

Manuel de TP

Comprendre les
techniques

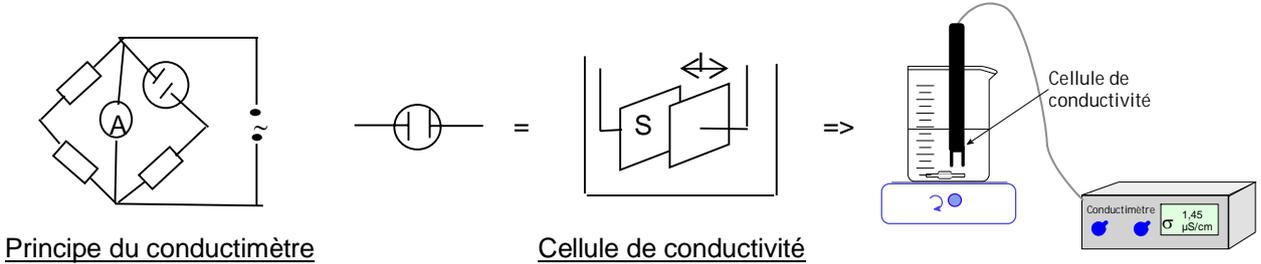
Table des matières

Conductivité des solutions aqueuses ioniques.....	3
La théorie : appareillage, mesures, exploitation et prévision	3
Définition des paramètres physiques.....	3
Relations entre paramètres physiques et caractéristiques chimiques.....	3
Exploitation expérimentale en dosage	4
Questions de l'examinateur, sur la technique, en concours, pendant le TP :	6
Le diiode.....	7
Spectrophotométrie UV Visible.....	8
I-Théorie de l'absorbance	8
II-Utilisation en chimie analytique (dosages)	9
Acide / base.....	11
I- La mesure potentiométrique du pH.....	11
II- les indicateurs colorés.....	13
III-Allure et exploitation des courbes de dosage A/B	14
IV- Les solutions tampon	16
V- Les acides aminés	16
Les protocoles de synthèse organique	16
I-Les préparations et calculs préalables	16
II-Mise en route du protocole	16
III- phases aqueuses et organiques dites non miscibles.....	18
IV-L'extraction ET le lavage liquide / liquide	19
V- Filtration, Essorage, Lavage d'un solide	21
VI-La purification des liquides	23
VII- La purification des solides : recristallisation	24
Chromatographie : couche mince et colonne.....	25
Le rotavapor	29
Potentiométrie en dosage redox.....	31
Potentiométrie en dosage NON redox.....	33
Vocabulaire : dosages , titrages directs & indirects.....	34

CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS AQUEUSES IONIQUES

La conductivité d'une solution traduit sa capacité à conduire l'électricité. Seuls les ions en solution participent à cette conductivité.

La théorie : appareillage, mesures, exploitation et prévision



Le pont de Wheastone est alimenté en alternatif pour éviter la polarisation des électrodes et une électrolyse de la solution. Le conductimètre traduit le déséquilibre du pont par mesure du courant dans le pont par A (ampèremètre) et transforme cette valeur en valeur de R (résistance) ou G (conductance)

L'échantillon de solution entre les plaques constitue la résistance de la 4^o branche du pont de Wheastone.

Les deux plaques sont recouvertes de platine platiné. TRES fragiles, il ne faut jamais les toucher. **On les rince seulement par un jet de pissette au dessus, l'excédent d'eau est absorbé par l'extérieur à l'aide de papier Joseph.**

Un conductimètre est donc un **OHMMETRE**.

Définition des paramètres physiques

Mnémotechnique :
 $R^{-1} = G$, lettres latines → "ance"
 $\downarrow \times k (= l/S)$
 $\rho^{-1} = \sigma$, lettres grecques → "ité"

Soit R la résistance en ohm du "cube" de solution de volume (S x l) en m³ :

$$R = \rho \cdot (l / S) \quad \text{où } \rho \text{ est la résistivité de la solution}$$

En chimie, il est plus facile de travailler avec la conductance G (ohm⁻¹) car G ↑ si [ions] ↑.

$$G = 1/R = (1/\rho) \cdot (S/l) = \sigma \cdot (S/l) \quad \text{où } \sigma = 1/\rho \text{ est la conductivité de la solution}$$

Conductance
Résistance
Résistivité
Conductivité
Résistivité

Le rapport l / S , caractéristique de la cellule, en m⁻¹ , est appelé constante de cellule, noté k. $k = l / S \text{ (m}^{-1}\text{)}$

donc

$$R = k \cdot \rho \quad \text{et} \quad \sigma = k \cdot G$$

Résistance
Résistivité
Conductivité
Conductance

Ω
 m^{-1}
 $\Omega \cdot m$
 $S \cdot m^{-1}$
 m^{-1}
S

Sur le conductimètre, on lit R ou G selon le type d'appareil.

Les courbes sont tracées en portant **UNIQUEMENT G** (proportionnel à σ) ou $\underline{\sigma} = f(V_{\text{versé}})$. Si l'appareil ne donne que R, il faut donc calculer $G = 1/R$ avant le tracé.

Relations entre paramètres physiques et caractéristiques chimiques

La résistivité d'une solution dépend de la "mobilité" des porteurs de charge et de leur nombre...donc la conductivité dépend de la nature des porteurs de charge et de leur concentration.

La "mobilité" d'une espèce i sera traduite par la **conductivité molaire partielle à dilution infinie λ_i°** pour un porteur de charge i donné, **valeur donnée par unité de charge.**

Le terme "**à dilution infinie**" est important : en effet, des espèces ioniques ne se déplacent pas de la même manière selon que le milieu soit très riche en charges (on dit de forte **force ionique**) ou totalement isolées dans le solvant (dilution infinie) .

En réalité dans une solution présentant une certaine force ionique, la conductivité molaire partielle de l'espèce i λ_i se calcule à partir de λ_i° : $\lambda_i \approx \lambda_i^\circ - a \sqrt{c_i}$ où a dépend de la force ionique, qui \uparrow quand $[ions] \uparrow$.

Nous considérerons toujours la conductivité molaire partielle λ_i égale à λ_i° . Néanmoins, dans certaines conditions, on prendra soin de travailler à force ionique constante, c'est-à-dire avec une quantité globale d'ions en solution à peu près constante. C'est la raison pour laquelle on ajoute parfois KNO_3 inerte en solution.

Moyennant ces hypothèses , on a alors un modèle : la **RELATION DE KOHLRAUSCH** :

$$(1) \quad \overset{\text{mesuré}}{\sigma} \approx \overset{\text{calculé}}{\Lambda} = \sum |z_i| \cdot \lambda_i^\circ \cdot c_i$$

$S.m^{-1}$ $S.m^{-1}.mol^{-1}.l$ et $mol.l^{-1}$
 ou $S.m^2.mol^{-1}$ et $mol.m^3$

z_i charge de l'espèce ionique i à la concentration c_i .

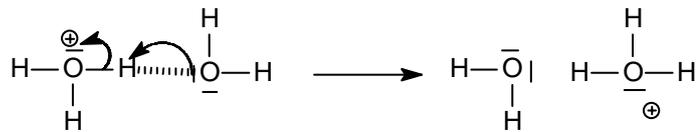
☛ bien lire les unités données

Donc la mesure de G fournit très simplement σ (via la constante de cellule $\sigma = k.G$) qui donne un renseignement très précieux sur les concentrations des espèces **ioniques** en solution.

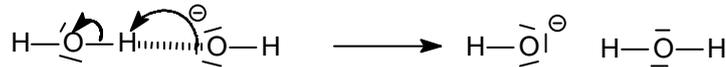
Communément, on note Λ **la conductivité calculée** par la relation de Kohlrausch et σ **la conductivité mesurée**.

Comment se déplacent les ions ? A part H^+ et OH^- , tous les ions se déplacent avec leur couche de solvatation, qui varie d'un ion à l'autre. Plus les ions sont petits et fortement chargés, plus la sphère de solvatation est large...et moins bien ils se déplacent. Mais les variations relatives de λ_i° pour tous les ions autres que H^+ et OH^- sont très faibles , de sorte que pour un travail approché on a coutume de les considérer quasi identiques (voir table) .

Pourquoi H^+ et OH^- sont-ils différents dans l'eau ? car ils se déplacent de la façon suivante:



où l'on constate que l'ion H_3O^+ s'est déplacé sans aucun mouvement physique des atomes : seuls les électrons ont bougé. Ce type de déplacement est très rapide car peu (voire pas) coûteux en énergie : on casse et reforme des liaisons identiques.



où l'on constate que de même OH^- s'est déplacé sans mouvement de noyau. Ce déplacement est légèrement plus coûteux en énergie car la liaison σ qui casse était dans une espèce neutre (=> énergie d'activation plus élevée que dans le cas précédent) .

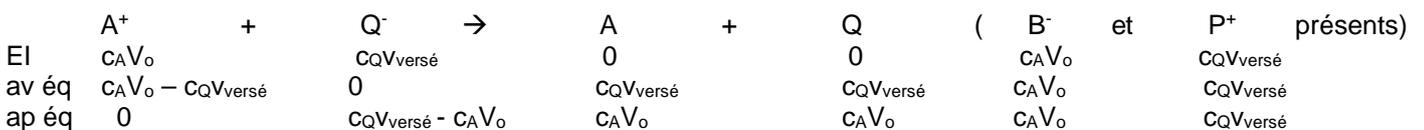
On retiendra $\lambda^\circ_{H^+} > \lambda^\circ_{OH^-} \gg \lambda^\circ_{ion\ quelconque}$

≈ 35 ≈ 20 ≈ 5 en $mS.m^2.mol^{-1}$

Si elle existe, c'est donc la variation de la quantité de H^+ ou de OH^- qui donne la variation globale de la conductivité d'une solution.

Exploitation expérimentale en dosage

Soit une espèce dosée A^+B^- en solution (volume V_o , c_A $mol.l^{-1}$) par une espèce tirée de la burette P^+Q^- (c_Q $mol.l^{-1}$) selon la réaction simple :



donc avant l'équivalence **en appliquant la loi de Kohlrausch**:

$$\sigma = \lambda^\circ_{A^+} [(c_A V_o - c_Q V_{\text{versé}}) / (V_o + V_{\text{versé}})] + \lambda^\circ_{B^-} [(c_A V_o) / (V_o + V_{\text{versé}})] + \lambda^\circ_{P^+} [(c_Q V_{\text{versé}}) / (V_o + V_{\text{versé}})]$$

$$= [1 / (V_o + V_{\text{versé}})] \times ([\lambda^\circ_{A^+} \cdot c_A V_o + \lambda^\circ_{B^-} (c_A V_o)] + [(\lambda^\circ_{P^+} - \lambda^\circ_{A^+}) c_Q] \cdot V_{\text{versé}})$$

$$= [1 / (V_o + V_{\text{versé}})] \times (\alpha + \beta \cdot V_{\text{versé}})$$

DONC , si $V_o + v_{\text{versé}}$ est une constante, c'est-à-dire **si on peut négliger la dilution**, alors σ varie de façon affine en fonction de $v_{\text{versé}}$ avant l'équivalence de pente proportionnelle à $(\lambda^{\circ}_{\text{P}+} - \lambda^{\circ}_{\text{A}+})$ (facteur = $c_Q \times v/V_o$)

De même après l'équivalence (**loi de Kohlrausch**):

$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-} [(C_Q v_{\text{versé}} - C_A V_o) / (V_o + v_{\text{versé}})] + \lambda^{\circ}_{\text{B}^-} [(C_A V_o) / (V_o + v_{\text{versé}})] + \lambda^{\circ}_{\text{P}+} [(C_Q v_{\text{versé}}) / (V_o + v_{\text{versé}})] \\ &= [1/(V_o + v_{\text{versé}})] \times ([-\lambda^{\circ}_{\text{Q}^-} \cdot (C_A V_o) + \lambda^{\circ}_{\text{B}^-} \cdot (C_A V_o)] + [(\lambda^{\circ}_{\text{P}+} + \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-}) C_Q] \cdot v_{\text{versé}}) \\ &= [1/(V_o + v_{\text{versé}})] \times (\alpha' + \beta' \cdot v_{\text{versé}}) \end{aligned}$$

DONC , si $V_o + v_{\text{versé}}$ est une constante, c'est-à-dire **si on peut négliger la dilution**, alors σ varie de façon affine en fonction de $v_{\text{versé}}$, après l'équivalence, de pente proportionnelle à $(\lambda^{\circ}_{\text{P}+} + \lambda^{\circ}_{\text{Q}^-})$ (même facteur = $c_Q \times v/V_o$)

On obtient deux portions de droite. A l'intersection, l'abscisse est le volume équivalent.

Si on ne peut pas négliger la dilution, il suffit de tracer $\sigma \times (V_o + v_{\text{versé}})$ en fonction de $v_{\text{versé}}$ qui est lui forcément affine (à force ionique constante...phénomène négligé toujours...)

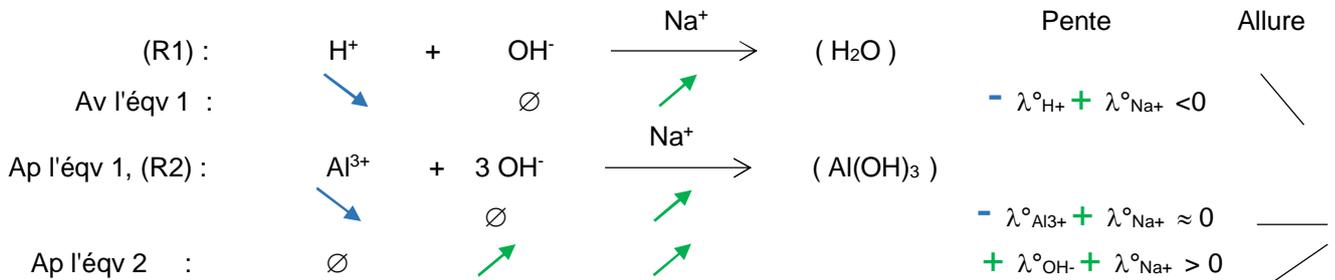
Prévision / Justification de l'allure des courbes en dosage

- Ecrire chaque réaction de dosage, en faisant apparaître, en plus, sur la flèche, les ions spectateurs en quantité variable (tirés de la burette).
- S'intéresser seulement à la variation des espèces ioniques, avant, puis après chaque équivalence.

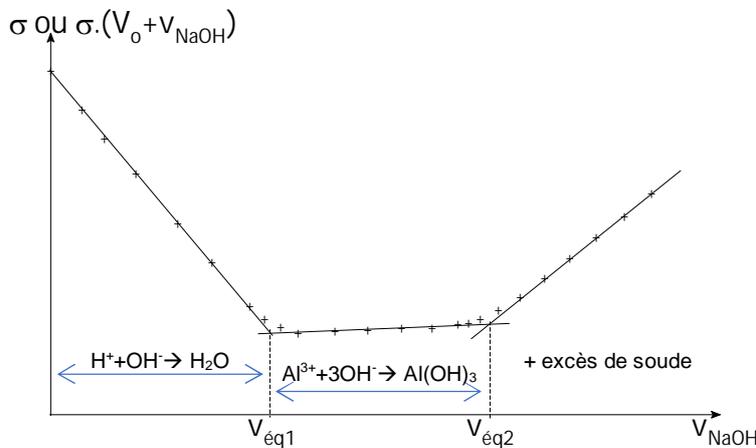
Si l'ion	Augmente	Diminue	Ne varie pas	Est absent
Symbole	↗	↘	→	∅
Contribution à la pente	+ λ°_i	- λ°_i	0	0

- Faire un bilan des pentes grâce à $\lambda^{\circ}_{\text{H}+} > \lambda^{\circ}_{\text{OH}^-} \gg \lambda^{\circ}_{\text{ion quelconque}}$

Exemple : Dosage conductimétrique d'un mélange de HCl, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, par NaOH



=>



Eq 1 : $n_{\text{H}^+}^{\text{EI}} = n_{\text{OH}^-}^{\text{à éq1}}$

Eq 2 : $n_{\text{Al}^{3+}}^{\text{EI}} = \frac{n_{\text{OH}^-}^{\text{éq1 à éq2}}}{3}$

Questions de l'examineur, sur la technique, en concours, pendant le TP :

- Pourquoi attend-on des segments de droite en conductimétrie ?

Parce que la conductivité est proportionnelle à la concentration des ions en solution, et que la loi de Kohlraush permet de montrer l'équation affine pendant chaque domaine de dosage.

- Quelle est la différence entre cette méthode de dosage et une méthode potentiométrique ?

En potentiométrie, on mesure une différence de potentiel, alors qu'ici on a mesuré une résistance, traduite en conductance, puis en conductivité par l'électronique du conductimètre. On a utilisé une cellule, et pas d'électrodes.

- Pourquoi votre tracé $\sigma = f(v)$ ne présente-t-il pas de segments de droite ? Que proposez-vous ?

Parce que la dilution en cours de dosage n'était pas négligeable, car le volume initial V_0 n'était pas assez grand par rapport au volume qu'on a versé pour faire le dosage.

On peut proposer : 1) Tracer $\sigma.(V_0+v) = f(v)$, mais il faut connaître précisément V_0

2) Recommencer le dosage en ajoutant un volume V_{dilution} connu important, pour que $V_0 \approx C^{te}$

3) Recommencer le dosage dans les mêmes conditions mais en connaissant V_0 pour pouvoir tracer $\sigma.(V_0+v) = f(v)$

- Pourquoi n'est-il pas toujours possible de diluer beaucoup l'état initial ?

Parce que diluer trop peut retarder, voire empêcher, les réactions de précipitation.

En effet il faut $[A^-]^n > K_s / [M^{n+}]$ pour que le précipité se forme. Si $[M^{n+}]$ devient trop faible par dilution, $[A^-]_{\text{lim}}$ (A^- versé de la burette), peut ne pas être atteint dès la 1^o goutte, ou jamais atteint.

- Quelles sont les autres techniques expérimentales de dosage ?

