifs / du solvant	14
II.3 Aspects expérimentaux	15
III Montage avec appareil de Dean-Stark	15
III.1 Montage	15
III.2 Utilité	16
III.3 Aspects théoriques (Spé)	16
IV Montage avec un extracteur de Soxhlet (TIPE)	17
IV.1 Montage	17
IV.2 Utilité	17
3 Extraction et purification	18
I Extraction / Lavages	18
I.1 Principe et nombre d'extractions	18
I.2 Avant ou après la séparation	18
I.3 Lavage	19

II	Filtration	19
II.1	Filtration simple / par gravité	19
II.2	Filtration sous vide	19
III	Séchage	20
III.1	Sécher un solide	20
III.2	Sécher un liquide	20
IV	Évaporation du solvant	21
V	Recristallisation	21
V.1	Principe et montage	22
V.2	Choix du solvant	22
V.3	Protocole	22
VI	Distillations (Spé)	23
VI.1	Distillation fractionnée	23
VI.2	Hydrodistillation	24
4	Analyses de composé	25
I	Spectroscopie UV-Visible	25
I.1	Principe	25
I.2	Manipulations usuelles	25
I.3	Comment bien manipuler	25
II	Fluorescence (HP)	25
III	Spectroscopie Infrarouge et RMN	26
IV	Banc Kofler	26
V	Réfractomètre d'Abbé	27
VI	Polarimètre de Laurent	27
VII	Chromatographie sur couche mince	28
VIII	Chromatographies plus rares (HP)	29
VIII.1	Chromatographie sur colonne (HP)	29
VIII.2	CPV / CPG (HP)	30
5	Autres	31
I	Calorimétrie	31
I.1	Détermination de la valeur en eau : méthode des mélanges	31
I.2	Exemples d'applications de la calorimétrie	32
I.3	Remise en question de l'hypothèse d'adiabaticité	32
II	Électrochimie	32
II.1	Piles et piles de concentration	32
II.2	Tracé de courbe i -E	32
II.3	Électrolyse	32

Dosages par titrages

 C'est la partie la plus importante, car vous êtes sûr d'avoir au moins un dosage dans chacun de vos TP aux oraux ⁽¹⁾.

I Dosage par étalonnage

I.1 Principe et protocole

α) Principe



Lorsque l'on a une **grandeur X proportionnelle à la concentration**, on peut faire différentes solutions de différentes concentrations, mesurer la valeur de X pour chaque solution. En déduire la loi $X(C)$ et en ayant accès à la mesure X_{sol} de notre solution, retrouver la concentration C_{sol} de notre solution.

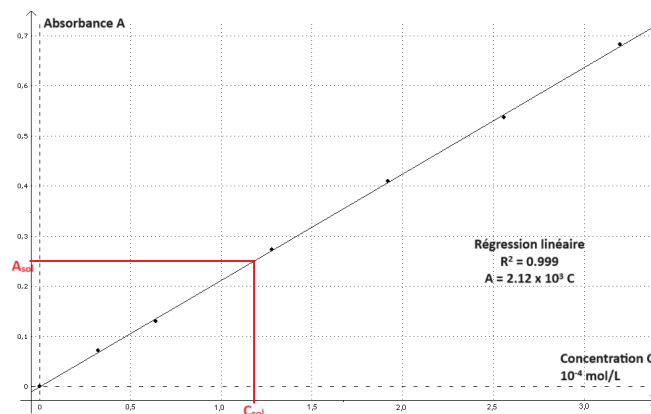


FIGURE 1.1 – Courbe d'étalonnage, dosage spectrophotométrique, d'après E3A PC 2017

β) Protocole :

- Créer les solutions filles (de concentration connues!) :
 - Premier cas : on vous donne les concentrations qu'il faut faire. Il s'agit juste de faire des dilutions, rien de compliqué.
 - Deuxième cas : on vous donne une estimation de la concentration C_{sol} . Il faut alors répartir les solutions filles régulièrement de part et d'autre de la concentration C_{sol} (cf figure 1.1).

(1). La seule exception est si vous tombez sur de l'orga à CCINP, le temps est tellement court que vous ne pouvez pas faire de dosage en plus.

- Mesurer la grandeur X des solutions filles.
- Effectuer une régression linéaire de X en fonction de C .
- Mesurer la grandeur X_{sol} de votre solution.
- A l'aide de la régression linéaire, en déduire C_{sol} .

I.2 Exemples des dosages par étalonnage

α) **Dosage spectrophotométrique (le plus connu)** : On fait une gamme de concentration (la couleur est plus ou moins intense), et on mesure l'absorbance A des solutions. Par la loi de Beer-Lambert, on sait que A est proportionnel à C .

β) **HPLC (écrit E3A PC 2019)** : L'aire sous chaque pic est proportionnelle à la concentration d'une espèce chimique donnée.

γ) **Courbes Intensité-Potentiel (écrit Centrale PC 2019)** : La hauteur du palier de diffusion d'un soluté est proportionnelle à sa concentration.

I.3 Méthode des ajouts dosés

Si la solution de concentration inconnue en un composé A possède aussi un autre composé B qui absorbe ⁽²⁾, alors un dosage par étalonnage ne fonctionne pas. On va alors utiliser la **méthode des ajouts dosés**. ⁽³⁾

α) **Protocole** : A la solution initiale, on ajoute des quantités connues de A (si possible de telle sorte à négliger la dilution).

β) **Exploitation** : Il faut tracer l'absorbance en fonction de C_{aj} la concentration dans la solution en composé A ajoutée par nos soins.

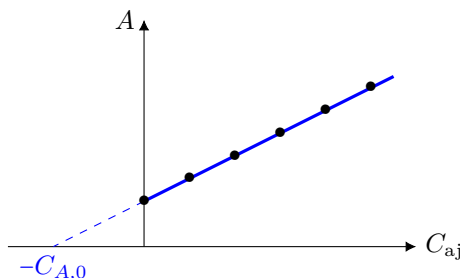


FIGURE 1.2 – Courbe typique d'un dosage par méthode des ajouts dosés

Par l'intersection avec l'axe des abscisses, on peut lire $C_{A,0}$, la concentration initiale en A dans la solution.

II Conductimétrie

II.1 Principe (HP)

Principe : On mesure la conductance G d'une solution, c'est-à-dire sa capacité à faire passer un courant, définie comme suit :

$$G = \frac{I}{U} = \frac{1}{R} \quad (1.1)$$

avec :

(2). Cela fonctionne notamment en absorbance, mais cela fonctionne bien sûr pour toutes les autres grandeurs X qui sont proportionnelles à la concentration.

(3). Dans tous les cas, cette méthode serait expliquée plus ou moins précisément dans le TP.

- G : conductance en Siemens (S)
- I : intensité efficace du courant en Ampère (A)
- U : tension efficace en Volt (V)
- R : résistance en Ohm (Ω)

II.2 Loi de Kohlrausch

On peut séparer la contribution de l'électrode avec celle de la solution en utilisant la conductivité σ :

$$G = \frac{S}{L} \sigma = \frac{\sigma}{K} \quad (1.2)$$

avec :

- S : surface de la cellule en m^2
- L : distance entre les deux plaques en mètres
- K : constante de cellule en m^{-1} (celle qui s'affiche lorsque l'on étalonne le conductimètre)
- σ : conductivité en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$



Ceci est résumé par la **loi de Kohlrausch** ⁽⁴⁾ (1874) : Pour une température donnée, la conductivité d'une solution est la somme des contributions apportées par les ions présents :

$$\sigma = \sum_{i, \text{ ions}} \lambda_i^\circ [\text{X}_i] \quad (1.3)$$

avec :

- i : les ions de la solution
- $[\text{X}_i]$: concentration en ion i
- λ_i° : conductivité molaire ionique à dilution infinie de l'ion X_i en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁽⁵⁾

La conductivité molaire ionique λ traduit la **mobilité** d'un ion lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. ⁽⁶⁾

II.3 Aspects expérimentaux

II.3.a Cellule conductimétrique

Une cellule conductimétrique est constituée de **deux plaques parallèles** en platine platiné (platine sur laquelle on a électrodéposé du platine ce qui a créé une plaque avec énormément de surface). ⁽⁷⁾

II.3.b Étalonnage



Il n'est pas nécessaire d'étalonner le conductimètre car la valeur importe peu, c'est la variation qui est importante, sauf dans le cas d'un dosage par étalonnage.

Astuce : Si le conductimètre affiche une valeur inconnue, c'est qu'il faut l'étalonner ⁽⁸⁾. Pour cela, on utilise une solution de conductivité connue comme **KCl à 0.1 mol/L**. Le conductimètre modifie alors K .

(5). *Limite* : La loi de Kohlrausch ne s'applique que pour une solution suffisamment diluée ($C \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Sinon, comme pour l'activité, des effets non linéaires commencent à apparaître.

(5). Les valeurs des conductivités molaires ioniques λ_i seront toujours données et sont tabulées à 298 K (et seront toujours supposées indépendantes de la température).

(6). Généralement, plus un ion est volumineux, plus sa conductivité molaire ionique est faible. Cependant, il ne faut pas oublier la sphère de solvation de l'ion (évolution entre Li^+ , Na^+ et K^+ ; λ proche entre NO_3^- et Cl^-)

(7). *Avantage* : On augmente grandement la surface en restant assez petit et avec peu de quantité de matière. Cela permet ainsi une meilleure mesure de la conductance et donc une meilleure précision de la conductivité.

(8). car l'ancienne valeur de constante de cellule est trop éloignée de la nouvelle

II.3.c Allure de la courbe

Grâce à la loi de Kohlrausch, on en déduit que l'allure de la courbe est des portions de droites.



Lecture du volume équivalent :

- Tracer les asymptotes (droites) pour les différentes parties de la courbe.
- Lire le volume équivalent à l'intersection des courbes.

Les points doivent être régulièrement espacés (souvent tous les 1 mL).

FIGURE 1.3 – Allures de courbes de dosage conductimétrique



Astuce : Il faut travailler dans un grand volume d'eau afin de pouvoir négliger les effets de dilution.

Si on ne peut pas le faire, on peut alors tracer la **conductivité corrigée** de formule :

$$\sigma_{\text{corr}} = \frac{V_{\text{tot}}}{V_{\text{ini}}} \sigma \quad (1.4)$$

avec $V_{\text{tot}} = V_{\text{ini}} + V_{\text{versé}}$ le volume total de la solution, et V_{ini} le volume initial présent de solution.

III Potentiométrie

Principe : Un potentiomètre et un pH-mètre ne sont rien d'autres que des voltmètres : ils mesurent une différence de potentiel entre deux électrodes. ⁽⁹⁾

III.1 Électrodes

Pour mesurer une différence de potentiel, il faut une électrode de référence dont le potentiel est fixe, et une électrode de mesure.

III.1.a Électrodes de mesure

- électrode d'argent (barreau en argent) : utilisées pour les solutions contenant des ions argent Ag^+ .
- électrode de platine (fil de platine) : passe-partout mais un peu cher
- électrode de graphite (barreau en graphite) : utilisé plutôt dans les électrolyses

III.1.b Électrodes de référence

La référence absolue, celle qui définit le zéro des potentiels standard est l'électrode standard à hydrogène (ESH), qui est une électrode où du dihydrogène à $P^\circ = 1$ bar et H^+ à $c^\circ = 1$ mol/L sont à l'équilibre. Cette électrode étant très dangereuse (présence de H_2 hautement inflammable), on a créé de nouvelles électrodes de référence, dont on a mesuré une fois le potentiel par rapport à l'E.S.H.

α) Électrode au calomel saturé : Une ECS est composée d'un fil de platine trempant dans du mercure liquide en contact avec du chlorure mercurieux (Hg_2Cl_2 , aussi appelé calomel) et du KCl saturé.

(9). Plus exactement, cette partie traitera de la potentiométrie à courant nul (quand on applique pas de courant dans le système). La potentiométrie à intensité faible sera souvent vue en exercice niveau X-ENS.

β) **Électrode Ag/AgCl** : L'ECS étant potentiellement dangereuse à cause de la présence de mercure, on tend à remplacer cette électrode de référence par une électrode Ag/AgCl. Cette électrode est constituée d'un fil d'argent, recouvert d'AgCl, plongeant dans une solution de KCl saturé.

γ) **Attention particulière** : Pour ces deux électrodes de référence⁽¹⁰⁾, on les reconnaît grâce à leur **verre fritté**, et sont toutes deux sensibles aux ions argent.

 *ECS et Ag/AgCl dans une solution d'ions argent*

Si on plonge ces électrodes dans une solution d'ions argent Ag^+ , alors AgCl précipite dans le verre fritté, ce qui bouche l'électrode et la rend inutilisable.

 Lorsque l'on utilise une ECS ou une Ag/AgCl dans une solution contenant des ions argent Ag^+ , il faut protéger l'électrode : on utilise alors une **allonge** remplie d'une solution conductrice (solution saturée de KNO_3).

III.2 Grandeur mesurée



On mesure une force électromotrice :

$$e = E_{\text{mes}} - E_{\text{ref}} \quad (1.5)$$

Les potentiels sont donnés par la relation de Nernst. La voici dans sa version simplifiée :

$$E = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT \ln(10)}{n\mathcal{F}} \log \left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (1.6)$$

avec :

- n le nombre d'électrons échangé dans la demi-équation redox
- $\mathcal{F}$ la constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons).

A 25°C, on a $\varepsilon = \frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0.059 \text{ V} \simeq 0.06 \text{ V}$.

III.3 Allure de la courbe

On observe un saut de potentiel.

FIGURE 1.4 – Allure d'une courbe de dosage potentiométrique

α) Points de mesure



Pour avoir le plus beau saut, il faut resserrer les points autour de l'équivalence. Voici la démarche à suivre :

- Pour $V < V_{eq} - 3 \text{ mL}$: 1 point tous les 1 mL
- Pour $V_{eq} - 3 \text{ mL} < V < V_{eq} - 1 \text{ mL}$: 1 point tous les 0.5 mL
- Pour $V_{eq} - 1 \text{ mL} < V < V_{eq} + 1 \text{ mL}$: 1 point tous les 0.2 mL voire 0.1 mL (essayer d'être le plus précis possible pendant le saut)

(10). Il existe d'autres électrodes de référence que ces deux là, mais elles ne sont plus utilisées.

- Pour $V_{eq} + 1 \text{ mL} < V < V_{eq} + 3 \text{ mL}$: 1 point tous les 0.5 mL
- Pour $V > V_{eq} + 3 \text{ mL}$: 1 point tous les 1 mL, jusqu'à au moins $1.5V_{eq}$.



Si le volume équivalent théorique n'est pas calculable (ou donné)⁽¹¹⁾, il faut alors faire un premier dosage rapide, afin de repérer approximativement le volume équivalent.

Particularité : Un **point anguleux** indique l'apparition (ou la disparition) d'un solide.

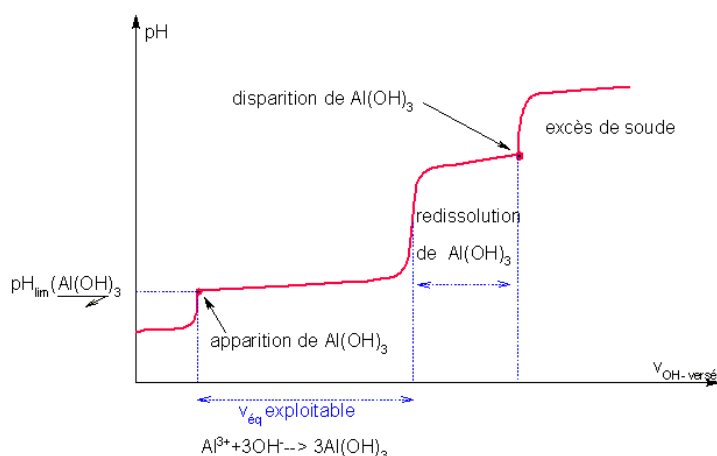


FIGURE 1.5 – Dosage des ions aluminium par la soude

β) Détermination de l'équivalence

Déterminer l'équivalence d'un dosage potentiométrique ou pH-métrie

- Méthode *papier-crayon* : niveau lycée
 1. Tracer les points du dosage sur du papier millimétré.
 2. Ajuster les échelles afin d'avoir une courbe grande et qui n'oublie aucun point.
 3. Faire la méthode des tangentes.
- Méthode avec informatique : niveau CPGE
 1. Tracer les points dans un logiciel adapté comme Regressi.
 2. Tracer la dérivée en fonction du volume.
 3. Le maximum de la dérivée correspond au volume équivalent⁽¹²⁾.