Dosage potentiométrique (mesure de ddp, ou mesure de pH à l'aide d'une électrode de verre combinée)

Dosage colorimétrique (avec un indicateur de fin de réaction, ou un indicateur coloré)

Dosage spectrophotométrique UV-visible.

- Peut-on toujours utiliser la technique conductimétrique ?

Non, car il faut que les quantités d'ions varient en solution, et que les conductivités varient différemment de part et d'autre de l'équivalence.

Les réactions de précipitation sont particulièrement bien indiquées pour cette technique, car on forme un solide neutre, ce qui assure les conditions précédentes.

LE DIODE

Dans son état standard, le diiode est un solide noir brillant, aux arêtes vives. Il se sublime très facilement : à l'état gazeux, il forme des vapeurs violettes caractéristiques de $I_{2(g)}$.

LE DIODE EN SOLUTION

Solvants organiques

La molécule de diiode est parfaitement symétrique: elle est apolaire et soluble dans de nombreux solvants organiques apolaires où il présente sa couleur "naturelle": violet rose. C'est par exemple le cas dans le toluène ou le tétrachlorure de carbone.

Solution aqueuse

Il est par contre très peu soluble dans l'eau qui, solvant polaire, solvate bien toute espèce polaire ou chargée, par interaction dipole/dipole, ou charge/dipole. En solution aqueuse, il est jaune très pâle, car trop faiblement concentré.

Un cristal de diiode au fond d'un TAE reste en l'état (ou presque) . A l'équilibre, $[I_2]_{\text{dissous}} \approx 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ c'est-à-dire que la solubilité de I_2 dans l'eau est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ou encore : $I_{2 \text{ cr}} = I_{2 \text{ aq}} \quad K \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$

Pour solubiliser I_2 en solution aqueuse, on le complexe par l'ion I^- selon la réaction:



Remarque 1: la réaction n'est pas totale: on travaille en général en excès de I^- pour déplacer l'équilibre

Remarque 2 : le potentiel des couples faisant intervenir I_2 ne sont quasiment pas modifiés si on complexe I_2 en I_3^- puisque la constante de formation de I_3^- vaut 1. On écrit donc indifféremment les réactions avec I_2 ou I_3^- . Toutefois I_3^- rend mieux compte de l'espèce prépondérante en solution

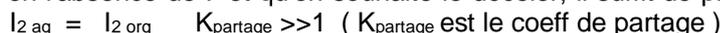
Dans le complexe I_3^- , il faut bien garder à l'esprit que 2 des atomes d'iode sont au degré d'oxydation 0 (ceux de la molécule de diiode) alors que le troisième est au degré d'oxydation -1 (le ligand I^-)

Dans les réactions redox, le ligand I^- est libéré, alors que les deux autres atomes d'iode sont réduits.

Il est donc très recommandé, pour simplifier les raisonnements, de toujours commencer à équilibrer les $\frac{1}{2}$ réactions redox via le couple I_2/I^- , d'écrire la réaction globale avec I_2 , puis pour terminer, de rajouter à gauche et à droite autant de I^- que nécessaire pour pouvoir transformer toutes les molécules de I_2 en ions I_3^- .

La détection en solution aqueuse

Si on a produit I_2 en solution aqueuse, en l'absence de I^- et qu'on souhaite le déceler, il suffit de provoquer l'équilibre suivant:



La solution surnageante de solvant organique apolaire, non miscible à la phase aqueuse, extrait I_2 produit, et la coloration rose intense apparaît. C'est même le test caractéristique de $I_{2 \text{ aq}}$.

Au cours d'un dosage rédox, I_3^- est amené à disparaître . Pour marquer sa disparition (qui se fait naturellement par l'atténuation progressive, imprécise, de la couleur jaune de la solution), on ajoute en solution de **l'empois d'amidon** ou du **thiodène** . Ces deux molécules sont des ligands de l'ion I_3^- , qui lui donnent une couleur bleue/violette intense. La disparition de I_3^- en solution se traduit par la brutale disparition, très lisible, de la teinte bleue/violette.

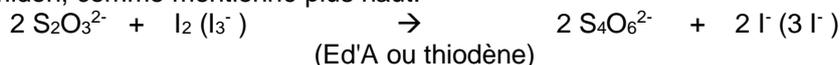
Remarque 1: L'empois d'amidon est un ligand macromoléculaire ayant la forme d'un solénoïde. L'ion I_3^- est linéaire (voir VSEPR) et pénètre dans ce solénoïde. C'est dans cet état, à l'intérieur du solénoïde qu'il prend la teinte bleue.

Remarque 2 : Pour des raisons cinétiques, le thiodène ou l'empois d'amidon sont ajoutés juste avant l'équivalence, avec la couleur jaune pâle de la solution, avant que celle-ci ne s'estompe trop. Ne pas les ajouter en début de dosage.

LES PROPRIETES REDOX DU DIODE

Le diiode appartient à deux couples redox : IO_3^- / I_2 dans lequel il est réducteur et I_2 / I^- dans lequel il est oxydant il est donc susceptible de se dismuter (milieu basique) . Inversement on peut l'obtenir par médiamutation (milieu acide)

On retiendra que comme le dichlore et le dibrome (les autres dihalogènes), I_2 se dismute en milieu basique et est stable en milieu acide. On le dose par la réaction redox avec le réducteur thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, réducteur du couple $S_4O_6^{2-}$., en présence d'empois d'amidon, comme mentionné plus haut.



SPECTROPHOTOMÉTRIE UV VISIBLE

Rappel

Région	Longueur d'onde	Energie d'excitation	Type d'excitation
Ultraviolet lointain	100-200nm	286-143kcal	électronique
proche	200-350nm	143-82kcal	électronique
Visible	350-800nm	82-36kcal	électronique

I-THEORIE DE L'ABSORBANCE

Une solution est colorée car les espèces qu'elle contient absorbent certaines longueurs d'onde du spectre de la lumière visible. Si une espèce est vue violette (mélange de bleu et de rouge), elle a donc absorbé la lumière jaune. Une espèce rouge absorbe donc dans le bleu et le jaune...

Une espèce peut être incolore pour deux raisons : elle n'absorbe pas dans le visible (mais elle absorbe dans d'autres domaines du spectre) ou elle absorbe à peu près continûment dans tout le spectre du visible, et notre œil ne perçoit pas les légères différences en fonction des longueurs d'onde.

Les photons sont absorbés par les électrons qui changent de niveau électronique dans la molécule (ou l'ion) : c'est une **transition électronique**. Le même phénomène peut se produire dans le domaine de l'UV. La molécule est alors incolore à l'œil, mais des transitions électroniques ont bien eu lieu.

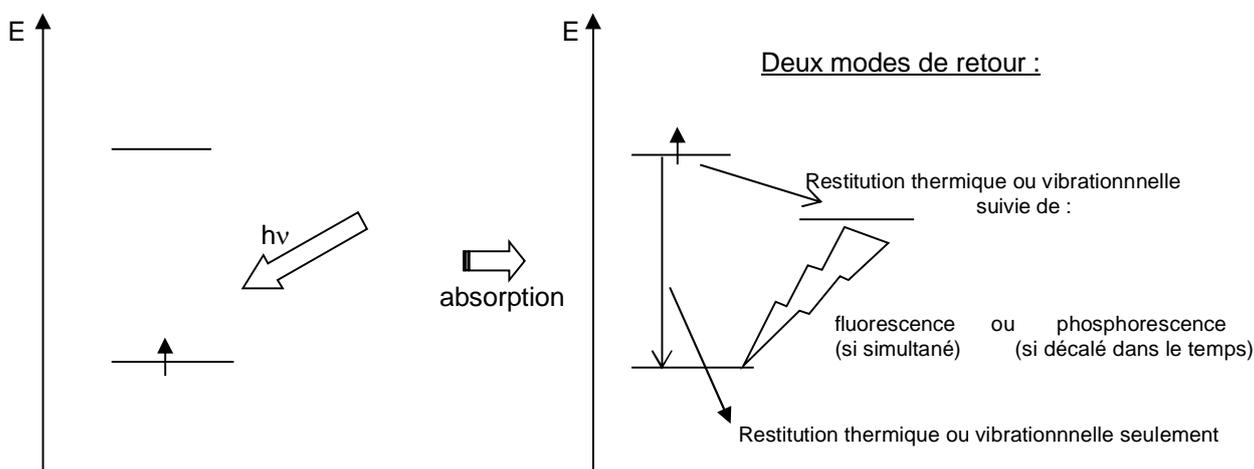
Ces absorptions donnent des **spectres de bande** autour de la longueur d'onde caractéristique de la différence d'énergie entre les deux niveaux électroniques.

Après absorption, les électrons retournent à leur niveau le plus stable :

Si ce retour se fait pendant l'absorption, avec restitution d'un photon de nature différente de celui absorbé (car une partie de l'énergie absorbé est restitué sous une autre forme (thermique ou vibrations)) : c'est la **fluorescence**. Vos feutres fluo n'émettent rien dans le noir.

Si ce retour se fait après l'absorption, avec restitution d'un photon de nature différente de celui absorbé (car une partie de l'énergie absorbé est restitué sous une autre forme (thermique ou vibrations)) : c'est la **phosphorescence**.

Dans la majorité des cas ce retour se fait par une restitution de l'énergie sous d'autres formes que lumineuses, de façon invisible au sens propre du terme.



Cas de molécules organiques

Les modèles décrivant les molécules par les OM montrent que certains niveaux « calculés » sont occupés alors que d'autres, plus haut en énergie, sont vides. Si un photon a l'énergie exactement égale à la différence d'énergie entre un niveau occupé et un niveau vide, alors ce photon est absorbé, et l'électron amené à un niveau plus élevé.

Les calculs montrent que lorsqu'une molécule est conjuguée, les OM décrivant son système π sont partiellement remplies en général. Plus la chaîne de conjugaison est longue, **donc plus les OM π sont nombreuses, plus elles sont proches en énergie**. La transition électronique entre deux niveaux demande alors un photon dont la longueur d'onde se situe dans le visible. C'est l'effet **bathochrome** de la conjugaison.

Ainsi, les molécules organiques conjuguées sur une courte chaîne de délocalisation sont incolores mais absorbent dans l'UV alors que les molécules organiques conjuguées sur une longue chaîne de délocalisation sont colorées et absorbent donc dans le visible.

Si la chaîne de délocalisation est modifiée, par un proton fixé ou enlevé, ou par l'addition d'un groupe sur la molécule, ou par la complexation d'une partie de la chaîne de conjugaison avec un ion métallique, alors la longueur d'onde d'absorption est modifiée. Même un changement de solvant peut avoir un effet sur la longueur d'onde absorbée.

On appelle les groupes introduits dans une molécule dans le but de changer leur coloration, des groupes **chromophores**, très utilisés dans la conception de colorants.

L'effet sur la couleur d'un proton fixé ou enlevé à la molécule lui donne des propriétés d'**indicateur coloré A/B**.

Dans un solvant donné, pour une molécule dans un état donné, les longueurs d'onde d'absorption sont fixées, caractéristiques de la molécule, permettant une caractérisation tout à fait fiable de la molécule.

Cas d'espèces ioniques minérales

Les OA permettent de décrire les ions isolés. Toutefois, nous ne les observons jamais isolés. Dans l'eau, les ions sont en réalité sous forme d'un complexe généralement octaédrique $M(H_2O)_6^{n+}$. Les niveaux d'énergies de tels systèmes seront étudiés en fin d'année, mais on conçoit que si les orbitales d des ions métalliques sont perturbées par complexation, avec levée de dégénérescence (niveaux d'énergie différents pour les 5 OA d) alors des transitions peuvent apparaître => couleur des ions métalliques, différente selon les ligands.

II-UTILISATION EN CHIMIE ANALYTIQUE (DOSAGES)

On montre que la capacité d'une solution à absorber de la lumière obéit à la **loi de Beer-Lambert** :

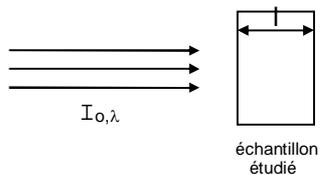
Si on appelle absorbance noté

$$A_\lambda = \log \frac{I_{0,\lambda}}{I_\lambda} > 0$$

où I_λ = intensité résiduelle $< I_{0,\lambda}$

$I_{0,\lambda}$ = intensité incidente

(à la longueur d'onde λ)



ATTENTION: domaine de validité de Beer-Lambert :
 $A < 1,5$ (soit $l_\lambda > l_{0,\lambda} / 30$)
 ie : la solution ne doit pas être "trop sombre"

Alors

$$A_\lambda = \sum_i (\epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot c_i)$$

$\epsilon_{\lambda,i}$ = coef. d'absorption molaire

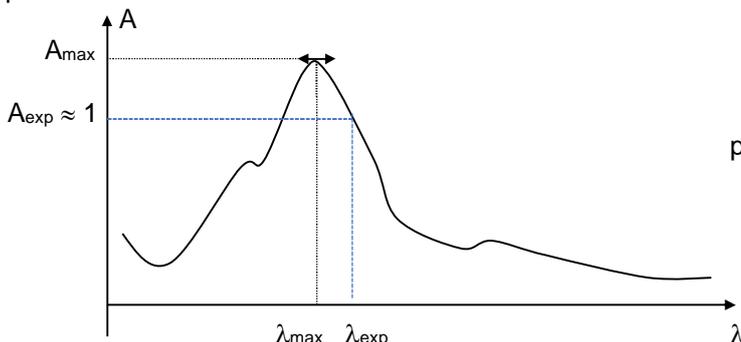
l = longueur de la cuve

c_i = concentration de l'espèce i

Toute solution contient du solvant + des espèces éventuellement colorées. En spectrophotométrie nous souhaitons toujours nous débarrasser de l'absorption du solvant. Pour ce faire le Zéro de l'appareil sera toujours fait sur une cuve à solvant **à chacune des longueurs d'onde de travail** (en effet les solvants même incolores absorbent différemment selon la longueur d'onde, voir plus haut)

Tracé d'un spectre

Le tracé d'un spectre consiste à balayer le spectre des longueurs d'onde du visible (ou de l'UV selon les cas) et à mesurer pour toutes ces longueurs d'onde l'absorbance de la solution, le zéro étant fait sur le solvant. On obtient un spectre d'allure suivante :



par exemple on choisit λ_{max} si $A_{max} < 1,5$

mais on choisit $\lambda_{exp} / A_{exp} \approx 1$ si $A_{max} > 1,5$

Courbe d'étalonnage

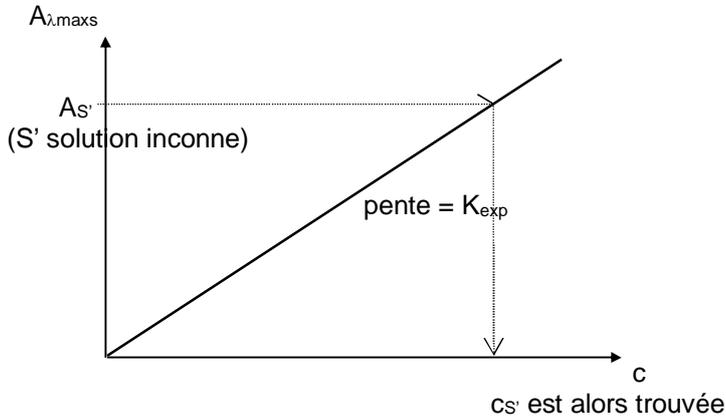
Supposons que la solution ne contienne qu'**une** espèce absorbante de concentration c :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

En particulier à λ_{exp} :

$$A_{\lambda_{\text{exp}}} = \varepsilon_{\lambda_{\text{exp}}} \cdot l \cdot c = K_{\lambda_{\text{exp}}} \cdot c$$

Si nous travaillons alors à λ_{exp} pour des solutions de concentrations variables et parfaitement connues, avec précision, comme A est proportionnel à c , nous pouvons de ces mesures tracer une droite, appelée droite d'étalonnage. Comme nous travaillons à λ_{exp} optimal, la droite est tracée **avec un coefficient de proportionnalité conséquent**, donnant une grande **sensibilité** à la technique.



Cette droite appelée **courbe d'étalonnage** permet alors à partir de la mesure de l'absorbance d'une solution inconnue d'en déterminer la concentration : $c_{S'} = \frac{A_{S'}}{K_{\text{exp}}}$

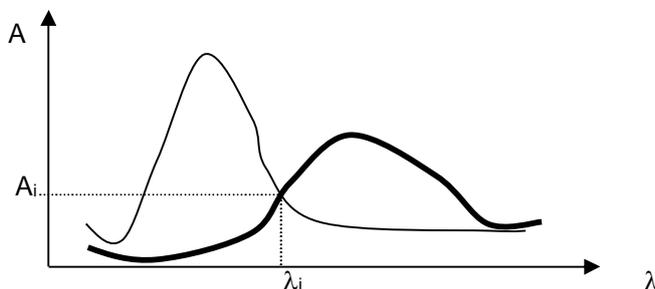
Le tracé d'une courbe d'étalonnage à λ_{exp} permet de gagner en précision dans la détermination du coefficient K_{exp} . **MAIS**

- 1) On peut travailler à toute longueur d'onde $\neq \lambda_{\text{max}}$
- 2) On peut déterminer K à partir d'une seule solution (avec une précision moindre).

Solutions aux colorants multiples

Si des solutions contiennent plusieurs espèces colorantes, les études se mènent au cas par cas : un résultat est intéressant:

Soient deux espèces colorées A et B présentant les spectres suivants, tracés pour une même concentration c_0 :



Cas particulier : si $\varepsilon_A(\lambda_i) = \varepsilon_B(\lambda_i) = \varepsilon$
l'absorbance de ces mélanges à λ_i :
 $A = \varepsilon \cdot c_A \cdot l + \varepsilon \cdot c_B \cdot l = \varepsilon \cdot l \cdot (c_A + c_B) = \varepsilon \cdot c_0 \cdot l = A_i$
 A_i est indépendant de c_A et c_B
pourvu que c_A et $c_B = c_0$
Le point de coordonnées (A_i, λ_i) est appelé point isobestique
(L'intérêt du pt isobestique... est esthétique...)