IV Cas particulier : pH-métrie

Aussi fou que cela puisse paraître, mais un pH-mètre est bien seulement un voltmètre. C'est donc le même appareil qui fait pH-mètre et potentiomètre.

Explication : Le pH-mètre mesure une différence de potentiel, qui est en réalité une fonction affine du pH ($e = a \times \text{pH} + b$), d'où la nécessité d'étalonner l'appareil.

(11). Très souvent, il sera calculable, d'où le fait de bien savoir faire des calculs de chimie des solutions.

(12). et son incertitude-type correspond à la demi-largeur du pic

Un étalonnage parfait contient deux points ⁽¹³⁾ (voire 3). En effet, avec deux solutions tampons à des pH différents, on mesure deux différences de potentiel. Deux équations, deux inconnues, c'est good.

IV.1 Électrodes



On utilise **forcément** ces deux électrodes :

- Électrode de référence : ECS ou Ag/AgCl
- Électrode de mesure : électrode de verre

Et il faut **forcément** étalonner le pH-mètre.

Il existe des électrodes dites **combinées**, qui rassemblent les deux électrodes en une seule pièce de verrerie. Attention, il y a bien les deux électrodes dans cette électrode combinée.

IV.2 pH-métrie et indicateur coloré



Si on fait un suivi pH-métrique, on effectue le même resserage de points et la même détermination de l'équivalence qu'en potentiométrie.

On peut aussi utiliser un indicateur coloré.

Choisir son indicateur coloré

Il faut que la zone de virage de l'indicateur coloré soit dans le saut de pH.

- Estimation rapide : Le pH à l'équivalence est environ la moyenne des pK_a des couples acide-bases mis en jeu. ⁽¹⁴⁾
On prend alors l'indicateur coloré dont la zone de virage contient cette estimation du pH à l'équivalence.
- On simule théoriquement la courbe $\text{pH} = f(V)$ sur Dozzzaqueux et on détermine l'indicateur coloré tel que le changement de couleur est pile au milieu du saut de pH.

IV.3 Particularités

- Si on dose une seule espèce, alors à la demi-équivalence, on peut lire son pK_a (application directe de la formule de Henderson).
- On observe un saut de pH seulement si la différence de pK_a entre le titrant et le titré est plus grande que 4.
- Deux acidités sont dosées simultanément si leur différence de pK_a est inférieure à 4.

V Iodométrie



Un **grand classique** des travaux pratiques est tout ce qui est autour de l'iode. L'idée en iodométrie est toujours de **se ramener au dosage du diiode par le thiosulfate de sodium**.

Il y a globalement deux cas :

(13). Un étalonnage avec un seul point est aussi possible. Comme l'appareil a déjà des valeurs pré-enregistrées de a et b , avec une seule équation, il peut arriver à bouger légèrement a et b afin de coller aux mesures. Cependant, c'est moins précis (mais plus rapide).

(14). Si on ne dose qu'une seule acidité, alors par la formule de Henderson, à la demi-équivalence $\text{pH} = pK_{a,\text{titré}}$, et à $V = 2V_{eq}$, $\text{pH} = pK_{a,\text{titrant}}$.

Pour vulgariser : le pH avant l'équivalence est *en gros* le pK_a de l'espèce titrée, et après l'équivalence, le pH est *en gros* le pK_a de l'espèce titrante. Ainsi, le pH à l'équivalence peut s'approximer comme la moyenne des pK_a .

1. Soit on dose l'excès de diiode. ⁽¹⁵⁾
2. Soit on dose le diiode formé. ⁽¹⁶⁾

L'exploitation des dosages indirects est rappelé dans la fiche résumé de première année ([lien](#)).

Rôle de l'indicateur coloré

α) **Utilité** Lorsque l'on approche de l'équivalence, le passage de jaune très très clair à incolore est clairement pas évident et donc pas du tout précis, donc on va utiliser un indicateur coloré qui aura une couleur plus forte.

β) **Protocole** On considère que l'on dose du diiode (dans le bécher).



- Initialement, la solution est jaune foncé, couleur caractéristique du diiode.
- Lorsque la couleur de la solution devient couleur paille = jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène). On forme alors (avec l'empois d'amidon) un complexe bleu foncé très intense.
- On continue d'ajouter du titrant jusqu'à ce que la couleur disparaisse : le volume équivalent est alors atteint.

γ) **Erreur classique** Un ajout d'empois au début du dosage est déconseillé car le complexe empois-iode formé est très stable, et donc aura du mal à se décolorer pour l'équivalence, ce qui entraînera un « retard » sur l'équivalence, donc un V_{eq} faux.

VI Utilisation de l'EDTA



L'EDTA tombe de plus en plus aux TP des concours.

L'EDTA un ligand polydentate largement utilisé pour le titrage d'ions métalliques. Les particularités de ce titrage :

- On ajoute un indicateur coloré (NET, Patton & Reeder, ...) : c'est un titrage colorimétrique.
- Le milieu est tamponné car la couleur dépend du pH.

Pour plus de détails, on pourra consulter le TP sur l'analyse d'une eau minérale (dureté de l'eau, [lien](#)).

VII Manganimétrie

Les ions permanganate MnO_4^- sont des oxydants forts ($E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$) qui possèdent une couleur violette intense caractéristique.

Protocole : On dispose d'un bécher contenant la solution à doser et d'une burette contenant la solution de permanganate ⁽¹⁷⁾.



On dose jusqu'à ce que la couleur violette persiste. Au premier doute, on note le volume V_{eq} , puis on ajoute encore une goutte pour voir si elle disparaît ou non.

(15). C'est un titrage indirect par différence.

(16). C'est un titrage indirect en retour.

(17). Pourquoi on met toujours le permanganate dans la burette ? Il y a un risque de médiamutation entre MnO_4^- et Mn^{2+} qui formerait MnO_2 (s). Cela fausserait le dosage, en donnant un volume équivalent plus petit.

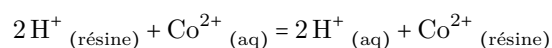
VIII Résine échangeuse d'ions

 Les résines échangeuses d'ions sont tombées dans quelques TP à Centrale.

Comme l'indique son nom, elle permet d'échanger des ions, soit des cations (souvent), soit des anions. Cette méthode est particulièrement intéressante pour titrer des ions que l'on peut difficilement titrer (comme Na^+).

Une résine échangeuse de cations est constituée d'un polymère possédant des groupement anioniques (souvent des sulfonates) à laquelle sont « attachés » des contre-ions cationiques. Lorsqu'une solution contenant des cations passe à travers la résine, les contre-ions cationiques sont échangés par une quantité stoechiométrique (en terme de charge) de cations de la solution.

Exemple (TP 398) : On fait passer une solution de Co^{2+} à travers une résine échangeuse de protons. L'équation est alors :



On titre alors les protons qui sont sortis de la résine, et on obtient la quantité d'ions cobalt.

Montages de synthèses



Pinces :

- La pince principale est la **pince deux doigts serrée qui tient le ballon** et accessoirement tout le montage. Cette pince doit être serrée car on doit pouvoir enlever le chauffage (en descendant le support élévateur *(si le matériel le permet)*)
- **Les autres pinces doivent être lâches.** Elles servent à « aider » la pince principale à ne pas trop souffrir.

I Chauffage à reflux



FIGURE 2.1 – Schéma du montage de chauffage à reflux

Intérêt :

- Le chauffage augmente la vitesse de la réaction.
- Le réfrigérant ⁽¹⁾ permet d'éviter de perdre de la matière, vu qu'elle revient dans le ballon.

(1). Le réfrigérant doit être un réfrigérant à boules et non un réfrigérant droit car sa forme permet un meilleur contact avec la vapeur. Le réfrigérant droit ne s'utilise que si du liquide doit couler dedans, comme dans l'hydrodistillation.