Imaginons alors des solutions de mélange de A et B, telles que $c_A + c_B = c_0$, c_A et c_B étant variables : typiquement un indicateur coloré A / B, à des pH différents.

Exprimons l'absorbance de ces mélanges à $\lambda \neq \lambda_i$ selon les pH :

A un pH quelconque (pH) $\Rightarrow c_A = c_0 - c_B$ ou $c_B = c_0 - c_A$:

$$\Rightarrow A_\lambda(\text{pH}) = \varepsilon_A(\lambda) \cdot c_A \cdot l + \varepsilon_B(\lambda) \cdot c_B \cdot l = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda) \cdot c_B) = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) \cdot (c_0 - c_B) + \varepsilon_B(\lambda) \cdot c_B) = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) \cdot c_0 + (\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)) \cdot c_B)$$

A un pH très acide (noté pH_{acide}) $\Rightarrow c_0 = c_A$, $c_B = 0$,

$$\Rightarrow A_\lambda(\text{pH}_{\text{acide}}) = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) \cdot c_0) \Rightarrow A_\lambda(\text{pH}_{\text{acide}}) - A_\lambda(\text{pH}) = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) - \varepsilon_B(\lambda)) \cdot (c_0 - c_B) = l \cdot (\varepsilon_A(\lambda) - \varepsilon_B(\lambda)) \cdot [B]$$

A un pH très basique (noté $\text{pH}_{\text{basique}}$) $\Rightarrow c_0 = c_B$, $c_A = 0$

$$\Rightarrow A_\lambda(\text{pH}_{\text{basique}}) = l \cdot (\varepsilon_B(\lambda) \cdot c_0) \Rightarrow A_\lambda(\text{pH}_{\text{basique}}) - A_\lambda(\text{pH}) = l \cdot (\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)) \cdot (c_0 - c_B) = l \cdot (\varepsilon_B(\lambda) - \varepsilon_A(\lambda)) \cdot [A]$$

$$\text{De sorte que } \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[B]}{[A]}\right) = \text{p}K_A + \log\left(\frac{A_\lambda(\text{pH}_{\text{acide}}) - A_\lambda(\text{pH})}{A_\lambda(\text{pH}) - A_\lambda(\text{pH}_{\text{basique}})}\right)$$

Ainsi, en traçant $\text{pH} = f\left[\log\left(\frac{A_\lambda(\text{pH}_{\text{acide}}) - A_\lambda(\text{pH})}{A_\lambda(\text{pH}) - A_\lambda(\text{pH}_{\text{basique}})}\right)\right]$, on obtient une droite d'ordonnée à l'origine qui vaut $\text{p}K_A$ (voir TP spectrophotométrie TPC1, détermination d'un $\text{p}K_A$ d'un indicateur coloré)

ACIDE / BASE

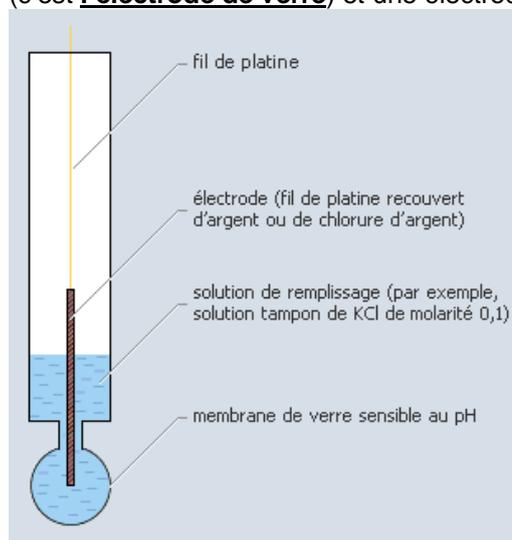
On traitera ici seulement des notions typiques des TP à savoir :

- Les électrodes de pH et de référence
- L'allure des courbes de dosage
- Les solutions tampon
- Les indicateurs colorés

En dosage, on peut utiliser soit la technique colorimétrique, grâce à un indicateur coloré, qui permet d'atteindre seulement l'équivalence, soit la technique potentiométrique, pH métrique, qui permet de tracer toute la courbe de dosage.

I- LA MESURE POTENTIOMETRIQUE DU pH

Un pH se mesure par une DIFFERENCE DE POTENTIEL entre une électrode sensible à la quantité d'ions H^+ en solution (c'est l'**électrode de verre**) et une électrode de référence de potentiel fixe dans les conditions expérimentales utilisées



Le potentiel d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent, dans KCl, a un potentiel fixe.

La partie de potentiel variable dans cet objet, est la ddp de part et d'autre de la membrane de verre très fine qui évolue en fonction de la concentration de H^+ à l'extérieur de la membrane de verre.

En couplant cette électrode à une électrode de référence, on obtient donc une chaîne électrochimique, avec au milieu une partie de potentiel variable, proportionnellement au pH du milieu.

Schéma de l'électrode de verre simple

qu'il faudra impérativement associer à une électrode de référence :

Le **calomel** est le nom donné au **chlorure mercureux Hg_2Cl_2** qui est un sel pratiquement insoluble. L'électrode au calomel est constituée d'une petite quantité de **mercure** (jouant le rôle d'électrode) au contact avec le calomel.

Le contact avec la solution est assuré par une solution de KCl saturé.

La $\frac{1}{2}$ équation d'oxydo réduction:

$$Hg_2Cl_2 \text{ solide} + 2e^- = 2 Hg_{liq} + 2 Cl^-$$

Son potentiel de Nernst vaut:
 $E = E^\circ - 0,03 \log [Cl^-]^2$ avec $[Cl^-] = cte$
 \Rightarrow à $25^\circ C$, $E_{ref} = 0,2445 V$.

Le mercure est interdit dans les lycées. Cette électrode devrait donc être un "monument historique" ...

Schéma de l'électrode de référence au calomel saturé

Schéma de l'électrode AgCl/Ag

Un fil d'argent (Ag_s) recouvert du sel peu soluble $AgCl_s$ plonge dans une solution de KCl saturée.

La $\frac{1}{2}$ équation redox :

$$AgCl_s + e^- = Ag_s + Cl^-$$

Son potentiel de Nernst vaut :

$$E = E^\circ - 0,06 \log [Cl^-]^2 \text{ avec } [Cl^-] = cte$$

$$\Rightarrow \text{à } 25^\circ C, E_{ref} = 0,199 V \approx 0,2 V$$

Cette électrode de référence est la plus courante dorénavant.

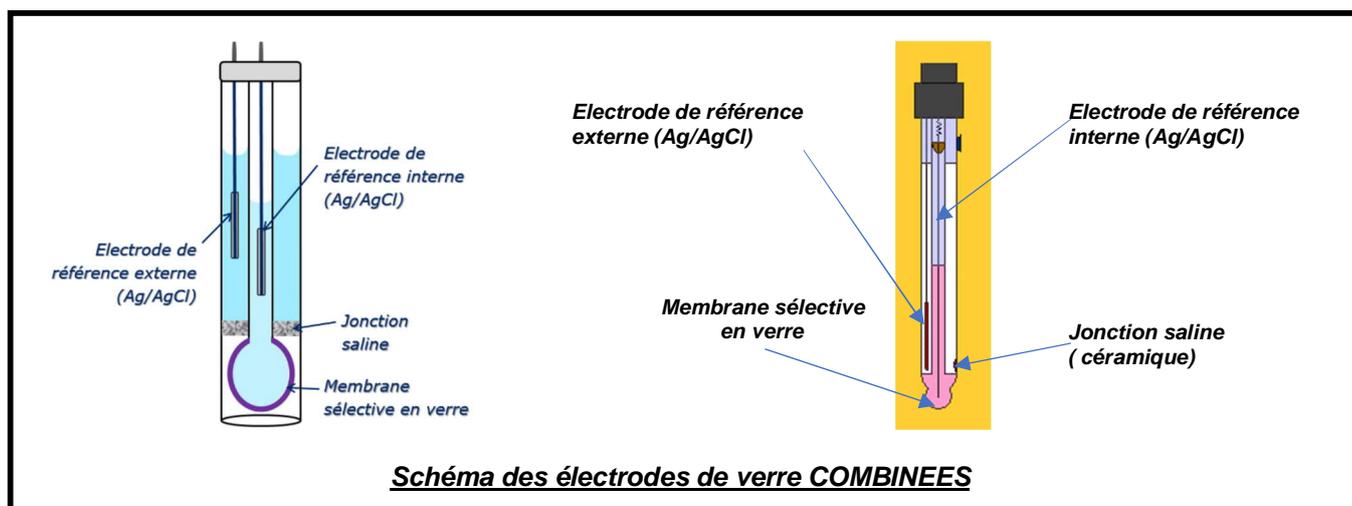
L'électrode de référence peut être couplée à l'électrode de verre, à l'intérieur même du « tube » support de l'électrode de verre.

On l'appelle alors une **électrode de verre combinée** : une telle électrode est reconnaissable car elle présente les deux caractéristiques des électrodes ci-dessus:

- ◆ La paroi de verre très fine ("boule" en bas de l'électrode) qui produit la ddp variable dépendant de la différence de pH entre l'intérieur (fixe) et l'extérieur (variable expérimentale).
- ◆ L'orifice de remplissage, destiné au renouvellement de la solution saturée assurant le potentiel constant de l'électrode de référence (n'est pas toujours présent toutefois...) et
- ◆ Un câble coaxial de branchement au pH mètre.
- ◆ 2 électrodes de référence visibles dans 2 corps de verre ou plastique, indépendants.
- ◆ Une jonction en céramique qui assure le contact électrique entre les 2 corps contenant chacun une électrode de référence.

On rencontre 2 modes de construction : à gauche, version peu fragile. Attention aux bulles qui viennent parfois gêner la chaîne électrochimique, en se calant au niveau de la "jonction saline" . A droite, une version moins protégée, où la paroi de verre en bas de l'électrode ne doit pas "cogner" contre le béccher, sous peine de casse.

Dans les 2 cas, veiller à ce que le jonction saline (céramique) plonge en solution.



Le potentiel d'une électrode de verre varie grâce à la différence de concentration des ions H^+ de part et d'autre d'une très fine (et très fragile) membrane de verre qui plonge dans la solution. Toutefois, le système ne distingue plus de différence pour des concentrations dans le béccher inférieures à environ $10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$. **Pour des raisons techniques, les pH mesurésaturent donc à la valeur 12-12,5.**

II- LES INDICATEURS COLORES

Un indicateur coloré est un couple acide base dont l'acide et la base conjuguée ne présentent pas la même absorbance dans le visible. Ils possèdent d'autre part un coefficient d'absorption molaire très important de sorte que même des traces de ce composé soient visibles à l'œil nu .

La caractéristique importante d'un tel composé est son pK_A .

- ◆ Si $pK_A - 1 < pH < pK_A + 1$ alors $[In^-] = [HIn]$: c'est la "teinte sensible"
- ◆ Si $pH > pK_A + 1$ alors la teinte est celle de la forme base
- ◆ Si $pH < pK_A - 1$ alors la teinte est celle de la forme acide

Lors d'un dosage, il est donc important pour choisir l'indicateur coloré, de connaître un ordre de grandeur du pH atteint à l'équivalence : **on choisit alors un indicateur dont le pK_A est proche du pH à l'équivalence**

Rappel :

Pour trouver un pH à l'équivalence,

Méthode 1 :

On répond d'abord à la question : **quelles sont les espèces présentes dans le milieu à l'équivalence envisagée?** Par exemple lors du dosage de l'acide éthanóique par la soude, à l'équivalence, l'acide éthanóique a disparu, OH^- a disparu, ils se sont transformés en éthanóate (base) et eau (acide conjugué de OH^-) . Le milieu sera donc basique.

Méthode 2 :

On donne l'allure de la courbe de dosage $pH = f(v)$ associée, et on en déduit la zone de pH au virage (au milieu de la "verticale") . Voir page suivante pour trouver l'allure d'une courbe de dosage.

Nom usuel	Concentration	Couleur en milieu acide basique	pH zone de virage	pK_A
* Bleu de bromothymol	0,001 eau	rouge-jaune	≈ 0	-
* Rouge de crésol	0,001 eau	rouge-jaune	0,2-1,8	-
* Bleu de thymol	0,001 éthanol	rouge-jaune	1,2-2,8	1,7
Jaune de méthyle	0,001 éthanol	rouge-jaune	2,9-4,0	3,1
♥ Méthylorange ou hélianthine	0,001 eau	<u>rouge-jaune orangé</u>	3,1-4,4	<u>3,7</u>
* Bleu de bromophénol	0,001 eau	jaune-bleu	3,0-4,6	4,2
* Vert de bromocrésol	0,001 éthanol	jaune-bleu	3,8-5,4	4,7
* Rouge de méthyle	0,002 éthanol	rouge-jaune	4,2-6,2	5,1
* Pourpre de bromocrésol	0,001 éthanol	jaune-violet bleuâtre	5,2-6,8	6
Rouge de chlorophénol	0,001 éthanol	jaune-rouge	4,8-6,4	6,1
Rouge de bromophénol	0,001 éthanol	jaune-rouge	5,2-6,8	-
♥ Bleu de bromothymol (2 ^e virage)	0,001 éthanol	<u>jaune-bleu</u>	6,0-7,6	7
* Rouge de phénol	0,001 éthanol	jaune-rouge	6,4-8,0	<u>7,9</u>
Rouge neutre	0,001 éthanol	rouge-jaune brun	6,8-8,0	-
* Rouge de crésol (2 ^e virage)	0,001 éthanol	jaune-rouge	7,2-8,8	8,3
* α -naphtholphtaléine	0,001 éthanol	rose-vert	7,3-8,7	8,4
* Bleu de thymol (2 ^e virage)	0,001 éthanol	jaune-bleu	8,0-9,6	8,9
♥ Phénolphtaléine	0,001 éthanol	<u>incoloré-rouge</u>	8,0-9,9	<u>9,6</u>
* Thymolphtaléine	0,001 éthanol	incoloré-bleu	9,3-10,5	9,2
Bleu de Nil	0,001 eau	bleu-rouge	10,1-11,1	-
* Jaune d'alizarine G	0,001 eau	jaune-lilas	10,0-12,0	-
Nitramine	0,001 eau	incoloré-brun orangé	10,8-13	-

III-ALLURE ET EXPLOITATION DES COURBES DE DOSAGE A/B

Méthode générale pour prévoir l'allure d'une courbe :

Lorsqu'on dose un acide / polyacide / mélange d'acide par de la soude :

- 1- On liste tous les acides théoriquement dosables avec la mention « fort » ou la valeur du pK_A .
- 2- Une courbe de dosage « théorique » de n acides dosables est constituée de n+1 « plateaux », joints par des « montées à l'équivalence ».
 - a. Pour un acide fort le « plateau » de dosage est autour d'un pH entre 1 et 2 selon la concentration initiale de l'acide dosé.
 - b. Pour un acide faible, le « plateau » de dosage est autour de $pH = pK_A$ valeur « vraie » à la 1/2 équivalence.
 - c. Le (n+1) ième « plateau » correspond à l'addition d'un excès de soude, qui plafonne à un pH de l'ordre de 12,5 , valeur limite de sensibilité de l'électrode de verre (qui ne décèle plus de différence de $[H^+]$ lorsque celle-ci devient inférieure à $10^{-12,5}$).
- 3- Après le tracé du schéma des plateaux théoriques de dosage, on analyse leur position relative:
 - a. Les « plateaux » dont la différence de pH est inférieure à 3 seront joints en 1 seul « plateau » : ces acides trop proches sont dosés simultanément (pour ΔpH entre 2 et 3 on distingue une "vague" inexploitable).
 - b. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est entre 3 et 4, le saut à l'équivalence n'est pas vertical (précision du dosage médiocre) , mais lisible si nécessaire.
 - c. Si la différence de pH entre 2 « plateaux » est supérieure à 4 : le saut à l'équivalence est quasi vertical, pour une précision du dosage de qualité (la verticalité assure une incertitude faible sur la détermination de V_{eq}).
- 4- On peut alors produire une courbe de dosage prévisionnelle qui permet de choisir par exemple les indicateurs colorés :
 - a. Un indicateur coloré est un « couple A/B » dont l'acide et/ou la base ont une couleur différente, très intense, visible même à très faible concentration (négligeable / acide ou la base dosée)
 - b. Le $pK_{A\ ind}$ de ce couple indicateur doit être compris entre les 2 plateaux dont l'équivalence veut être déterminée : $pH_{eq} = pK_{A\ ind}$ ATTENTION : ne pas confondre avec $pH_{1/2\ eq} = pK_{A\ acide\ dosé}$.
 - c. On appelle zone de virage de l'indicateur , un segment de pH centré sur le $pK_{A\ ind}$, tel que la couleur de l'indicateur change entre le début et la fin de ce segment, ou zone, marquant l'équivalence.

Cette méthode est transposable aux dosages des bases / poly bases / mélanges de bases par H^+ : les courbes sont descendantes, et le (n+1) ième plateau plafonne à pH entre 1 et 2 selon la concentration de l'acide dosant.