II Organomagnésien

II.1 Montage



Montage :

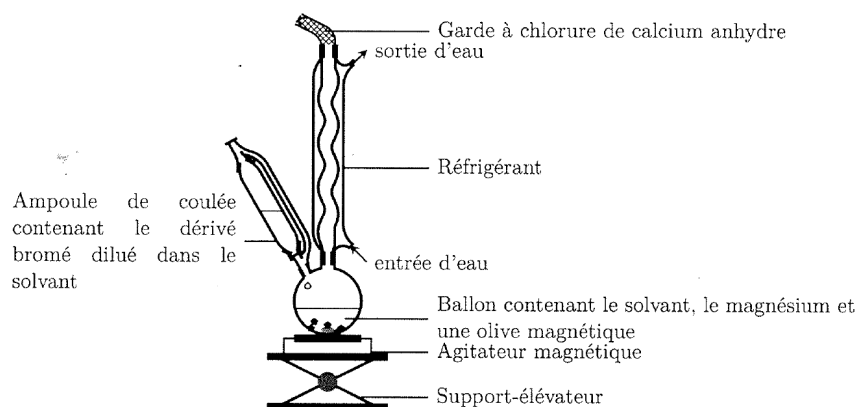


FIGURE 2.2 – Schéma du montage de synthèse des organomagnésiens

II.2 Choix des réactifs / du solvant

II.2.a Choix du solvant



Il faut un solvant **aprotique** (car $pK_a(\text{organomagnésien}) = 50$) et **base de Lewis** (création de liaisons datives qui stabilise l'organomagnésien).

En CPGE, on utilise tout le temps le **diéthyléther** (aussi appelé éthoxyéthane ou éther diéthylique).

II.2.b Diéthyléther ou THF ? (HP)

On choisit le THF (tétrahydrofurane) lorsque l'on a des **organomagnésiens compliqués à créer** : c'est le cas des organomagnésiens vinyliques de formule $R_1R_2C=CH-MgX$.

Explication : On l'utilise car le THF a une température d'ébullition ($T_{eb} = 66^\circ C$) plus haute que celle du diéthyléther ($T_{eb} = 35^\circ C$). On peut alors davantage chauffer le mélange réactionnel et donc lancer la réaction.

II.3 Aspects expérimentaux

II.3.a Précautions

Précaution	Justification
Magnésium réduit en poudre	Augmentation de la surface de contact entre $\text{Mg}_{(s)}$ et le liquide
Verrerie sèche, réactifs anhydres et garde à CaCl_2 anhydre	Évite la réaction avec l'eau
Ajout goutte-à-goutte	Évite le couplage de Wurtz et l'emballement de la réaction (sinon trop exothermique)
Préparer un bain de glace	Pour éviter tout emballement de la réaction
Ajout de diiode si la réaction commence pas	On forme MgI_2 qui active le magnésium
Chauffage au sèche-cheveux	La réaction a une grande énergie d'activation, mais elle s'auto-entretient (car est exothermique). Afin de commencer la réaction, il peut être bien de chauffer légèrement.
Réaction sous argon	Éviter les réactions avec O_2 et CO_2 qui sont en réalité négligeables

II.3.b Démarrage de la réaction

Vu que la réaction est exothermique, et vu que le diéthyléther a une température d'ébullition assez basse ($T_{eb} = 35^\circ\text{C}$), dès que la réaction démarre, on observe l'ébullition du solvant.

De plus, une coloration grise apparaît : cela provient des traces d'eau qui ont réagi avec l'organomagnésien.

III Montage avec appareil de Dean-Stark

III.1 Montage



FIGURE 2.3 – Schéma du montage à appareil de Dean-Stark

Remarques :

- Grâce à la burette, on peut lire le volume d'eau, et donc suivre l'avancement de la réaction.
- La fin de la réaction est alors caractérisée par l'arrêt de l'augmentation du volume d'eau.
- Il faut initialement remplir la burette de solvant, afin que les premières vapeurs n'aient pas à la remplir.

III.2 Utilité

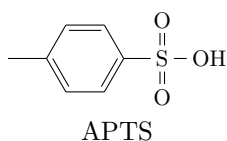
α) **Réactions qui l'utilisent :** Acétalisation et estérification.

β) **Choix du solvant :** Le solvant doit être

- non miscible à l'eau
- moins dense que l'eau (pour qu'il soit au-dessus)

Il y a trois grands choix (classés par ordre d'utilisation) : cyclohexane, toluène et benzène ⁽²⁾.

γ) **Choix du catalyseur :** On utilise l'APTS (acide *para*-toluènesulfonique), car c'est un solide anhydre et un acide non nucléophile.



III.3 Aspects théoriques (Spé)

FIGURE 2.4 – Diagramme binaire à miscibilité nulle eau-cyclohexane

Comme le cyclohexane et l'eau sont forcément non miscibles, alors le diagramme binaire a l'allure suivante.

Ainsi, la vapeur formée a la composition de l'hétéroazéotrope. On a bien un mélange d'eau et de cyclohexane qui s'évapore. Et même encore mieux, on a en proportion beaucoup plus d'eau qui s'évapore ($x_{\text{eau}} = x_H$) que la proportion dans le mélange (x_{eau} assez proche de 0).

(2). En TP, seul le cyclohexane sera utilisé, vu la dangerosité des deux autres produits.

IV Montage avec un extracteur de Soxhlet (TIPE)

IV.1 Montage

Description du montage :

Il se compose d'un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais en forme d'un bâtonnet (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placée la poudre contenant l'espèce à extraire ; puis un réfrigérant (9-10-11) est adapté au-dessus de l'extracteur.

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition étant nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

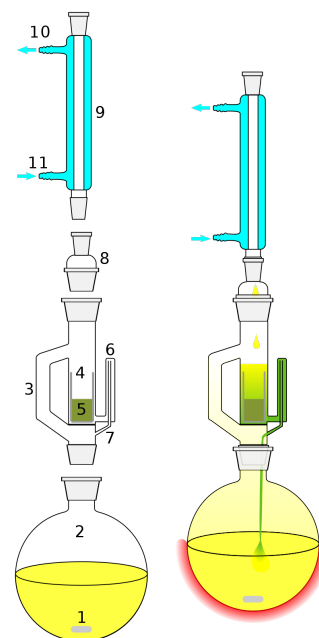


FIGURE 2.5 – Schéma du montage avec extracteur de Soxhlet

IV.2 Utilité

Ce montage sert principalement ⁽³⁾ à extraire des composés organiques grâce à des solvants comme l'eau.

Exemple : Extraction de la caféine.

Imaginons une réaction, où si l'on met un certain volume V de solvant, alors à l'équilibre on extrait 50% du composé d'intérêt.

Technique	Volume	Rendement d'extraction
Extraction simple	un volume V en une fois	50%
Extraction multiple	N volumes V à la suite	50%, puis on ajoute 50% des 50% restants, puis 50% des 25% restants, etc ...
Extracteur de Soxhlet	volume V' dans le ballon, mais volume V du corps du Soxhlet, on fait N cycles	50%, puis on ajoute 50% des 50% restants, puis 50% des 25% restants, etc ...

Le Soxhlet est plus efficace qu'une extraction simple. De plus, il est beaucoup plus pratique qu'une extraction multiple, car il peut tourner sans surveillance pendant longtemps. Surtout cela consomme moins de solvant.

Cette technique est aussi plus efficace que l'hydrodistillation, qui a le même principe qu'une extraction simple.

(3). C'est aussi vu en PC pour l'aldolisation, mais peu utilisé en réalité en travaux pratiques

Extraction et purification

I Extraction / Lavages

Pour cela il faut utiliser une ampoule à décanter, munie de son bouchon, posée sur un anneau fixé à une potence.

I.1 Principe et nombre d'extractions

Principe (extraction) : On passe un produit d'une phase à une autre, en jouant sur sa différence d'affinité entre les deux solvants. Il faut bien sûr que ces deux solvants soient non miscibles.

$$A_{(\text{phase1})} = A_{(\text{phase2})} \quad (3.1)$$

Remarque : Très souvent phase 1 et 2 sont une phase aqueuse et une phase organique.



On peut montrer, par des calculs, qu'il vaut mieux **extraire N fois avec un volume V_0/N qu'une fois avec un volume V_0** .

L'extraction multiple permet d'obtenir beaucoup plus de produits.



Tips : Pour éviter de confondre phase aqueuse et organique, il est enviable d'utiliser un bécher pour la phase aqueuse et un erlenmeyer pour la phase organique⁽¹⁾.

I.2 Avant ou après la séparation

I.2.a Qui est où ?

Pour savoir quelle phase est au-dessus et laquelle est en-dessous, il faut connaître les densités des deux solvants.⁽²⁾

Plus ou moins dense que l'eau ? Tous les solvants organiques habituellement utilisés sont moins dense que l'eau, donc la phase aqueuse sera toujours en-dessous.⁽³⁾

I.2.b Protocole et précautions

Protocole :

— Pour le premier mélange, juste retourner l'ampoule à décanter, dégazer.