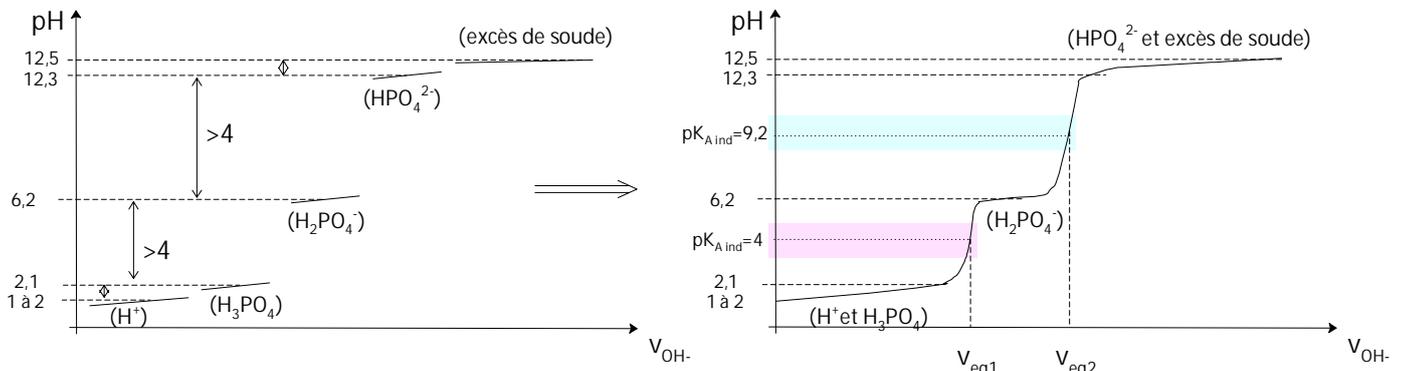
Exemples :

Dosage d'un mélange de HCl et d'acide phosphorique H_3PO_4 par la soude NaOH.
 Données : $pK_A(H_3PO_4)$: 2,1 7,2 12,3 (Culture : HCl est un acide fort)

Acides dosables dans ce milieu :

- H^+ (fort)
- H_3PO_4 : $pK_A = 2,1$
- $H_2PO_4^-$: $pK_A = 7,2$
- HPO_4^{2-} : $pK_A = 12,3$

Donc on attend $4+1 = 5$ plateaux théoriques de dosage :



Exploitation :

A V_{eq1} H^+ et H_3PO_4 ont été dosés :

$$n_o(H^+) + n_o(H_3PO_4) = [OH^-]_o \cdot V_{eq1}$$

Entre V_{eq1} et V_{eq2} , $H_2PO_4^-$ a été dosé :

$$n(H_2PO_4^-) = n_o(H_3PO_4) = [OH^-]_o \cdot (V_{eq2} - V_{eq1})$$

Donc on est capable de déterminer les concentrations en HCl et H_3PO_4 dans ce mélange.

Dosage de la soude carbonatée par l'acide chlorhydrique HCl :

La soude carbonatée est une soude dans laquelle l'acide gazeux CO₂ s'est dissous, sous forme H₂CO₃. H₂CO₃ étant un diacide faible, il réagit aussitôt avec OH⁻ pour se transformer de façon totale en CO₃²⁻ selon :

$$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$$

EI	n	N _o	0		
EF	0	N _o - 2n	n		qui décrit la solution à doser.

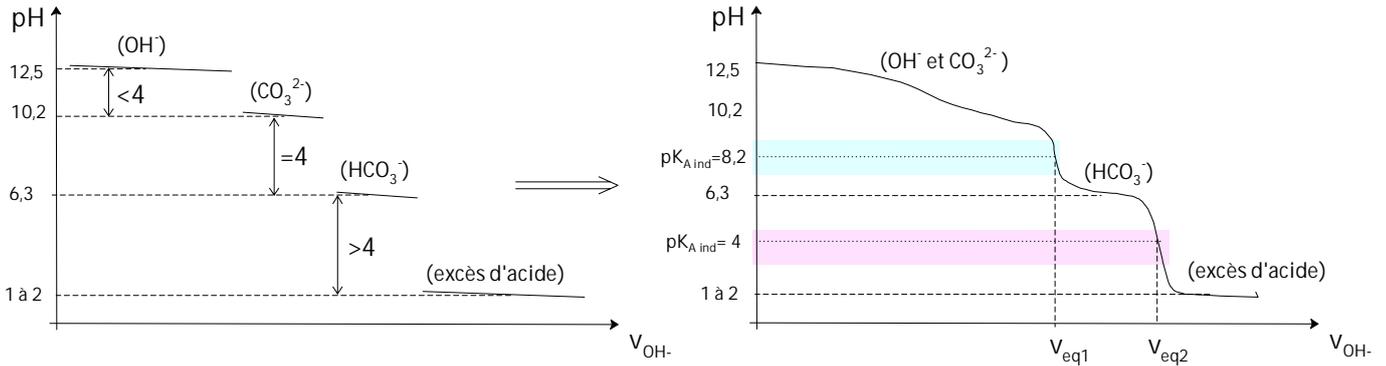
CO₂ étant en défaut par rapport à la soude, la solution initiale à doser contient seulement les 2 bases OH⁻ et CO₃²⁻.

Données : pK_A(H₂CO₃) : 6,3 et 10,2

Bases dosables dans le milieu :

- OH⁻ (forte)
- CO₃²⁻ : pK_A = 10,2
- HCO₃⁻ : pK_A = 6,3

donc 3+1 = 4 plateaux théoriques attendus



Exploitation :

A v_{eq 1}, OH⁻ et CO₃²⁻ ont été dosés simultanément => n_{OH} + n_{CO3} = N_o - 2n + n = [H⁺]_o. v_{eq 1}
 Entre v_{eq 1} et v_{eq 2} HCO₃⁻ a été dosé => n_{HCO3} = n_{CO3} = n = [H⁺]_o . (v_{eq 2} - v_{eq 1})

De sorte que N_o , n et N_o-2n (quantité résiduelle de soude) peuvent être trouvés.

D'un point de vue pratique :

- Il convient de rapprocher les prises de mesure autour des équivalences pour pouvoir déterminer avec précision les volumes équivalents.
- Une courbe de dosage par un acide s'arrête après un plateau autour d'un pH de 1 à 2
- Une courbe de dosage par une base s'arrête après un plateau autour d'un pH au delà de 12.
- Sous regressi, il est indispensable de LISSER la courbe pour pouvoir utiliser la méthode des tangentes ou tracer les dérivés des courbes, pour en exploiter les maximums. Les 2 méthodes présentent la même incertitude.

IV- LES SOLUTIONS TAMPON

Propriété :

On appelle solution tampon une solution dont le pH varie peu à la fois lors d'un ajout de base ou d'acide même forts ET lors d'une dilution.

Composition :

Des solutions ayant cette caractéristique sont forcément un mélange d'un acide faible et de sa base conjugué, dont le pH est forcément (appliquer la méthode de la RP pour s'en persuader si nécessaire) proche du pK_A du couple.

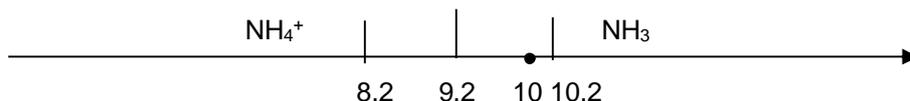
Pour "résister" à des acides forts ou des bases fortes ou à la dilution, ces mélanges sont des mélanges concentrés (concentrations en général très supérieures à 1 mol.l^{-1})

Exemple : Tampon ammoniacal de $\text{pH} = 10$. Il est créé à partir d'une solution concentrée d'ammoniaque

Le couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ a pour $pK_A = 9,2$

Soit $[\text{NH}_3]_0 = 10 \text{ mol.l}^{-1}$ Par addition de NH_4^+ en solution, sans variation de volume, on peut atteindre un $\text{pH} = 10$.

$$10 = 9,2 + \log(10/n) \quad \text{soit } 10/n = 10^{0,8} \quad \text{soit } n = 10^{0,2} = 1,58 \text{ mol dans 1 litre d'ammoniaque}$$

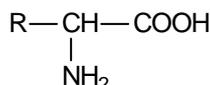


Les solutions tampon sont efficaces si que leur pH est compris dans le domaine de Henderson $[\text{pK}_A - 1, \text{pK}_A + 1]$

Le pouvoir tampon d'une solution est d'autant meilleur que la pente de la courbe $\text{pH} = f(v)$ pour un volume v d'acide ou de base forte versée dans la solution tampon est faible, ce qui est toujours le cas pour des solutions concentrées d'acide et de base faible conjugués, de pH proche de leur pK_A .

V- LES ACIDES AMINES

Les acides aminés sont des polyacides ordinaires dont la présentation "commerciale" est erronée... Sur les étiquettes, ou dans les catalogues, on peut lire:

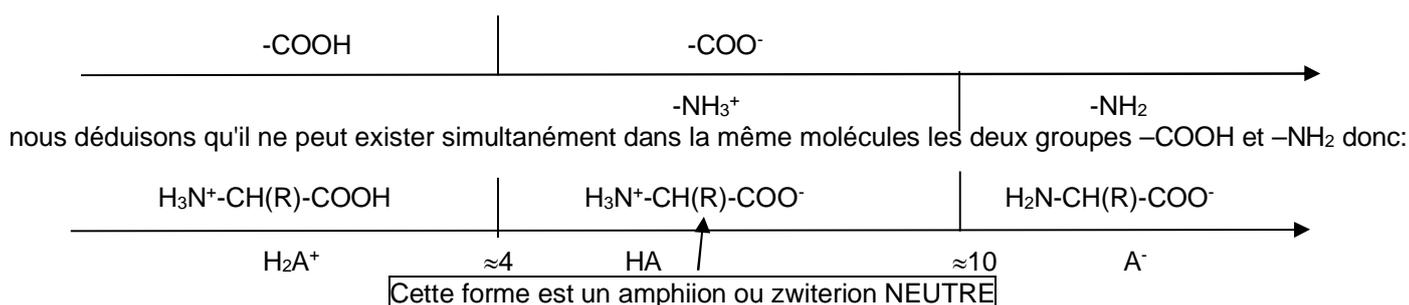


Cette forme n'est représentative que de la formule brute, mais n'existe pas en l'état

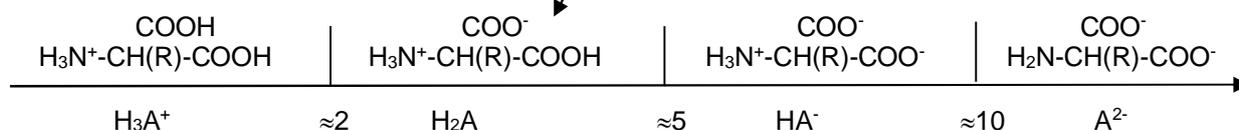
R peut parfois porter un deuxième groupe $-\text{COOH}$, auquel cas l'acide aminé est un triacide.

Les tables rapportent pour les acides aminés 2 pK_A (voire 3). Celui se rapportant au(x) groupe(s) $-\text{COOH}$ est l'ordre de grandeur d'un acide carboxylique (de l'ordre de 4), celui se rapportant au groupe $-\text{NH}_2$ est de l'ordre de grandeur de celui de l'ammonium (de l'ordre de 10).

De l'étude des formes acides carboxylique et amine,



Dans le cas où il existerait plusieurs groupes $-\text{COOH}$, le raisonnement est le même:



Les formes les plus acides sont souvent associées à un ion chlorure, appelées alors " chlorhydrate d'acide aminé", dénomination tout à fait exotique mais très employée par l'industrie pharmaceutique, prédominante en la matière...

Pour le reste, ces polyacides sont tout à fait identiques à d'autres. Nommez les AH_2^+ , AH , et A^- pour vos réactions après avoir identifié les formes...et procédez aux calculs de façon ordinaire...

LES PROTOCOLES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

I-LES PRÉPARATIONS ET CALCULS PRÉALABLES

Si l'on vous demande de rajouter une **quantité stœchiométrique** de A dans le ballon qui contient 1,5 moles de B, alors que A et B réagissent selon $A + 2B \rightarrow C$ alors cela veut dire qu'il faut mettre une quantité de A, telle que A et B soient dans les conditions stœchiométriques, soit ici 2 x plus de A que de B, ou 3 moles.

Si l'on vous demande de rajouter **3 équivalents** de A dans le ballon qui contient 1,5 moles de B, alors peu importe la stœchiométrie de la réaction : il faut ajouter 3 fois plus de A que de B, soit 4,5 moles.

Pour peser un produit solide, on utilise une balance au 10^{ème} de gramme. La masse est calculée à partir du nombre de moles nécessaire par :

$$m_{\text{nécessaire}} = n_{\text{nécessaire}} \times M_{\text{molaire}} \quad \text{masses en gramme}$$

Les produits liquides organiques sont purs dans leur phase...il n'y a donc pas de problème de concentration !!!

Pour prélever une quantité donnée d'un liquide, on utilise une éprouvette graduée (et pas de pipette, sauf volumes < 2 mL) . Le volume à prélever est calculé à partir du nombre de moles n nécessaire par :

$$V_{\text{ml}} = \frac{n \cdot M}{d} \quad \text{où } d \text{ est la densité du liquide et } M \text{ en } \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Rappel : } d = \rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = \frac{m_{\text{gramme}}}{V_{\text{mL}}}$$

La densité se trouve dans les tables ou SUR LE FLACON, comme la masse molaire

Lire le protocole en entier pour savoir s'il est nécessaire de tarer le ballon vide pour les besoins d'un calcul de rendement à la fin (très rare en début de protocole toutefois...)

II-MISE EN ROUTE DU PROTOCOLE

Un **chauffage sous reflux** consiste à mener une réaction, à l'ébullition du mélange, en système fermé, sous la pression atmosphérique. Pour ce faire, les vapeurs sont piégées et re-condensées par un **réfrigérant à boules** ou tube à reflux.

Le montage nécessaire comprend donc: ♦ 1)un élévateur

♦ 2)un chauffe ballon

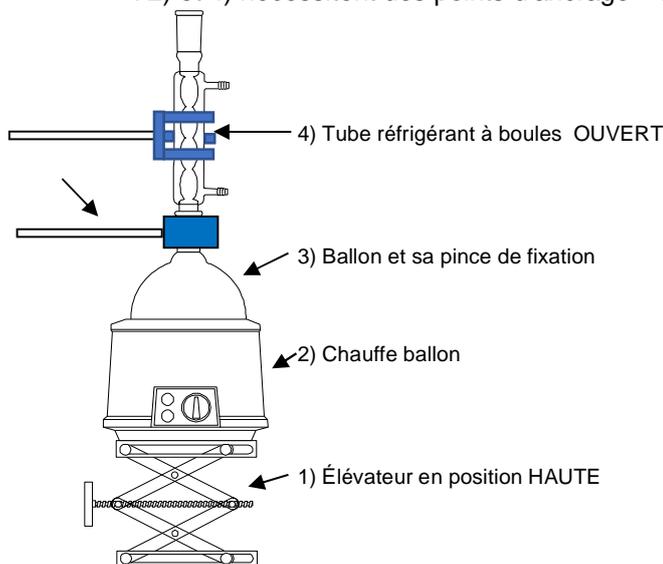
♦ 3)un ballon (avec éventuellement une ampoule de coulée)

♦ 4)un réfrigérant à boules (avec circulation d'eau froide)

♦ 2) et 4) nécessitent des points d'ancrage = fixation

Pince 3 doigts peu serrée, pour maintenir l'équilibre, sans forcer sur les rodages.

Pince plate **AU RAS** du rebord du ballon, permettant un contrôle de la température si nécessaire, en abaissant le chauffe ballon à volonté.



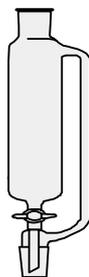
Pour verser un liquide , goutte à goutte, sous reflux (ou non, parfois...) , on utilise une ampoule de coulée ou une ampoule de coulée isobare aussi appelée ampoule à brome.

L'ampoule de coulée est réservée aux liquides non toxiques et non volatils, car la dépression engendrée par l'écoulement oblige à laisser le bouchon de l'ampoule ouvert.

L'ampoule à brome ou ampoule isobare possède un dispositif permettant, en système fermé, de maintenir la pression constante dans l'ampoule. Elle est donc utile pour les liquides toxiques ou (et) volatils (dibrome, ether, benzène...)



ampoule de coulée, écoulement OUVERT

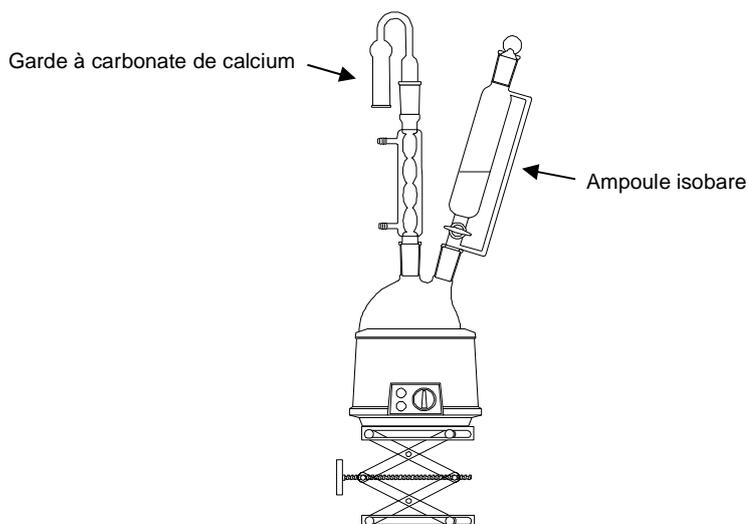


ampoule de coulée isobare, ou ampoule à brome, écoulement FERME

Pour travailler en atmosphère anhydre , ou exempte de CO₂ , on peut utiliser une garde à carbonate de calcium anhydre: c'est un tube OUVERT, qui contient des morceaux de carbonate de calcium, bloqués par une grille ou un "coton" poreux. Le reflux reste OUVERT.

Très soluble dans l'eau, le carbonate de calcium ADSORBE les molécules d'eau vapeur. De même, car il contient CO₃²⁻ , il fixe CO₂ gaz par réaction A/B , en présence de vapeur d'eau (Rappel : CO₂ + H₂O = H₂CO₃)

Ainsi, voici un montage sous reflux, avec garde à carbonate de calcium et ampoule à brome.



Si une réaction produit des gaz toxiques, il faut **les piéger à la sortie du reflux** pour les amener buller dans une solution qui peut les détruire. Tous les gaz acides seront ainsi mis à buller en solution fortement basique ou dans un bain d'eau renouvelé pour une élimination par réaction totale A/B. Le dichlore peut aussi être éliminé ainsi par effet de sa dismutation (réaction rédox) en milieu basique.