(1). car l'erlenmeyer est mieux pour sécher une phase organique

(2). On peut aussi faire le test de la goutte d'eau : introduire une goutte d'eau dans l'ampoule à décanter et regarder si elle va dans la phase du haut ou du bas : cela permet de trouver la phase aqueuse.

(3). La seule exception est les solvants chlorés, mais ils sont très dangereux.

- Si le dégazement est léger ⁽⁴⁾, on peut agiter plus fort : plusieurs retournés, puis même agiter comme un barman (shaker). S'il est fort ⁽⁵⁾, agiter doucement.
- Lorsque le dégazement gazeux devient faible, retirer le bouchon, et vider.

I.2.c Où s'arrêter ?

Il n'y a pas de règle générale, mais voici quelques cas classiques :

- Si vous extrayez une phase aqueuse par un solvant organique, alors pour toutes les extractions sauf la dernière, vous pouvez laisser une goutte de solvant organique dans l'eau car vous allez en remettre.
- On va souvent sécher une phase organique, donc il faut laisser une micro-goutte d'eau, afin de ne pas perdre du produit d'intérêt qui est dans la phase organique.

I.3 Lavage



Différence entre lavage et extraction

Le lavage est à différencier de l'extraction, bien que cela se fasse aussi dans une ampoule à décanter.

Généralement, les phases organiques sont lavées par une solution aqueuse afin d'en éliminer certaines impuretés (traces d'acides, de sels, ...). Le produit d'intérêt ne change pas de phase dans cette opération, contrairement à l'extraction.



Si on lave avec une solution aqueuse saturée en NaCl, cette opération s'appelle le **relargage** ou le **pré-séchage**. ⁽⁶⁾

- *Utilité du pré-séchage* : Parfois cette étape sert à retirer un peu d'eau de la phase organique (d'où le nom pré-séchage). L'eau migre par phénomène d'osmose.
- *Utilité du relargage* : En ajoutant beaucoup de sel à la solution aqueuse, cela permet de diminuer la solubilité du produit d'intérêt dans la phase aqueuse en augmentant fortement le caractère ionique de la phase aqueuse. ⁽⁷⁾

II Filtration

II.1 Filtration simple / par gravité

Il faut juste un entonnoir et un filtre.

C'est la technique la plus simple, mais la moins rapide.



Utilité : Lorsque la phase liquide contient notre composé

d'intérêt.

- Enlever des morceaux de solide d'une solution.
- Enlever le desséchant hydraté d'une solution.

FIGURE 3.1 – Schéma du montage de filtration simple

II.2 Filtration sous vide

Le vide permet d'« aspirer » le liquide, et donc d'enlever plus de liquide du solide.

(4). Cela provient d'une légère vaporisation du solvant.

(5). Si on a de l'acide et que l'on lave avec HCO_3^- ou CO_3^{2-} , on forme beaucoup de $\text{CO}_2(g)$ donc des bulles. Si le dégazement est fort, afin que l'ampoule à décanter n'explose pas, on préférera faire le premier lavage dans un erlenmeyer, laisser dégazer, puis y introduire dans l'ampoule à décanter afin de séparer les phases.

(6). Ces notions ont été posées dans le sujet Centrale PC 2025 (Q7).

(7). De plus, cela augmente légèrement la densité de la phase aqueuse, donc une meilleure séparation de phase.

α) Entonnoir Büchner



Utilité : Lorsque le solide est notre composé d'intérêt. Cette technique permet d'enlever un maximum de solvant.

Comparaison : C'est une technique plus rapide, mais le papier peut fixer du produit.

FIGURE 3.2 – Schéma du montage de filtration sur Büchner

β) Entonnoir en verre fritté (Rare)

On peut utiliser un entonnoir à verre fritté qui possède des trous de quelques micromètres de diamètre. Même utilité qu'un Büchner mais en plus efficace ; par contre plus lent et plus cher.

γ) Mode opératoire

1.  Fixer la fiole à vide à l'aide d'une pince trois doigts. Déposer le cône en caoutchouc et mettre en place l'entonnoir.
2. Placer le filtre et l'humidifier avec un peu de solvant.
3. Relier la fiole à vide à la trompe à eau. Mettre en marche.
4. Verser le contenu du ballon, et rincer le ballon avec du solvant **froid** ⁽⁸⁾.
5.  Couper le vide en déconnectant le tuyau de la fiole à vide. Casser les agrégats de solide avec une spatule. ⁽⁹⁾
6. Raccorder à nouveau et laisser aspirer jusqu'à ce qu'aucun liquide ne coule.

III Séchage

III.1 Sécher un solide

Classement par efficacité croissante :

1. Laisser le solide à l'air libre + papier absorbant.
2. Mettre le solide à l'étuve (sorte de four qui est à une température aux alentours des 70°C, donc l'eau s'évapore).



On pensera à mesurer la masse de la coupelle vide, afin de pouvoir mesurer la masse de solide après.

III.2 Sécher un liquide

III.2.a Principe

Lorsqu'il y a une phase organique contenant le produit d'intérêt, il reste des traces d'eau. Il faudra ensuite enlever le solvant organique à l'évaporateur rotatif, mais il va rester de l'eau : il faut alors en amont **enlever l'eau de la phase organique**, on appelle ceci **sécher une phase organique**. 

Pourquoi reste-t-il de l'eau ? 2 provenances principales :

- L'eau et le solvant organique ne sont pas strictement non miscibles, il y a toujours une infime solubilité de l'un dans l'autre.
- Vous avez normalement arrêté l'ampoule à décanter de telle sorte à ce qu'il y ait une micro-goutte d'eau dans la phase organique.

(8). car cela empêche de solubiliser du solide, et donc d'en perdre.

(9). Cette étape s'appelle la trituration.

III.2.b Desséchant : formation d'hydrates

On va utiliser un solide anhydre qui a la capacité d'absorber les molécules d'eau, en formant ce que l'on appelle des hydrates. Le plus utilisé est le sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 .⁽¹⁰⁾



α) Protocole



- Introduire la phase organique dans un erlenmeyer.
- Avec une spatule, ajouter un petit peu de desséchant.
- Agiter avec des mouvements de rotation.
- On en ajoute jusqu'à ce que le solide ne s'agrége plus et reste sous forme de poudre.

IV Évaporation du solvant

On utilise un évaporateur rotatif.



FIGURE 3.3 – Évaporateur rotatif

Ce dispositif possède un bain thermostaté et une pompe afin d'abaisser la pression (et donc la température d'ébullition). C'est une **distillation simple sous pression réduite**.⁽¹¹⁾



Un évaporateur rotatif sert à retirer le solvant organique du produit (liquide ou solide).



On oubliera pas de peser le ballon vide, afin de pouvoir obtenir la masse de produit obtenue.

V Recristallisation



Le but de la recristallisation est de purifier un solide.

(10). Un débat existe entre le meilleur desséchant MgSO_4 et Na_2SO_4 . Le sulfate de magnésium sèche rapidement, mais ne fonctionne pas tout le temps. Le sulfate de sodium est plus simple à filtrer, mais est un peu lent.

(11). Travailler à basse température permet de ne pas dégrader les composés organiques sensibles à la chaleur (appelés thermolabile).

V.1 Principe et montage

La recristallisation joue sur le phénomène de solubilité.

La solubilité augmente (généralement) avec la température. Si on obtient alors une solution saturée à chaud, alors on forme un solide lorsque la température diminue.

Montage :

FIGURE 3.4 – Schéma du montage de recristallisation

V.2 Choix du solvant

Le choix du solvant est crucial. Il faut dans l'idéal que :



- Le produit d'intérêt est soluble à chaud, mais insoluble à froid.
- Les impuretés sont solubles à chaud, mais aussi à froid! ⁽¹²⁾

V.3 Protocole



- Faire le montage.
- Ajouter du solvant jusqu'à ce que le solide soit imbibé
- On porte à ébullition
- S'il reste du solide, alors on ajoute un petit peu (environ 1 mL) de solvant via l'ampoule de coulée. Recommencer si nécessaire.
- Lorsque tout est dissout, couper le chauffage.
- Laisser refroidir doucement (air libre, puis bain d'eau, puis bain d'eau glacée ⁽¹³⁾).

(12). La plupart du temps les impuretés sont aussi insolubles à froid. Cependant, comme elles sont en quantité très faible, leur K_s n'est pas atteint, donc elles ne précipitent pas.

**Erreurs à éviter**

- Mettre trop de solvant, sinon le produit reste en solution.
- Refroidir trop brutalement. Sinon les cristaux se forment trop rapidement et emprisonnent des impuretés.

VI Distillations (Spé)



On se référera aussi au cours sur les diagrammes binaires, afin de comprendre au mieux ce qui se passe.



Tout est à connaître par cœur.

VI.1 Distillation fractionnée

α) **Utilité** : Séparer deux constituants miscibles.

Deux grandes applications :

- Purifier un brut réactionnel (liquide).
- *Rarement* : déplacer un équilibre en éliminant un produit d'une réaction équilibrée au fur et à mesure.

β) **Montage**

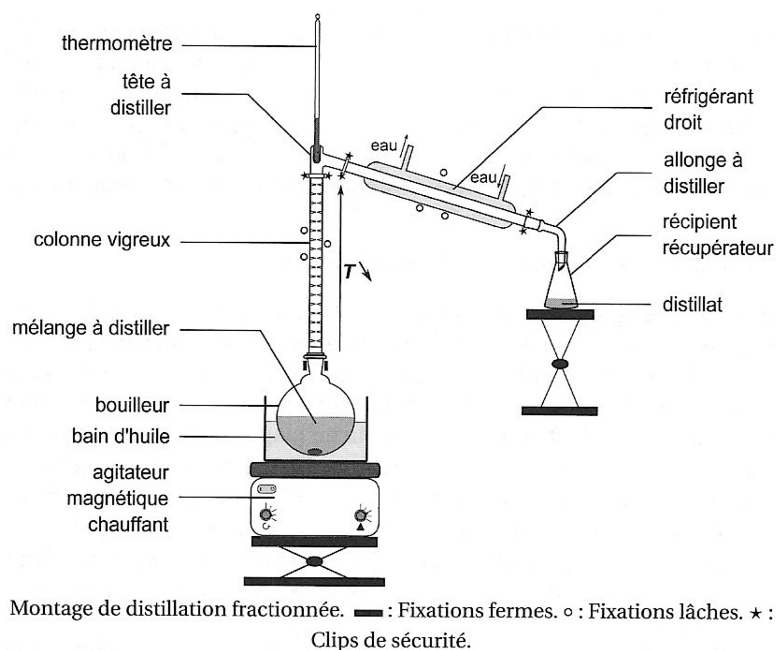


FIGURE 3.5 – Montage de distillation simple à pression atmosphérique

γ) **Aparté sur la distillation simple** :

- *Montage expérimental* : La distillation simple présente le même montage, mais en retirant la colonne de Vigreux.
- *Utilité* : Sert à séparer des composés dont les températures d'ébullition sont très différentes ⁽¹⁴⁾.
- Ce montage n'est que rarement utilisée, mais c'est pourtant une distillation simple qui est utilisée dans l'évaporateur rotatif.

(13). Pourquoi utilise-t-on un bain d'eau glacée? Plus la température diminue, plus la solubilité diminue, donc plus on obtient de solide donc meilleur est le rendement!

(14). au moins 80°C d'écart

VI.2 Hydrodistillation

α) **Utilité** : Quand le mélange à purifier est constitué majoritairement d'eau et d'un autre composé **non miscible à l'eau**.

L'application principale est **isoler une molécule organique peu volatile** à partir d'une substance naturelle. ⁽¹⁵⁾

β) **Montage**

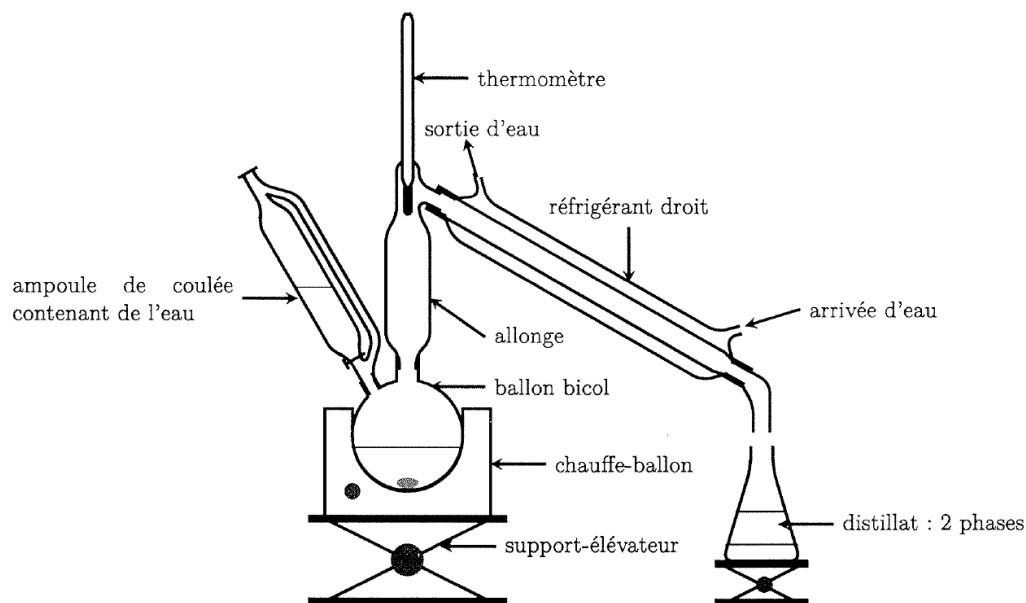


FIGURE 3.6 – Montage expérimental de l'hydrodistillation

(15). *Exemples* : Extraction du limonène des agrumes, du menthol de la menthe ou de la pipérine du poivre.

I Spectroscopie UV-Visible

I.1 Principe

On envoie de la lumière UV-visible sur une cuve remplie de notre échantillon, et on capte la lumière qui a été transmise (non absorbée). On peut alors calculer l'absorbance A pour une longueur d'onde λ :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (4.1)$$

I.2 Manipulations usuelles

Le spectrophotomètre peut être utilisé dans plusieurs travaux pratiques :

- Déterminer le spectre d'absorption d'une molécule (détermination de $\lambda_{\max}$).
- Mesurer l'absorbance pour une certaine concentration à une certaine longueur d'onde (dosage par étalonnage). ⁽¹⁾
- Mesurer l'absorbance au cours du temps (suivi cinétique).

I.3 Comment bien manipuler

α) **Tenir une cuve** : Il faut que les faces planes soient orientées de telle sorte à ce que la lumière passe à travers. Et on met ses doigts sur la partie ondulée.

β) **Faire le blanc** : On fait le blanc avec **tout sauf le composé d'intérêt**.

Souvent, ce ne sera que de l'eau, mais parfois il y a d'autres composés, auxquels il faut penser.

γ) **Types de cuves** : Cuves en plastique : uniquement pour le visible ⁽²⁾ ; cuves en quartz : pour l'UV et le visible.

II Fluorescence (HP)

 Tombe de plus en plus aux écrits et aux oraux (TP y compris).

(1). Pour un dosage par étalonnage, on préférera se placer à $\lambda_{\max}$ pour deux raisons : 1) Au maximum, l'absorbance varie très peu si la lumière envoyée par le spectro n'est pas tout à fait à la bonne longueur d'onde. 2) Au maximum, on a ε le plus grand, donc la plus grande pente de la courbe, donc une meilleure sensibilité.

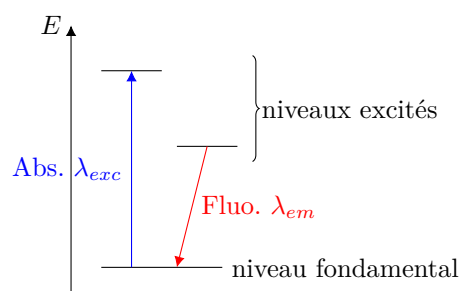
(2). Les cuves en plastiques absorbent les UV.

La fluorescence correspond à l'émission de lumière après absorption.

α) **Ressemblances avec l'absorption :** Les deux appareils se ressemblent beaucoup, et les spectres ont globalement la même allure.

β) **Différences avec l'absorption :**

- Il faut choisir une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} pour pouvoir faire le spectre de fluorescence.
- Il n'y a pas d'équivalent à la relation de Beer-Lambert : la fluorescence peut ne pas être proportionnelle à la concentration. ⁽³⁾
- Les cuves n'ont pas de faces où l'on peut mettre ses doigts, donc il faut tenir la cuve par les arêtes. En effet, on mesure la lumière émise à 90° de la source spectrale.