III- PHASES AQUEUSES ET ORGANIQUES DITES NON MISCIBLES

VOCABULAIRE :

Phase aqueuse : le solvant est l'eau. Cette eau peut avoir été introduite "à votre insu" :

- Ajouter 20 mL de soude à 2 mol.L⁻¹ : la soude est dissoute dans de l'eau : la soude a créé une phase aqueuse.
- La réaction est une réaction qui produit de l'eau (voir bilan) : la phase aqueuse apparaît donc pendant la réaction.
- Laver avec 2x 20 mL de saumure : la saumure est une solution aqueuse saturée de NaCl, et donc dans de l'eau. La saumure = la phase aqueuse .

Phase organique : le solvant est une espèce dont la molécule contient à la fois du carbone et de l'hydrogène, sous-entendu, solvant NON MISCIBLE à l'eau (par exemple, PAS de l'éthanol : c'est bien un produit organique, mais il ne fera pas une phase à lui tout seul, car il se mélangera à l'eau...) .

Exemples : éther, acétate d'éthyle, dichlorométhane, toluène, tous les alcanes et les esters en règle générale.

Emulsion : Suspension de microgouttes d'une phase minoritaire, dans la phase majoritaire. Des molécules organiques à partie hydrophile (OH, COOH, ...) et autre partie hydrophobe (C_nH_m), jouent le rôle de tensio-actif à l'inter-phase, pour stabiliser cette émulsion. Une émulsion est opaque (milieu hétérogène) .

A SAVOIR :

- Les produits organiques NEUTRES (ie contiennent à la fois C et H dans leur formule) qui ne sont donc pas chargés, "préfèrent" les phases organiques pour s'y dissoudre (interactions de Van der Waals de même type).
- Les IONS de tous types , organiques ou pas, ne sont pas solubles en phase organique, et très solubles en phase aqueuse. Les IONS carboxylate (R-COO⁻) et les IONS ammonium (R_xNH_y⁺) sont solubles en phase aqueuse, et non solubles en phase organique. Le moment dipolaire très fort de l'eau, assure la solvatation de tous les ions organiques, à condition que R en soit pas trop gros (< 20 C) : au delà => sel solide
- Même si phase aqueuse et phase organique sont **dites / visiblement non miscibles**, en réalité, **leur miscibilité est PARTIELLE**, c'est-à-dire qu'il y a toujours ϵ d'eau dissoute en phase organique, et ϵ de produits organiques dissous en phase aqueuse.
- Rappel : on appelle **COEFFICIENT de PARTAGE** la constante d'équilibre d'une espèce dissoute sous 2 phases:

$$A_{aq} = A_{org} \quad K = \frac{[A_{org}]}{[A_{aq}]} \quad K \text{ est le coeff. de partage de A entre les phases aq. et org.}$$

Le relargage ou le pouvoir des solutions aqueuses très fortement concentrées en ions

Une phase organique "humide", mise en présence d'une solution aqueuse saturée en ions, verra une grosse partie de l'eau dissoute en phase organique rejoindre la phase aqueuse ionique : c'est ce qu'on appelle le relargage (d'eau vers la phase aqueuse) . Un tel procédé permet un "pré-séchage" de la phase organique (avant traitement par MgSO₄)

Inversement, ajouter du sel, ou de la saumure, dans une ampoule à décanter contenant déjà 2 phases, aqueuse et organique, permet ainsi de relarguer vers la phase organique les traces de produits organiques dissous en phase aqueuse, et qui fuiront les ions ainsi introduits : c'est le relargage de produits organiques vers la phase organique (et d'eau dissoute en phase organique, vers la phase aqueuse, au passage)

Si après hydrodistillation, ou agitation énergique dans une ampoule à décanter, une émulsion persiste, **ajouter une saumure, permet souvent de "casser l'émulsion"** : les molécules organiques de tensio-actif partent se dissoudre en phase organique pour "fuir" les ions, alors que simultanément l'eau en suspension est relarguée hors des microgouttes, pour rejoindre la phase aqueuse ionique.

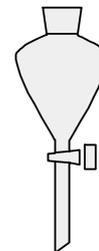
IV-L'EXTRACTION ET LE LAVAGE LIQUIDE / LIQUIDE

À l'issue d'une réaction, le produit synthétisé (nommé Sy) est dans une phase (peut-être en présence d'une deuxième), peut-être dissous dans un solvant, en présence de résidus de réactifs, organiques et minéraux, ou de produits parasites. Ce mélange, mono ou biphasique, est appelé le **BRUT REACTIONNEL**.

Le but d'une extraction est d'obtenir une phase unique, contenant majoritairement le plus possible de Sy, phase à partir de laquelle, il sera possible d'obtenir Sy pur par la suite des opérations.

Le but d'un lavage est de se débarrasser des impuretés.

Cette extraction ou lavage démarre généralement par l'emploi d'une ampoule à décanter :



Dans une ampoule à décanter, on met deux phases en équilibre, les solutés des deux phases se mettant en équilibre entre les deux phases. **L'agitation permet d'atteindre l'équilibre** en mettant les 2 phases en contact intime.

En général d'une de ces phases est aqueuse et l'autre est organique

Soit φ_{ballon} la phase issu du protocole de synthèse, contenant Sy et d'autres espèces notées P_i , dans un solvant Σ_{ballon} . Cette phase est versée dans l'ampoule. On y introduit alors un solvant noté $\Sigma_{\text{ajouté}}$, non miscible à Σ_{ballon} . On obtient donc une deuxième phase $\varphi_{\text{ajoutée}}$.

Deux cas se présentent alors:

Le texte parle de faire une extraction

Donc $\varphi_{\text{ajouté}}$ solubilise mieux Sy que φ_{ballon}

C'est donc que l'on procède à une EXTRACTION
 $\varphi_{\text{ajoutée}}$ contiendra l'essentiel de Sy
 On procédera à plusieurs extractions de φ_{ballon} qui sera donc conservée, entre 2 extractions.
 Chaque $\varphi_{\text{ajoutée}}$ sera précieusement conservée, mélangée à la suivante
 En fin d'extraction, φ_{ballon} pourra être jetée (vérifier toute-fois le texte...)

Le texte parle de laver un phase...

donc $\varphi_{\text{ajouté}}$ solubilise moins bien Sy que φ_{ballon}

C'est donc que l'on procède à un LAVAGE
 φ_{ballon} conservera l'essentiel de Sy
 A chaque lavage, les $\varphi_{\text{ajoutées}}$, pourront être jetées, car elles contiendront des impuretés P_i .
 φ_{ballon} sera précieusement conservée

On peut montrer, par l'étude des équilibres successifs de type $Sy_{\varphi1} \rightleftharpoons Sy_{\varphi2}$

$$K = \frac{[Sy_{\varphi2}]}{[Sy_{\varphi1}]} = \text{coeff de partage}$$

qu' **il vaut mieux utiliser plusieurs extractions** avec de petits volumes de solvant, que une seule avec une quantité équivalente totale de solvant, pour extraire le plus possible de Sy .

Pour un lavage, c'est la même chose, on extrait plus d'impuretés en plusieurs "petites" fois qu'en une seule "grosse"...

Ainsi si le texte dit : Extraire 2 fois à l'éther =>

- ♦ le ballon contient Sy dissous en phase aqueuse , et Sy est plus soluble dans l'éther
- 1 ♦ On verse la phase aqueuse du ballon dans l'ampoule. On rajoute de l'éther. On agite. On laisse décanter.
- 2 ♦ On vide la phase aqueuse inférieure (a priori aqueuse plus dense -à vérifier-) dans un bécher . On réserve.
- ♦ On vide la phase étherée dans un autre bécher , conservé PRÉCIEUSEMENT (contient Sy) (1° extraction).
- ♦ On remet la phase aqueuse réservée dans l'ampoule et on recommence les points 1 et 2.
- ♦ On vide la phase étherée dans le bécher précieux , avec l'autre...(2° extraction).

Si 3 extractions étaient demandées...je ne recommence pas...!!! S'adapter au texte....

Si le texte dit: laver une fois à la soude, puis une fois avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium =>

- ♦ Le but du premier lavage est d'éliminer les impuretés acides
- ♦ Le but du deuxième lavage est de neutraliser le milieu (pH ($\text{HCO}_3^- \text{ aq} \approx 7$))
- ♦ Sy n'est pas soluble à l'eau . Sy restera en phase organique, non miscible à l'eau.

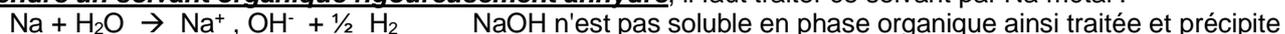
Pour le protocole, voir plus haut , en gardant ce qu'il faut : la phase organique et Sy..., et en jetant les solutions de lavage...

Pour s'assurer que le milieu a été neutralisé (ie ramener le pH aux alentours de 7), on utilise une baguette en verre : on la plonge dans la solution à vérifier, on dépose une goutte ainsi prélevée sur un papier pH...et on procède à un lavage supplémentaire à HCO_3^- si nécessaire.

Avant de procéder à l'étape ultérieure, si Sy est dissous en phase organique, il faut sécher cette phase, c'est-à-dire éliminer toute trace d'eau qui peut provoquer des phénomènes azéotropiques fort gênants...

Pour sécher une phase organique il faut y ajouter des cristaux anhydres de sulfate de magnésium ou sulfate de calcium ou même carbonate de calcium qui adsorberont sélectivement les traces d'eau dissoutes dans la phase organique. Le milieu ne sera pas rigoureusement anhydre (pas suffisant pour une synthèse magnésienne par exemple) mais suffisamment pour le passage au rotavapor ou une distillation ultérieure.

Pour rendre un solvant organique rigoureusement anhydre, il faut traiter ce solvant par Na métal :

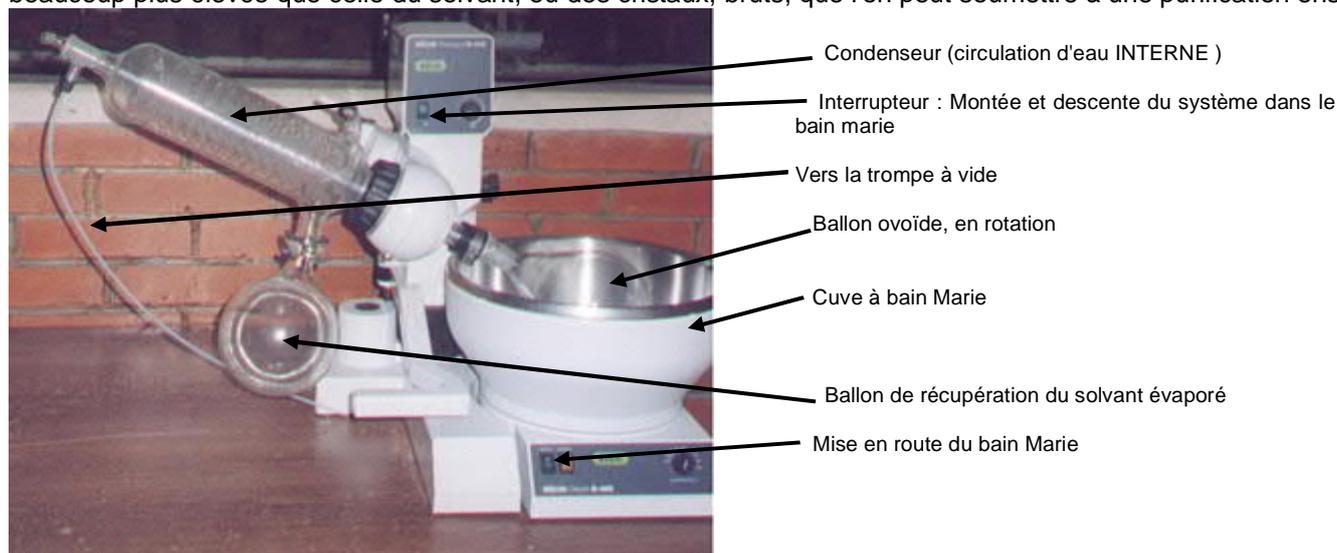


Remarque: cette méthode n'est pas valable pour rendre de l'éthanol anhydre par exemple...puisque'il réagit comme l'eau sur le sodium....Pour lui, il faut procéder à des distillations pénibles...

Vous ne manquerez pas de remarquer la différence de vocabulaire : sécher une phase organique et la rendre anhydre consistent en deux opérations différentes, car deux objectifs et deux conditions expérimentales différentes.

Lorsque la phase contenant Sy est organique, le solvant est généralement assez volatil. Si la phase est assimilable à un mélange binaire (solvant + Sy -impuretés négligeables-) , **on peut alors évaporer le solvant** pour récupérer Sy presque pur...

Le rotavapor est l'appareil qui permet, en fin d'extraction, d'évaporer le solvant (organique et volatil) pour récupérer Sy BRUT. On peut aussi bien récupérer un liquide (en général huileux car il présente une température d'ébullition forcément beaucoup plus élevée que celle du solvant, ou des cristaux, bruts, que l'on peut soumettre à une purification ensuite.

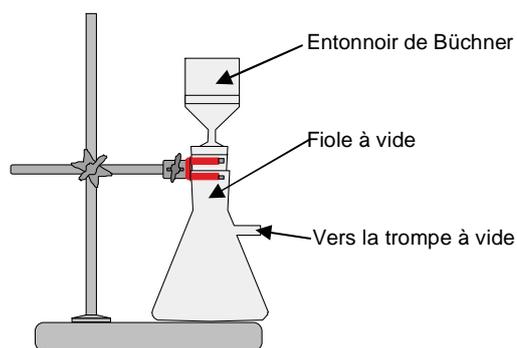


Il existe des rotavapors dans lesquels la colonne réfrigérante (condenseur) est verticale...

On peut aussi extraire un solvant par distillation. Le résidu qui reste au fond du ballon est un mélange de Sy et de toutes les impuretés. Ce résidu devra être purifié.

V- FILTRATION, ESSORAGE, LAVAGE D'UN SOLIDE

1) FIXER la fiole à vide



2) Coller un papier filtre

- découpé à la taille du fond de l'entonnoir,
- collé à l'aide d'un peu d'eau, et tirage sous vide.
- **Aucun pli n'est toléré !**

3) Procéder à la filtration

Si un produit est obtenu sous forme solide,

il est filtré sur büchner, en tirant sous vide.

il est lavé sur büchner, c'est-à-dire que, **après avoir cassé le vide** le solvant de lavage est versé (pissette ou flacon) sur le solide directement dans l'entonnoir de Büchner, puis légèrement trituré à la baguette en verre, avant de tirer sous vide à nouveau.

il est essoré sur büchner, c'est-à-dire recouvert d'un papier filtre, et pressé par un tapon de même diamètre que l'entonnoir de Büchner, en tirant longuement sous vide dans l'entonnoir de Büchner.

TOUJOURS DEBRANCHER LA TROMPE A VIDE AVANT DE FERMER LE ROBINET D'EAU ou d'arrêter la pompe électrique.

Questions de l'examineur :

- Justifier le choix du solvant de lavage .
 - 1) ce solvant ne solubilise pas le produit souhaité .
 - 2) Les impuretés susceptibles d'être présentes dans ce solide sont :
 - a. Si le solvant de lavage est organique, a priori plus solubles que le produit dans ce solvant, à justifier.
 - b. Si le solvant de lavage est aqueux : a priori il dissout des espèces solubles à l'eau, soit des IONS (espèces organiques chargées, sous forme acide ou base, selon le milieu dont est extrait le solide, ou capable d'établir des liaisons H contrairement au produit solide, ou les espèces ioniques minérales susceptibles de s'être fixées sur le produit solide) : analyser le milieu dont est issu le solide.
 - c. Visibles par leur couleur : se souvenir de la couleur des réactifs introduits, qui doivent disparaître.
- Pourquoi triturez-vous ce solide ?

Pour favoriser l'échange entre la surface de tous les grains de solide et le solvant de lavage.

- Pourquoi vous demande-t-on d'utiliser un solvant de lavage froid ?

Parce que la solubilité diminue quand la température diminue. Ainsi le produit solide est moins susceptible de se dissoudre dans le solvant de lavage.

- Quel est l'intérêt de laver à l'aide d'une solution de HCO_3^- ?

HCO_3^- est un ampholyte A/B.

- 1) Le pH d'une solution de HCO_3^- vaut environ 7 : le milieu est donc neutralisé (ie pH neutre = 7) en sa présence.
- 2) Si des acides sont présents, ils seront neutralisés et $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{gaz})$. Ainsi les acides sont neutralisés sans introduire de sous-produit car $\text{CO}_2(\text{gaz})$ est éliminé spontanément.
- 3) Si le milieu est basique, il sera transformé en CO_3^{2-} ion qui restera en phase aqueuse, et donc ne souillera pas le produit.

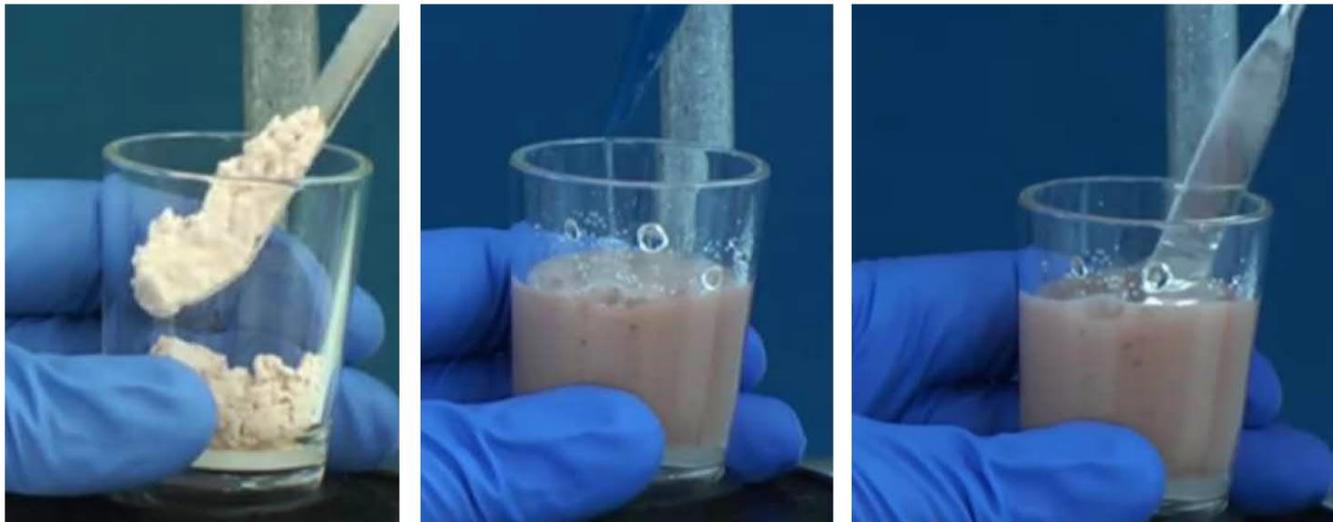
Utilisation optionnelle de la célite®

La célite® 545 est une poudre beige rosée de SiO₂ ultrafine . Son rôle est de DOUBLER soit le papier filtre, soit le verre fritté, en cas de particules très fines dans le mélange à filtrer, qui traverseraient le papier ou le verre fritté. La porosité d'une couche de célite est plus faible .