III Spectroscopie Infrarouge et RMN

Il ne vous sera pas demandé de faire de spectre IR ni de spectre RMN ^1H en TP. Par contre, il vous sera parfois demandé d'analyser un spectre donné.

IV Banc Kofler



Tout est à connaître par cœur ! En particulier le but.

α) **But :** Estimer la pureté d'un solide en mesurant sa température de fusion.

β) **Protocole**

- Étalonnage :
 1. On choisit l'étalon qui a la température de fusion la plus proche de la température de fusion théorique de notre produit.
 2. Déposer UN PETIT PEU d'étalon à $T = T_{\text{fus}} - 50^\circ\text{C}$.
 3. A l'aide de la petite spatule déplacer en diagonale le solide.
 4. Lorsque la fusion apparaît, déplacer le chariot jusqu'à ce que la pointe métallique soit à la limite entre liquide et solide.
 5. Déplacer le pointe plastique (celle horizontale) de haut en bas pour qu'elle affiche la température de fusion de l'étalon.
- Mesure : Même méthode (étapes 2, 3 et 4), puis lire la température de fusion sur au bout de la pointe plastique.
- Lavage : On prend un coton imbibé d'éthanol et on va des hautes températures vers les basses températures, en éjectant tout ce qui est sur le banc.

γ) **Interprétation :** Température de fusion théorique : T_{fus}^* ; température de fusion expérimentale : $T_{\text{fus}}^{\text{exp}}$.

- si $|T_{\text{fus}}^{\text{exp}} - T_{\text{fus}}^*| \leq 2^\circ$: le produit est pur.
- si $2 < |T_{\text{fus}}^{\text{exp}} - T_{\text{fus}}^*| \leq 10^\circ$: c'est le bon produit, mais il est impur.
- si $|T_{\text{fus}}^{\text{exp}} - T_{\text{fus}}^*| > 10^\circ$: ce n'est pas le bon produit.

(3). En réalité, dans les TP tombés, ils se sont arrangés pour que ce soit proportionnel.

V Réfractomètre d'Abbé

 *Tout est à connaître par cœur ! En particulier le but.*

α) **But :** Estimer la pureté d'un liquide en mesurant son indice de réfraction.

β) **Principe :** On introduit une fine couche de liquide entre deux plaques de verre, et on cherche à trouver la limite entre zone claire (réfraction) et zone sombre (réflexion totale). Cela nous donne alors son indice de réfraction.

γ) **Protocole**

- Poser quelques gouttes de liquide sur la plaque de verre du réfractomètre. Cela doit entièrement la recouvrir.
- Fermer le réfractomètre.
- Pivoter les roues afin que la vue dans le viseur devienne : la limite entre zone clair et foncée doit être au centre de la croix.
- Lire la valeur de l'indice de réfraction.

δ) **Interprétation :** Indice de réfraction théorique n_{th} ; indice de réfraction expérimental n_{exp} .

- si $|n_{exp} - n_{th}| \leq 10^{-3}$: c'est le bon produit et il est pur.
- si $10^{-3} < |n_{exp} - n_{th}| \leq 10^{-2}$: c'est le bon produit mais il est impur.
- si $|n_{exp} - n_{th}| > 10^{-2}$: c'est le mauvais produit.

VI Polarimètre de Laurent

 Cela tombe rarement aux TP.

α) **But :** Déterminer le pouvoir rotatoire d'une solution (c'est-à-dire sa capacité à faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée monochromatique autour de son axe de propagation).

β) **Présentation :**

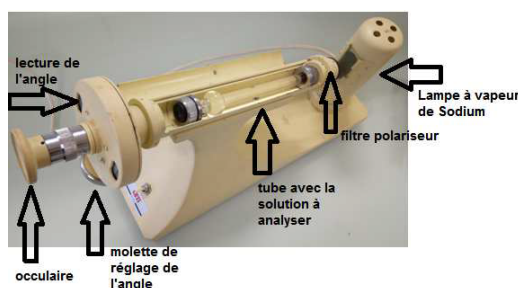


FIGURE 4.1 – Photo légendée d'un polarimètre de Laurent

γ) **Protocole**

- Préparation du tube :
 1. Remplir, à ras bord, le tube de solution (ATTENTION : manipulation délicate!)
 2. Replacer la petite vitre en verre (ATTENTION : manipulation délicate!)
 3. La bulle restante doit se placer dans le renfoncement de la cuve, et ne doit pas gêner le trajet optique.
- Mesure :

1. Mettre le tube dans le polarimètre et refermer le capot.
2. Observer, dans l'oculaire, les 2 plages dues à l'introduction de la solution qui fait tourner les directions de vibrations de l'angle et enlève l'équipénombre.
3. Tourner la molette de réglage fin pour éclaircir la partie sombre et foncer la partie claire jusqu'à avoir un « cercle coloré orangé » que l'on appelle équipénombre.

Remarque : Les verniers sont surtout vus en physique (goniomètre notamment).

δ) **Utilisation** ⁽⁴⁾ Toutes les utilisations se basent sur la **loi de Biot** :



$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_D^{20} \times l \times C_{m,i} \quad (4.2)$$

avec :

- α le pouvoir rotatoire mesuré
- i les espèces optiquement actives de la solution
- $[\alpha_i]_D^{20}$ le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i à 20°C pour le doublet jaune du sodium (d'où le D)
- l la longueur de la cuve
- $C_{m,i}$ la concentration **massique** en espèce i .

Il y a diverses utilisations :

- Trouver la concentration massique en un composé dans une solution
- Déterminer les pourcentages de deux énantiomères.
- Suivi cinétique d'une réaction.

VII Chromatographie sur couche mince



Tout est à connaître par cœur !

α) **But** : Cette technique permet d'identifier des espèces, et *a fortiori* de déterminer la pureté d'un produit.

β) **Présentation** : On dispose d'une plaque de CCM en silice SiO_2 et d'un éluant qui est un mélange (ou non) de solvants.

γ) **Interactions**

- Les composés polaires et possédant des liaisons H sont en bas de la plaque, car ils font beaucoup d'interactions avec la plaque ⁽⁵⁾. A l'inverse, les composés apolaires sont en haut de la plaque.
- En augmentant la polarité de l'éluant, on fait migrer plus haut les espèces.

δ) **Protocole**

- Ajouter 0.5 cm d'éluant dans votre cuve à CCM et refermer.  Il faut le faire en avance, l'air de la cuve sera alors saturé en éluant, ce qui donne de meilleurs résultats.
- Prendre une plaque à CCM à l'aide d'une pince à épiler (ou par les petites épaisseurs avec les doigts = les doigts ne doivent pas toucher la partie blanche)
- Tracer très finement un trait au crayon à papier à 1 cm du bas de la plaque.

(4). L'utilisation de la loi de Biot se fait beaucoup aux écrits !

(5). A la surface de la plaque de silice se trouvent beaucoup de groupes silanols (Si-OH), qui peuvent donc faire des ponts hydrogènes.

- Dissoudre (resp. diluer) dans un verre de montre⁽⁶⁾ le(s) solide(s) (resp. le(s) liquide(s)) : pour un grain de solide (resp. une goutte de liquide) ajouter trois/quatre gouttes de solvant.
- Tremper un capillaire dans le verre de montre et déposer une goutte sur la plaque.^{(7) (8)}
- Ajouter doucement la plaque à CCM dans la cuve (idéalement avec une pince à épiler). Ne pas déplacer la cuve lorsqu'une plaque est en train d'éluer !
- Laisser monter le solvant (= éluer) jusqu'à environ 1-2 cm du haut de la plaque. La sortir et faire un trait pour indiquer jusqu'où l'éluant est monté (front de l'éluant).

ε) Révélation

- Si on a des composés colorés, les tâches sont visibles, on les entoure.
- Souvent pour les produits organiques⁽⁹⁾, on révèle sous UV.⁽¹⁰⁾
- On a parfois besoin d'un révélateur dans lequel on plonge notre CCM.
 - Dans KMnO_4 : on oxyde les fonctions organiques présentes, ce qui laisse des tâches marrons dues à la réduction du permanganate en MnO_2 .
 - Dans la vanilline : la vanilline se lie à beaucoup de fonctions chimiques et laissent des tâches brunes après chauffage.
 - ...