Son usage est particulièrement indiqué lorsque le solide à filtrer est l'impureté et le filtrat la solution d'intérêt.

Méthode :

- Suivre le protocole en images ci-dessous, si vous travaillez dans un entonnoir à verre fritté.

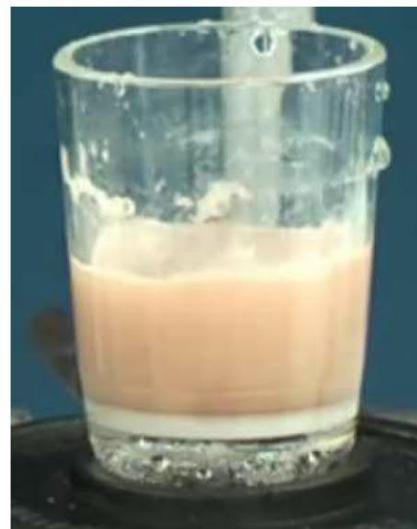


Prélever 2 à 3 spatules de célite → Ajouter l'eau distillée

Voilà l'allure d'une couche de célite prête à l'emploi ←

→ Mélanger vigoureusement à la spatule

↓
Tirer sous vide pour éliminer le liquide



- Si vous devez travailler sur un buchner à filtre papier, préparer le lait de célite dans un bécher, que l'on versera **sous aspiration**, sur le papier préalablement humidifié et adhérent à l'entonnoir .

- Casser le vide dès que la célite est grossièrement filtrée. Ne pas sécher totalement car il y a un risque de craquelure sur la surface qui romprait la couche filtrante.

- Procéder à la filtration comme d'ordinaire.

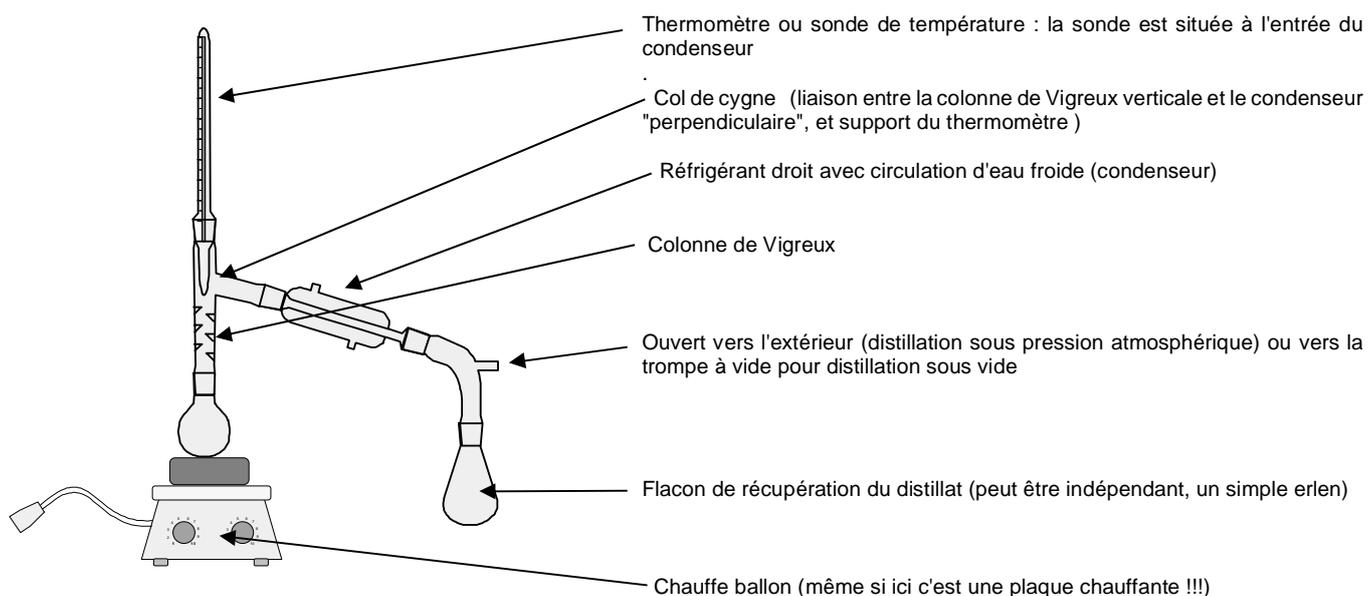
Un lavage de solide sur couche de célite ne peut pas se faire avec trituration (qui endommagerait la couche et mélangerait le solide obtenu à la célite) ce qui explique son usage majoritaire pour éliminer des impuretés solides. Par ailleurs récupérer le solide filtré sans récupérer de solide célite est délicat (mais pas impossible) , et fait donc diminuer le rendement.

VI-LA PURIFICATION DES LIQUIDES

Purification de liquides

La méthode de purification des liquides est la distillation fractionnée du mélange, parfois appelée RECTIFICATION: cela consiste en une distillation fractionnée du mélange, avec surveillance étroite de la température en haut de la colonne pour ne garder que la fraction passant à la température d'ébullition du produit espéré, à la pression de la distillation (à votre programme, la distillation sous pression atmosphérique) . Le produit souhaité est obtenu dans le distillat. On arrête la distillation dès le changement de température observé après le passage de la fraction souhaitée.

Le montage est le suivant:



Le principe d'une distillation (ou rectification) s'explique par les diagrammes binaires . Les mélanges à azéotropes posent des problèmes...(voir cours)

La distillation (rectification) sous vide est utilisée lorsque le point d'éb. du produit attendu est trop élevé (> 120°C)

On peut aussi utiliser la chromatographie sur colonne (voir fiche Chromatographie)

VII- LA PURIFICATION DES SOLIDES : RECRISTALLISATION

Si les composés solides obtenus par synthèse organique ou extraits de substances naturelles sont souvent contaminés par de **faibles quantités d'impuretés**, la technique habituelle de leur purification est la **recristallisation, technique basée sur leur différence de solubilité à chaud et froid dans les solvants**, le plus souvent grâce à leur différence de proportion.

La solubilité d'un solide dans un solvant augmente généralement avec la température : aussi solubilisé dans un solvant chaud, généralement à ébullition, en même temps que les impuretés qui l'accompagnent, sa recristallisation peut être provoquée par le refroidissement de la solution. Quant aux impuretés qui l'accompagnent, trois cas peuvent se présenter :

- Elles sont insolubles dans le solvant chaud => une filtration à chaud permet de les éliminer
- Elles sont solubles à chaud et solubles à froid à la faible concentration présente => la filtration à froid les élimine.
- Elles sont solubles à chaud et précipitent dans le solvant froid...recristallisation inefficace...il faudra choisir un autre solvant .

Les étapes de la recristallisation

1. Choix du solvant	Rappel : forte solubilité à chaud, et faible à froid
2. Mise en solution à l'ébullition du solvant	Sous reflux avec ampoule de coulée ou pas, car l'introduction du solvant par le tube de reflux est autorisé.
3. Traitement éventuel de la solution chaude	Filtration à chaud sur entonnoir papier ou buchner Traitement au noir de carbone (éliminer couleur)
4. Refroidissement LENT => recristallisation	A température ambiante d'abord, sur glace ensuite.
5. Filtration sur büchner, essorage	
6. Séchage	Sur carreau fritté ou/et à l'étuve
7. Contrôle de pureté	Au banc Köfler après étalonnage et/ou CCM
8. Conclusion	Efficace ou pas ? Si pas , reprendre au point ...1 !

Le choix du solvant fait pour vous correspond aux critères suivants, entre autres :

- Le solvant solubilise bien le produit à chaud et le moins possible à froid.
- Le solvant ne réagit pas avec le solide à purifier
- La température d'ébullition du solvant est nettement plus basse que la température de fusion du solide pour éviter la formation d'huile.
- Le solvant sera le moins toxique et inflammable possible...très délicat ...

Des solvants usuels sont : eau, acide éthanoïque, méthanol, éthanol, propanol, propanone, éthanoate d'éthyle, dichlorométhane, toluène, cyclohexane ou hexane, éther de pétrole, purs ou en mélange...

La mise en solution AVEC la quantité MINIMALE de solvant, TOUT JUSTE NECESSAIRE .

- si la solubilité est connue à ébullition, on pèse le solide obtenu, et on met la quantité nécessaire de solvant calculée pour le solubiliser - **10%**
- Si la solubilité n'est pas connue, on recouvre TRES légèrement le solide à dissoudre, et on amène le tout à l'ébullition du solvant. On ajoute alors petit à petit , **en maintenant l'ébullition**, du solvant jusqu'à constater la solubilisation totale (solution LIMPIDE), à l'ébullition.

Le noir de carbone est utilisé en cas de coloration non conforme due à des molécules insaturées : il les adsorbe à sa surface. On verse le noir de carbone sur la solution légèrement tiédie, puis on ramène la solution à l'ébullition quelques minutes. On effectue alors une filtration à chaud pour éliminer le noir de carbone, et garder le produit dissous.

Le noir de carbone est un charbon pulvérulent (poudre très fine à très grande surface spécifique)

La recristallisation, doit être . Parfois capricieuse, elle peut être amorcée (sans garantie de succès !) soit en frottant une baguette en verre au fond du bécher refroidi, soit en ensemençant la solution froide à l'aide quelques cristaux du produit attendu, obtenus par ailleurs...Si une huile est obtenue au lieu du solide...il faut la redissoudre à chaud à nouveau et réessayer de recristalliser sous agitation.

Ce retard de recristallisation est dû à un phénomène de sursaturation (l'équivalent de la surfusion)

NE PAS METTRE le ballon directement dans la glace : il se produirait une précipitation : les impuretés seraient à nouveau prisonnières du solide formé... (+ le risque de fendre le ballon par choc thermique !)

CHROMATOGRAPHIE : COUCHE MINCE ET COLONNE

I. DEFINITIONS ET PRINCIPE

1. Définitions

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une fixe et l'autre mobile. La phase mobile entraîne avec elle les substituants les plus solubles ou les moins adsorbés sur la phase fixe.

2. Nature des phases

2.A. PHASE SOLIDE

Dans les techniques étudiées ici, **la phase fixe est solide**, aux propriétés adsorbantes. On peut utiliser différents produits, aux propriétés adsorbantes différentes :

Exemples : Papier, cellulose

Kieselgur
Talc
Oxyde de magnésium
Gel de Silice
Alumine
Charbon activé

Force d'interaction croissante
avec les composés polaires
↔ « activité » croissante

Certains adsorbants sont neutres, d'autres sont acides ou alcalins. Ces propriétés sont très importantes dans le choix de l'adsorbant : Un adsorbant acide fixant très fortement les composés basiques et inversement.

2.B. PHASE LIQUIDE

En chromat. couches minces ou colonne **la phase mobile est liquide** : elle est nommée **éluant**

Exemples : Ether de pétrole

Cyclohexane
Tétrachlorométhane
Toluène
Dichlorométhane
Ether diéthylique
Trichlorométhane
Propanone
Ethanol
Méthanol
Eau
Acide éthanoïque

« Pouvoir éluant » croissant

Remarque : • L'ordre des pouvoirs éluants des solvants et des activités des adsorbants est donnée à titre indicatif et peut légèrement varier selon la nature des substances à analyser.

• Des mélanges d'éluants peuvent être envisagés, aux propriétés intermédiaires, ce qui permet un travail fin et précis dans les séparations délicates.

3. Interactions entre le composé à analyser et les deux phases

Ces interactions constituent le facteur principal qui détermine l'efficacité de la séparation. La vitesse avec laquelle les solutés se déplacent dépend de deux forces : Les forces d'attraction de l'adsorbant sur les solutés et les forces d'entraînement de l'éluant qui tendent à les extraire.

C'est la **polarité** qui détermine principalement la **force des interactions avec le solide**, d'autant plus grandes que la polarité est forte :

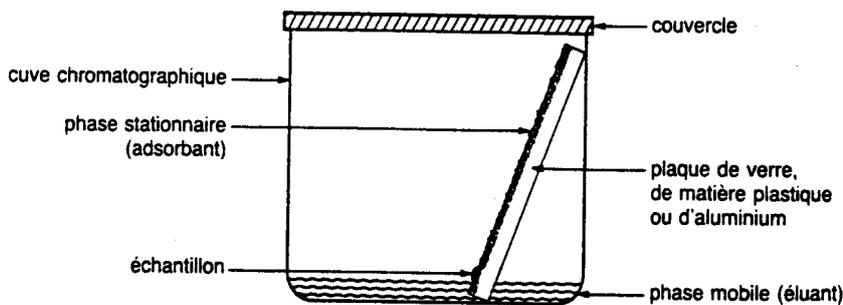
R-H	R-X	R-NO ₂	ROR	RCONHR	RNH ₂	ROH	H ₂ O	ArOH	RCOOH
			RCOOR		R ₂ NH				
			RCOR		R ₃ N				
			RCHO						
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> ← → </div> <p style="margin-top: 5px;">Polarité croissante</p>									

Ce sont la **force de dissolution** et le **phénomène de déplacement** qui expliquent la **force d'entraînement** par le solvant : la stabilisation par la solvataion du soluté doit être supérieure à son adsorption pour un entraînement efficace ou (et) le solvant peut s'adsorber sur les mêmes sites que le soluté sur le solide. Le solvant déplace ainsi le soluté.

La dissolution « tire » le soluté tandis que l'adsorption du solvant « pousse » le soluté.

II. MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE

1. Chromatographie couche mince (CCM)



L'échantillon (environ un microlitre de solution diluée (2 à 5%) à analyser) est déposé grâce à une micropipette en un point (2mm de diamètre MAXIMUM) au dessus de la surface de l'éluant qui monte par capillarité.

Le niveau initial de dépôt comme le niveau final de l'éluant sont marqués au crayon de papier.

La cuve est fermée par un couvercle étanche. L'éluant monte par capillarité. La chromatographie est arbitrairement interrompue à la hauteur choisie.

La plaque de chromatographie est alors extraite, séchée et révélée.

La **révélation** est nécessaire lorsque les substances analysées sont incolores. Plusieurs solutions sont envisageables :

- Vaporisation d'un réactif qui rend la substance visible (avec ou sans chauffage)
- Exposition à un rayonnement UV (après ou non une vaporisation)
- Introduction de la plaque de chromatographie dans une « cuve à iode » cad en atmosphère de I₂ gazeux en équilibre avec des cristaux. I₂ gazeux réagit avec certaines substances pour donner un produit coloré.

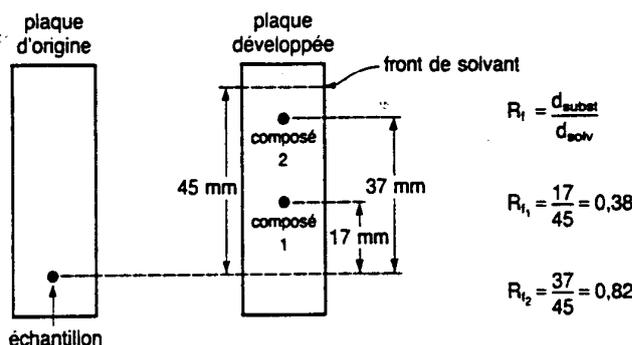
Analyse

Dans des conditions déterminées telles que :-Système de solvant

- Nature de l'adsorbant
- Epaisseur de la couche
- Qté d'échantillon déposé

le rapport de la distance parcourue par la substance mesurée au centre de la tache, à la distance parcourue par le front de solvant, est une **constante noté R_f**, en anglais pour *Retarding Factor*, en français adapté pour *Rapport frontal*. Tout le monde parle du R_f d'une substance.

Exemple :



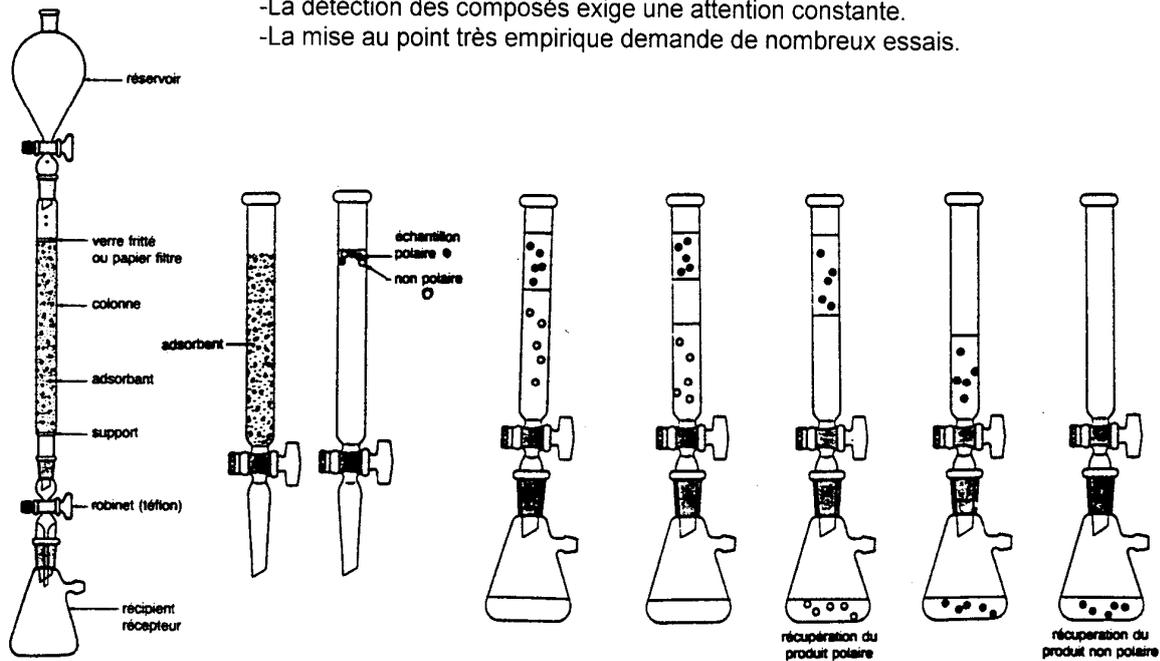
Les R_f d'un grand nombre de substances sont répertoriés dans des tables. La mesure d'un R_f obtenu à partir d'un échantillon mélange permet de caractériser les constituants du mélange à partir des tables.