On peut alors calculer un rapport frontal $R_f = \frac{d}{D}$, comme le rapport entre la distance d parcourue par le composé (du bas jusqu'au centre de la tâche), et la distance D parcourue par l'éluant (du bas jusqu'au front de l'éluant).

VIII Chromatographies plus rares (HP)

VIII.1 Chromatographie sur colonne (HP)

 Vu posé dans un oral Centrale (assez dur), et posé dans un TP à l'X.

α) **But :** Séparer des composés présents dans un solvant.

β) **Principe :** C'est comme une CCM mais inversée.

Protocole simplifié :

- Une colonne est un grand tube en verre avec un robinet en bas⁽¹¹⁾.
- Elle est remplie de silice (le composant qui se trouve à la surface des plaques à CCM).
- On verse notre mixture à séparer en haut.
- On ajoute continuellement de l'éluant : les composés descendent le long de la colonne.
- En bas, sous le robinet, on remplit au fur et à mesure des petits tubes numérotés dans l'ordre d'élution. On regarde, à l'aide d'une CCM, la composition de chaque tube.
- Ensuite, on réunit les tubes où il y a le composé 1, on évapore le solvant à l'évaporateur rotatif. Même chose pour les autres composés.

Les composés ayant beaucoup d'affinité avec la silice⁽¹²⁾, arriveront tardivement dans les tubes. A l'inverse, ceux ayant peu d'affinité avec la silice⁽¹³⁾, ne sont pas « retenus » par la silice, donc vont arriver assez tôt dans les tubes.

(6). ou dans de petits piluliers

(7). Pour ne pas utiliser trop de capillaires, on pourra les rincer dans l'acétone. Attention, le mythe de casser les capillaires n'est plus d'actualité.

(8). Avant de déposer la plaque dans la cuve, on pourra aller checker à la lampe UV si les dépôts sont assez concentrés.

(9). Notamment les noyaux aromatiques sont fluorescents.

(10). La plaque est verte sous lampe UV car on a ajouté un composé fluorescent sur la silice. Lorsqu'un composé sur la plaque absorbe dans l'UV, la plaque est alors moins verte/réfléchit la lampe violette à cet endroit.

(11). Comme une burette mais en plus large et sans les graduations

(12). donc ceux qui montent pas haut en CCM

(13). donc ceux qui montent haut en CCM

γ) Représentation schématique

Initialement, on a un mélange des composés bleu et jaune (le mélange est donc vert). On ajoute continuellement de l'éluant qui fait descendre les composés jaunes et bleus mais pas à la même vitesse. Ainsi, durant les étapes 2 et 3, on ne récupère que de l'éluant dans les tubes. A l'étape 4, on récupère le composé jaune. A l'étape 5, on récupère le composé bleu.



Comme en CCM, on choisit son éluant tel que les différents composés sortent chacun dans des (séries de) tubes différents.

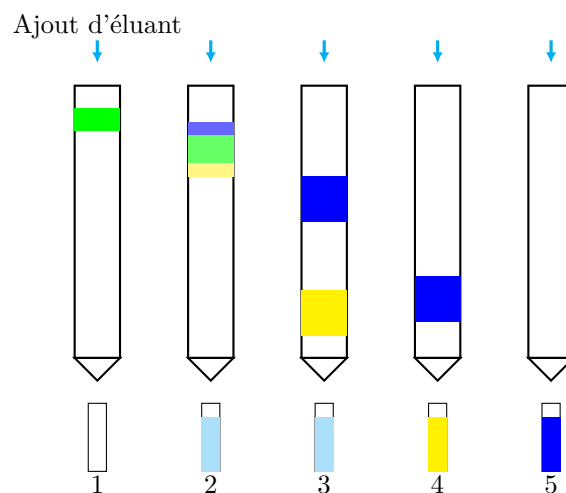


FIGURE 4.2 – Chromatographie sur colonne

VIII.2 CPV / CPG (HP)



Posé aux écrits, et utilisée dans un TP à Centrale.

α) **Principe :** C'est comme une CCM mais en phase vapeur.

I Calorimétrie

Un calorimètre permet de réaliser des transformations *adiabatiques*. On mesure des différences de températures, qui permettent d'accéder à des grandeurs notamment thermodynamiques.

I.1 Détermination de la valeur en eau : méthode des mélanges

Un calorimètre possède une capacité thermique C_{cal} que l'on convertit en une valeur en eau μ afin de simplifier les expressions :

$$\mu = \frac{C_{\text{cal}}}{c_{p,m,\text{eau}}} \quad \text{avec } c_{p,m,\text{eau}} \text{ la capacité thermique massique de l'eau} \quad (5.1)$$

α) Protocole (méthode des mélanges) :



Pour déterminer la valeur en eau, on utilise la méthode des mélanges :

- Peser exactement environ $m_1 = 200$ g d'eau froide et l'introduire dans le calorimètre.
- Attendre que la température soit stable dans le calorimètre puis relever la température T_1 .
- Peser exactement environ $m_2 = 200$ g d'eau chaude.
- Mesurer rapidement la température T_2 de l'eau chaude puis l'introduire dans le calorimètre.
- Agiter doucement et attendre que la température se stabilise à T_f .



Cette méthode n'est quasiment jamais rappelée, il faut connaître cette méthode par cœur.

β) **Exploitation :** On considère le système (eau froide + eau chaude + calorimètre). Au global, on suppose que la réaction est adiabatique et isobare. Ainsi par le premier principe : $\Delta H = Q_p = 0$.

Or, dans le système, il y a des variations d'enthalpie :

- eau froide : $\Delta H_f = m_1 c_{\text{eau}} (T_f - T_1)$;
- calorimètre : $\Delta H_{\text{calo}} = C_{\text{cal}} (T_f - T_1)$;
- eau chaude : $\Delta H_c = m_2 c_{\text{eau}} (T_f - T_2)$.

Ainsi :

$$\begin{aligned}
0 &= \Delta H = \Delta H_f + \Delta H_c + \Delta H_{\text{calo}} \\
0 &= m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + C_{\text{cal}}(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2) \\
C_{\text{cal}} &= -m_1 c_{\text{eau}} - m_2 c_{\text{eau}} \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} \\
\mu = \frac{C_{\text{cal}}}{c_{\text{eau}}} &= m_2 \frac{T_2 - T_f}{T_f - T_1} - m_1
\end{aligned}$$

γ) Remarques :

- Les masses doivent être mesurées précisément, mais peu importe que l'on ait 200 g ou 196 g, d'où le « précisément environ ».
- La valeur en eau varie beaucoup d'une expérience à l'autre. Pour avoir une mesure viable, il convient de réaliser l'expérience au moins trois fois. ⁽¹⁾

I.2 Exemples d'applications de la calorimétrie

Pour réussir l'exploitation d'une expérience de calorimétrie, il faut se demander : Qu'est-ce qui change de température ? Est-ce qu'il y a des réactions qui se déroulent ?

- Détermination de la capacité thermique d'un matériau (physique)
- Détermination d'une enthalpie de réaction (chimie)
- Dosage calorimétrique (chimie) ⁽²⁾

I.3 Remise en question de l'hypothèse d'adiabaticité

En faisant un suivi temporel de la température dans le calorimètre, on peut estimer les pertes thermiques.

II Électrochimie

II.1 Piles et piles de concentration

α) **Piles :** Cf le cours sur les piles, notamment sur l'utilité du pont salin.

β) **Piles de concentration :** Une pile de concentration est basée sur la différence de concentration d'une même couple Ox/-Red dans chaque compartiment.

Cette technique est notamment utilisée pour déterminer un K_s ou un β_n .

FIGURE 5.1 – Suivi temporel de la température dans un calorimètre

II.2 Tracé de courbe i -E

Il suffit de connaître ses électrodes et de les brancher au bon endroit. Le logiciel s'occupe du tracé.

II.3 Électrolyse

Il suffit juste de brancher les électrodes au générateur, en faisant bien attention à la polarité.

(1). En chimie, on ne le fait pas trop ; par contre en physique, ils sont très exigeants là-dessus.

(2). On verse à la burette dans un calorimètre et on mesure la température. On obtient une courbe analogue à celle de conductimétrie : le volume équivalent est repéré par l'intersection des portions de droites. Avant V_{eq} la température évolue car la réaction se fait. Après V_{eq} , la température est en gros constante.