Si on ne dispose pas des R_f des constituants supposés d'un mélange on dépose alors à côté de l'échantillon mélange des échantillons des produits purs supposés présents et on compare.

2.Chromatographie colonne

La CC peut être une méthode préparative contrairement à la CCM qui ne peut qu'être une méthode d'analyse. Elle permet en effet non seulement la séparation mais aussi l'isolement des constituants du mélange, obtenus très purs. Elle présente toutefois plusieurs inconvénients :

- Grandes quantités de solvants
- Durée d'éluion longue à très longue !
- La détection des composés exige une attention constante.
- La mise au point très empirique demande de nombreux essais.



Obtenir une bonne séparation est souvent plus difficile en CC qu'en CCM.

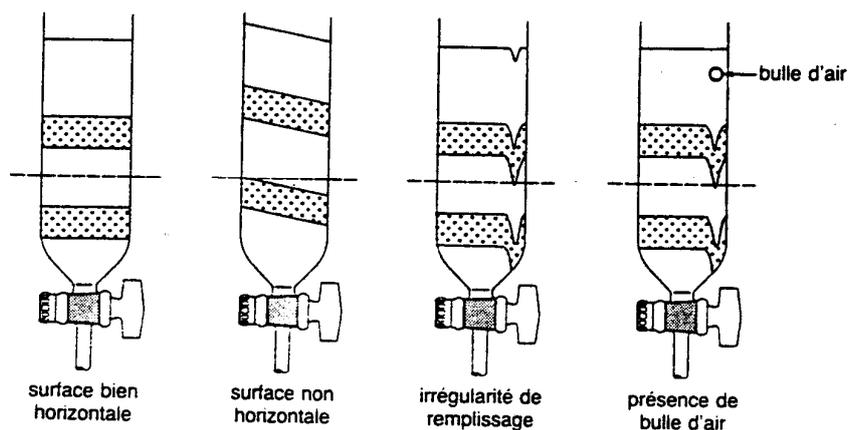
Recherche des conditions expérimentales :

Des essais sont réalisés en couche mince pour déterminer la complexité du mélange à analyser et la nature des solvants à employer. Les résultats obtenus en CCM sont en général transposables en CC sachant que :

- les solvants doivent être de polarité assez différente ; l'éluion commencera par le solvant le moins éluant et on accroîtra progressivement la proportion du solvant le plus éluant.
- Les R_f de la plupart des composants doit être inférieur à 0,40 (sauf éventuellement un) car sinon ils sont entraînés avec une trop faible qtté de solvant et ne sont pas séparés.

Remplissage de la colonne :

Celui ci doit être le plus homogène possible :



La colonne est remplie à partir d'une bouillie de l'adsorbant dans le moins polaire des éluants à l'aide d'un entonnoir. On frappe doucement les parois de la colonne pour un tassement maximum et régulier. On ajuste le niveau de solvant juste au dessus de celui de l'adsorbant.

Un échantillon concentré du produit est alors placé en un disque régulier au sommet de la colonne.

Déroulement de l'élution

On verse l'éluant à l'aide d'une ampoule de coulée disposée au dessus de la colonne. L'alimentation régulière est obtenue en fermant l'ampoule et en laissant le robinet ouvert. Dès que le bas de l'ampoule de coulée revient à l'air libre une bulle d'air remonte dans l'ampoule et permet à nouveau l'écoulement de l'éluant. Régler l'ouverture des robinets de telle sorte que le débit soit de 5 à 50 gouttes par minute.

L'adsorbant dans la colonne doit toujours être recouvert de solvant.

Si les produits obtenus sont colorés il est facile d'en repérer les fractions et de les recueillir facilement. Si les produits sont incolores, recueillir des fractions de volume constant que l'on analyse.

L'évaporation du solvant permet d'obtenir les composants purs.

LE ROTAVAPOR

En fin de synthèse organique, il est fréquent que le produit d'intérêt (PI) soit dissous dans un solvant relativement volatil. Ce mélange sera appelé ci-dessous le mélange solvant/PI.

Pour isoler le produit d'intérêt il faut donc éliminer ce solvant. Le rotavapor est l'instrument le plus efficace. Voir photos page suivante.

Principe : Le mélange solvant /PI est mis dans un ballon ovoïde en rotation dans un bain thermostaté (bain Marie, ie de l'eau => T réglable <100°C). Le système maintenue à une température modeste, est soumis à une pression réduite (par branchement d'une pompe à vide, ou d'une trompe à vide) . Le solvant , plus volatil que le produit d'intérêt, est donc évaporé . Au contact d'un tube réfrigérant (circulation d'eau) en double hélice en général, les vapeurs du solvant sont condensées très efficacement, et le solvant récupéré dans un ballon prévu à cet effet. La fin de la distillation est visualisée par un arrêt de l'écoulement du solvant dans ce ballon.

Le produit d'intérêt est resté (liquide ou solide) dans le ballon du rotavapor. **Ce produit est BRUT** : il faudra le purifier ultérieurement. Seul le solvant est éliminé, pas les impuretés.

Mise en œuvre expérimentale :

1°) Sécher la phase organique du brut réactionnel à l'aide de sulfate de magnésium anhydre (par effet d'azéotrope, l'eau peut gêner la distillation)

2°) Tarer le ballon ovoïde d'extraction. Y verser le brut réactionnel asséché.

3°) Fixer le ballon sur le rotavapor. Puis DANS L'ORDRE :

- a- Mettre en route la circulation d'eau pour la réfrigération.
- b- Baisser le ballon dans le bain thermostaté.
- c- Mettre en route la rotation (but : homogénéiser la température du mélange, augmenter la surface de contact avec le vide).
- d- Mettre en route le système de création de pression réduite.
- e- Fermer l'orifice de mise en pression atmosphérique => le vide se fait dans l'appareil.

- *Laisser la distillation sous vide se produire. Surveiller l'écoulement du solvant.*
- *Lorsque le solvant a fini de couler, opérer dans l'ordre inverse les étapes e à a soit :*

- f = e⁻¹- Ouvrir délicatement l'orifice de mise en pression atmosphérique => le vide disparaît.
- g = d⁻¹- Éteindre le système de création de pression réduite.
- h = c⁻¹- Arrêter la rotation du rotavapor
- i = b⁻¹- Remonter le ballon hors du bain thermostaté
- j = a⁻¹- Stopper la circulation d'eau

4°) Le Graal est atteint : démonter le ballon ovoïde , le peser pour déterminer le rendement en produit d'intérêt brut.

5°) Récupérer le produit pour procéder à sa première identification (T_{fusion} , IR, CCM) .

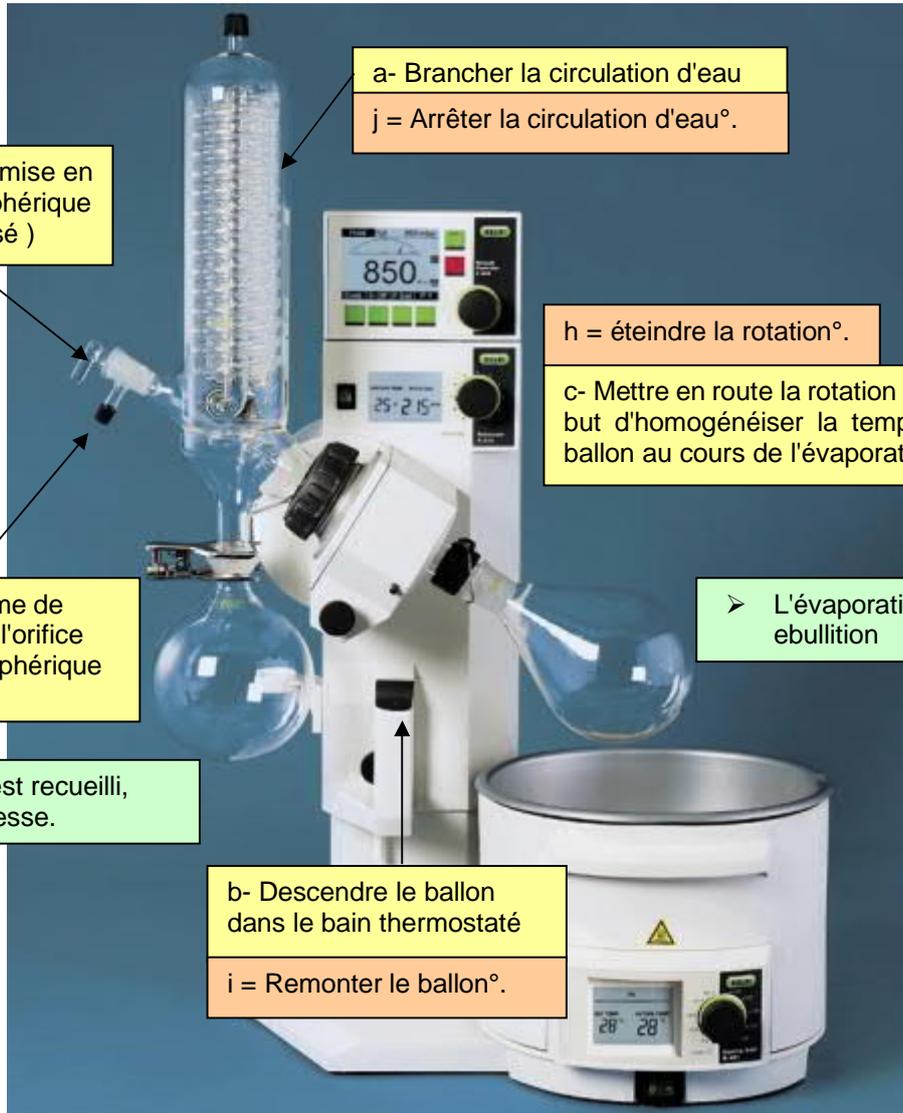
6°) Procéder à sa purification (recristallisation ou distillation) . Il est rare que le produit obtenu ainsi soit destiné à une distillation. En effet, s'il supporte une distillation, il est plus protique d'éliminer directement le solvant par le montage de distillation, distillation poursuivie ensuite pour purifier le produit.

Remarque concours : Aux CCP, on ne vous laisse pas manipuler le rotavapor (objet CHER et FRAGILE) . Vous accompagnez le jury en lui expliquant le principe et le fonctionnement de l'appareil alors qu'il officie sous vos "ordres"... Donc connaître parfaitement l'ordre des opérations à effectuer.

Fond jaune : la mise en route dans l'ordre a,b,c,d,e

Fond vert : l'attente de l'évaporation

Fond orangé : l'arrêt dans l'ordre inverse f,g,h,i,j



a- Brancher la circulation d'eau
j = Arrêter la circulation d'eau°.

e- Fermer l'orifice de mise en pression atmosphérique (préalablement graissé)

f = ouvrir pour remise à P°.

h = éteindre la rotation°.

c- Mettre en route la rotation du ballon dans le but d'homogénéiser la température dans le ballon au cours de l'évaporation.

g = éteindre le système de pression réduite°.

d- Mettre en route le système de pression réduite, alors que l'orifice de mise en pression atmosphérique est ouvert

➤ L'évaporation se produit : ébullition

➤ Le solvant éliminé est recueilli, puis l'écoulement cesse.

b- Descendre le ballon dans le bain thermostaté
i = Remonter le ballon°.

Il existe des rotavapors, comme au lycée, dont le système réfrigérant à double hélice de circulation d'eau, est incliné... le principe est le même, exactement !



POTENTIOMETRIE EN DOSAGE REDOX

On rappelle qu'un potentiel n'est défini en solution qu'à la condition qu'un COUPLE REDOX soit présent en solution. Lorsque la solution est en équilibre, ce potentiel est calculable par la relation de Nernst, qui fait intervenir les concentrations des espèces oxydante ET réductrice d'un même couple en solution.

Après l'écriture de la 1/2 équation relative au couple étudié on peut écrire la relation de Nernst :

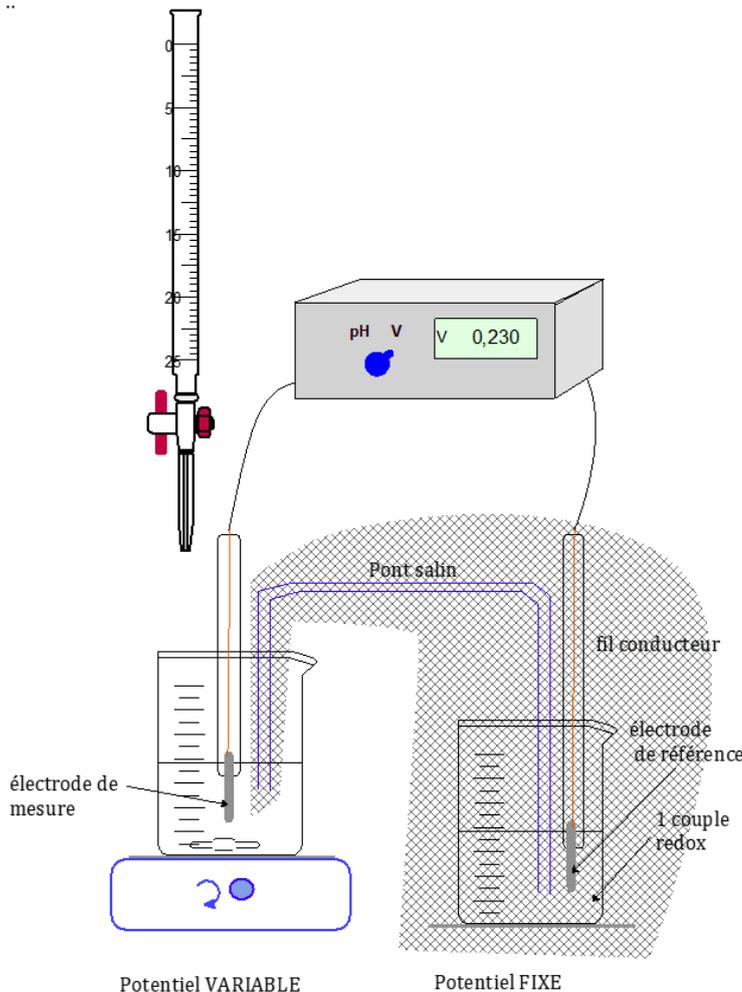
$$E_{Nernst} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{^{ox}}{^{red}} \quad \text{où "ox" représente le produit des activités des espèces du côté de l'oxydant}$$

$$\text{où "red" représente le produit des activités des espèces du côté du réducteur}$$

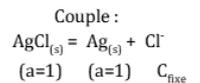
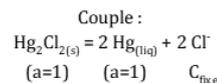
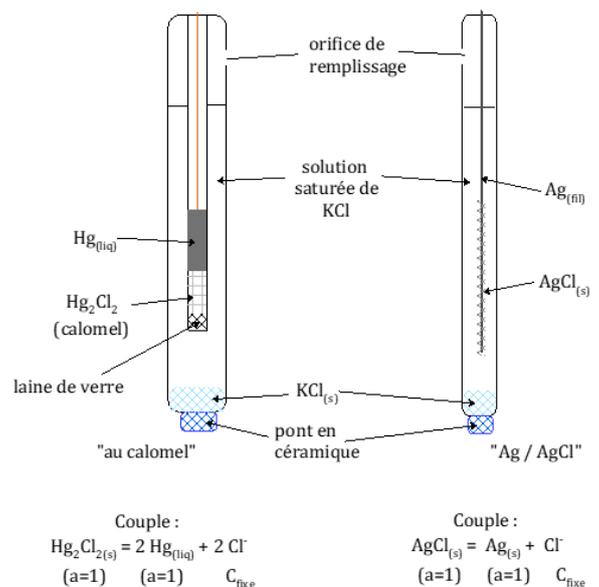
UNICITE DU POTENTIEL : Si plusieurs couples sont présents en solution, à l'équilibre, leurs potentiels sont EGAUX. On parle du potentiel en solution, du potentiel à l'équilibre, calculable par la relation de Nernst, applicable à chaque couple présent, et donnant la même valeur de l'unique potentiel.

On appelle dosage redox un dosage réalisé via une réaction REDOX de dosage. Ainsi, des couples redox sont obligatoirement présents en solution, et à l'équilibre le potentiel de la solution parfaitement défini, calculable, mesurable.

Un potentiomètre ne peut mesurer qu'une DIFFERENCE de potentiels. Il faut donc 2 électrodes branchées au potentiomètre. L'une de ces électrodes sera une électrode de potentiel FIXE , et CONNU, que l'on appellera ELECTRODE DE REFERENCE, de sorte qu'il sera possible de suivre l'évolution du potentiel de l'autre, dont on fera en sorte qu'elle donne le potentiel en solution. L'électrode qui plongera dans la solution de dosage doit être INERTE, et seulement refléter le potentiel de la solution : elle sera appelée l'ELECTRODE DE MESURE, dont le potentiel variera au cours du dosage. Le métal choisi est en général du PLATINE, inerte et d'un coût « raisonnable ».



Electrodes de référence "miniaturisées"



MONTAGE UNIVERSEL, version « du pauvre »

Mais la partie grisée du montage peut être miniaturisée et appelée par abus de langage « **électrode de référence** ». Cette électrode de référence contient la totalité des éléments indiqués dans la partie grisée. La plus courante actuellement est appelée « électrode Ag/AgCl ». Une plus ancienne est « l'électrode au calomel ». Ce sont toutes les 2 des électrodes de référence, que l'on plonge directement dans la solution de dosage (leur pont est en contact seul, en réalité). Vous devez savoir les décrire, et justifier que leur potentiel est constant.

Prévision de l'allure des courbes de dosage redox :

Rappel : potentiel standard apparent :

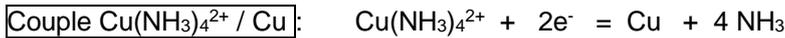
On appelle potentiel standard apparent la valeur du potentiel lorsque les activités des entités contenant l'élément oxydé et réduit du couple valent 1.

Exemples :



Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log [H^+]^8 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = E^\circ_{app} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$

Avec $a(MnO_4^-)=1$ et $a(Mn^{2+})=1$ $\Rightarrow E = E^\circ_{app} = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log [H^+]^8 = E^\circ - 0,096pH$



Nernst : $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log [NH_3]^4 + \frac{0,06}{2} \log [Cu(NH_3)_4^{2+}] = E^\circ_{app} + \frac{0,06}{2} \log [Cu(NH_3)_4^{2+}]$

Avec $a(Cu(NH_3)_4^{2+}) = 1$ ($a(Cu_s) = 1$ d'office) $\Rightarrow E = E^\circ_{app} = E^\circ - \frac{0,06}{2} \log [NH_3]^4 = E^\circ + 0,03pNH_3$

Le potentiel standard apparent est donc une valeur qui dépend à la fois de E° et des conditions expérimentales (pH, concentration en ligand, etc...) fixées. La seule variabilité du potentiel est alors liée à la variation des concentrations des espèces actives redox. **Pour les couples « simples » , $E^\circ = E^\circ_{app}$.**

Recherche de l'allure d'une courbe potentiométrique de dosage redox :

On peut procéder exactement de la même façon qu'en dosage A / B pour prévoir la courbe $E_{solution} = f(v)$. Attention, la courbe $E_{potentiometre}$ sera décalée puisque $E_{potentiometre} = E_{solution\ dosage} - E_{référence}$.

Dosage par un oxydant : la courbe $E = f(v)$ sera croissante :

- Faire le bilan des réducteurs dosables en solution : soit n leur nombre
- Chaque dosage provoque un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple du réducteur dosé.
- La courbe se termine par un plateau à la hauteur du potentiel standard apparent du couple de l'oxydant dosant.
- On prévoit donc (n+1) plateaux de dosage.
- Joindre ces plateaux par des quasi verticales qui marquent les équivalences.

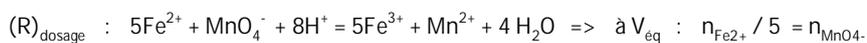
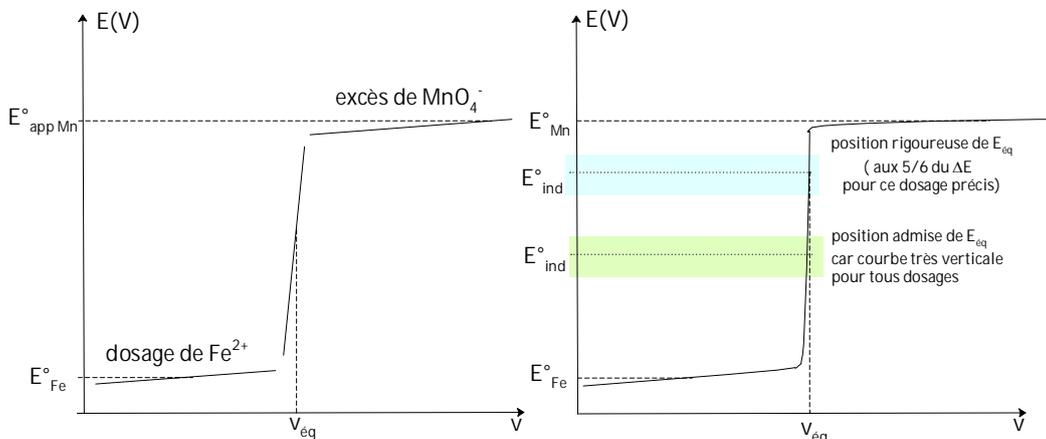
Dosage par un réducteur : la courbe sera décroissante :

- Inverser les mots oxydant et réducteurs dans la méthode précédente

Un indicateur redox est un mélange d'espèces d'un même couple redox de couleurs différentes, dont un au moins a une couleur très intense, même à très faible concentration. Le changement de couleur devant indiquer la variation de potentiel entre 2 plateaux, il convient que le E° de ce couple soit intermédiaire entre les 2 potentiels de plateaux avant et après l'équivalence.

Les sauts à l'équivalence en redox sont très marqués en général.

Exemple : Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^- : 1 réducteur à doser $\Rightarrow 1+1 = 2$ plateaux, courbe croissante, car ox ajouté.



POTENTIOMETRIE EN DOSAGE NON REDOX

Concernera des réactions de précipitation ou de complexation, mettant en jeu un ION METALLIQUE.

La réaction NE produit PAS de couple rédox en solution. Il faut donc CREER ce couple rédox, si on veut qu'un potentiel soit défini en solution : c'est le métal associé à l'ion qui sera permettra d'introduire ce couple.

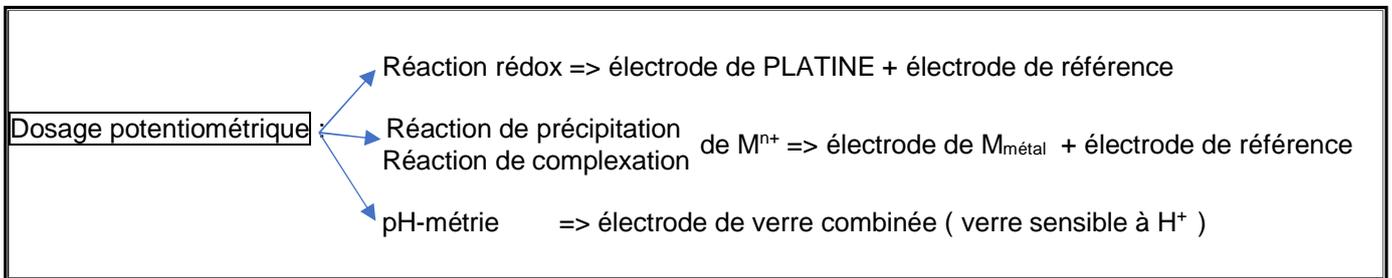
Si on dose l'ion Ag^+ on utilisera une électrode d'argent métal
 Si on dose l'ion Cu^{2+} on introduira une électrode de cuivre métal
 Si on dose l'ion Pb^{2+} on introduira une électrode de plomb métal } comme électrode de MESURE (E variable)

Etc...

Une électrode définit un potentiel, MAIS on ne sait mesurer qu'une différence de potentiel, donc il faut indroduire une deuxième électrode de potentiel FIXE et connu : une électrode de référence .

Le montage est donc le même que pour un dosage potentiométrique rédox, à l'exception de la nature du métal de l'électrode de mesure :

En résumé :



Allure des courbes de dosage : (M^{n+} dans le bécher, A^- ou L tirés de la burette)



Avant l'équivalence : $E_{\text{mesure}} = E (\text{ couple } M^{n+} / M) \approx E^\circ (\text{ couple } M^{n+} / M)$

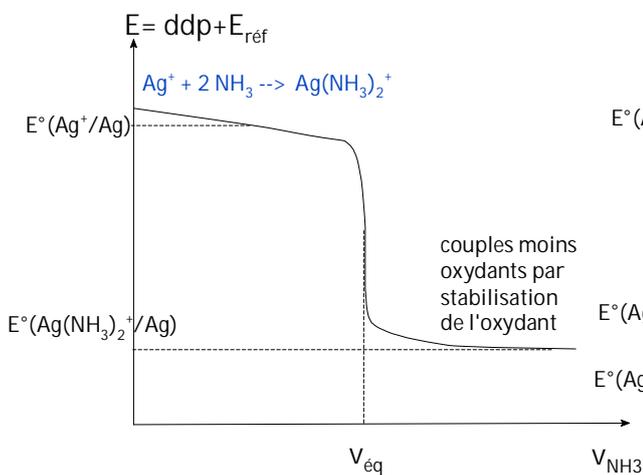
Après l'équivalence en précipitation :

$$E_{\text{mesure}} = E (\text{ couple } MA_n \text{ solide} / M) \approx E^\circ (\text{ couple } MA_n \text{ solide} / M) = E^\circ (\text{ couple } M^{n+} / M) - \frac{0,06}{n} pK_s$$

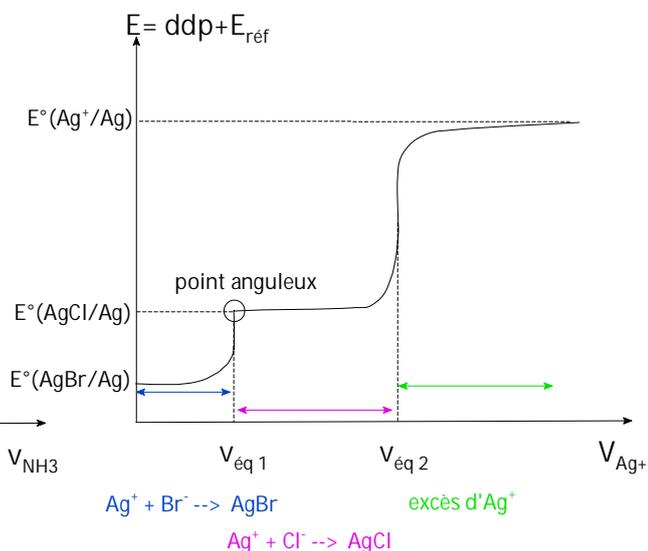
Après l'équivalence en complexation:

$$E_{\text{mesure}} = E (\text{ couple } ML_m^{n+} / M) \approx E^\circ (\text{ couple } ML_m^{n+} / M) = E^\circ (\text{ couple } M^{n+} / M) - \frac{0,06}{n} pK_D$$

Dosage potentiométrique de Ag^+ par NH_3



Dosage potentiométrique de ($Cl^- + Br^-$) par Ag^+



VOCABULAIRE : DOSAGES , TITRAGES DIRECTS & INDIRECTS

Doser une espèce chimique en solution consiste à **déterminer sa quantité de matière dans l'échantillon considéré**. Les concentrations des espèces chimiques peuvent ensuite en être déduites.

Il existe deux grandes catégories de dosage :

Dosages par étalonnage
= méthode NON destructive

Dosages par titrage
= méthode destructive

Mesure d'une **grandeur physique** de la solution

- Absorbance
- Pouvoir rotatoire
- Conductance
- Indice de réfraction

Leur valeur dépend de la concentration de l'espèce à doser : il faut avoir préalablement tracé une **COURBE D'ETALONNAGE** à l'aide de solutions de concentrations connues.

On opère donc en 3 temps :

1)
Réalisations de solutions étalons, et mesures de la grandeur physique Y pour ces solutions

2)
Tracé de la courbe d'étalonnage => $Y = f(c)$
En cas de relation linéaire : $Y = \text{pente} \cdot c$
=> $c = Y / \text{pente}$

3)
Mesure de la grandeur Y pour la solution à doser
Utilisation de la courbe d'étalonnage ou de la relation linéaire pour déterminer c inconnue.

Une **réaction chimique** consomme l'espèce à doser
Vous réaliserez des titrages volumétriques : c'est la détermination d'un volume équivalent qui permet de remonter à la quantité de matière du réactif titré.

Parmi les titrages, on distingue les titrages DIRECTS des titrages INDIRECTS.

Soit A l'espèce que l'on souhaite doser :

Titrages DIRECTS :

A intervient dans une réaction **quantitative** (ie totale), **unique**, et **rapide**, dont on sait repérer l'équivalence :



On exploitera la relation à l'équivalence :

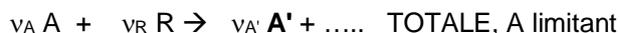
$$\frac{n_{A(EI)}}{v_A} = \frac{n_{B(eq)}}{v_B}$$

Titrages INDIRECTS :

Pour lesquels on distingue les titrages :

indirects EN RETOUR

A est mis à réagir avec un composé R introduit EN EXCES, produisant un produit A'. On titre alors le produit A', ce qui permet de remonter (revenir, retourner => en retour) à la quantité de de A.

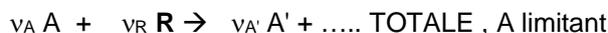


↓
Titre $n_{fA'}$ déterminé

Or $n_{fA'} = v_{A'} * \frac{n_{0A}}{v_A}$ permet de remonter à n_{0A} .
(retourner)

indirects PAR DIFFERENCE

A est mis à réagir avec un composé R introduit EN EXCES **CONNU**, l'excédent de R est alors titré, ce qui permet par différence avec la quantité initiale de R introduite, d'en déduire la quantité initiale de A.



↓
Titre : n_{fR} déterminé

Or $n_{fR} = (N_{0R} - v_R * \frac{n_{0A}}{v_A})$
DIFFERENCE => A titré

VOCABULAIRE : REpondre AUX QUESTIONS DU JURY EN ORGA

Les mots clés à prononcer impérativement sont soulignés. La mise en forme peut être + personnelle, mais rester concis...

- Quel est le principe d'un reflux ?

« Pour travailler à chaud (pour des raisons cinétiques), c'est-à-dire à l'ébullition du milieu, mais en système fermé, sous 1 bar , on recondense les vapeurs du solvant qui se forment dans le réfrigérant à boules, grâce à la circulation d'eau froide autour des vapeurs qui se sont élevées. Le solvant liquéfié retombe donc dans le ballon, ce qui assure le système fermé. Le haut du réfrigérant à boules est ouvert pour travailler sous 1 bar. »

- Quel est le principe d'une recristallisation ?

« Le BUT d'une recristallisation est de purifier le produit brut.

Le PRINCIPE d'une recristallisation est de dissoudre à chaud (c'est-à-dire à l'ébullition du solvant choisi) le produit et ses impuretés, dans un minimum de solvant , de sorte qu'au refroidissement lent de l'ensemble, le produit va recristalliser lentement, purifié en excluant les impuretés qui restent dissoutes en solution par effet de faible concentration. »

- Quel est le principe d'une chromatographie ?

« Le BUT de la chromatographie en couche mince (CCM) est de vérifier la pureté d'un produit.

Le PRINCIPE repose sur la différence d'affinité entre une phase fixe solide (la silice de la plaque) et une phase liquide mobile (l'éluant de chromatographie) , pour les différentes espèces présentes dans le produit analysé. La phase fixe polaire protique retient les produits polaires protiques , alors que l'éluant a priori moins polaire entraîne les espèces moins polaires et moins protiques . Ainsi les espèces sont séparées par différences entre affinités relatives fixe / mobile . Chaque espèce est identifiée par son rapport frontal , caractéristique du triplet espèce / phase fixe / éluant. $R_f = h / H$ (h = hauteur montée par l'espèce , H = hauteur montée par l'éluant) . »

- Quel est le principe d'un rotavapor ?

« Le BUT d'un passage au rotavapor est d' éliminer le solvant pour récupérer le produit brut, solide ou liquide .

Le PRINCIPE repose sur la mise en ébullition du contenu du ballon, sous vide, donc à faible température . Il est indispensable que le solvant soit le produit le plus volatil : ainsi les vapeurs qui se forment ne contiennent que du solvant . Elles sont recondensées dans un condenseur orienté de telle sorte que le condensat liquide du solvant ne retombe pas dans le ballon . Le produit brut (solide ou huile à haute température d'ébullition) reste dans le ballon. Ce n'est pas une méthode de purification car seul le solvant a été éliminé. La faible température de travail assure que le produit ne risque pas de transformations annexes non souhaitées , ainsi que la rapidité de l'opération. »

- Quelles sont les méthodes de purification d'un produit ?

ATTENTION : Il faut distinguer 2 cas , selon que le produit soit liquide ou solide à température ambiante.

Si liquide : 1) on peut procéder à une distillation fractionnée . Le produit souhaité sera identifié par sa température d'ébullition lue en haut de la colonne. Cela sous-entend que le produit n'a pas une température d'ébullition trop élevée (même pour une distillation sous vide) , et qu'il n'est pas trop fragile chimiquement (peut s'oxyder , ou se détruire par élévation de température) .

2) On peut procéder à une chromatographie séparatrice sur colonne (CC), après des tests en chromatographie sur plaque pour choisir un éluant et juger de la faisabilité.

Si solide : 1) on peut procéder à une recristallisation , à condition de trouver un solvant (ou mélange de solvants) de recristallisation correct, dans lequel il sera soluble à chaud et peu soluble à froid.

2) On peut procéder à une chromatographie séparatrice sur colonne , après dissolution totale du brut dans un solvant , après des tests en chromatographie plaque pour choisir un éluant et juger de la faisabilité.

- Comment vérifiez-vous qu'un produit est pur ?

« On peut procéder à une chromatographie en couche mince (CCM) : les différents composants du produit brut, qu'il soit solide ou liquide, initialement dissous / dilué dans un solvant seront séparés par élution : si on constate une seule tâche à la révélation, c'est que le produit est pur , si au contraire plusieurs tâches apparaissent, c'est qu'il est impur .

Le tracé des spectres IR ou RMN permettraient aussi de vérifier la pureté du produit, par comparaison avec les spectres de référence . »

« Si le produit est solide, on peut après séchage, vérifier sa température de fusion sur le banc Köfler . Toutefois la température de fusion n'est lue qu'à $\pm 2^\circ$ d'où manque de précision de la technique en vue de vérifier la pureté. C'est plutôt une méthode d' identification du produit. »