

école \_\_\_\_\_  
normale \_\_\_\_\_  
supérieure \_\_\_\_\_  
paris – saclay \_\_\_\_\_

# Agreg

## Techniques expérimentales



Laure-Lise Chapellet  
ENS Paris Saclay  
2019-2020



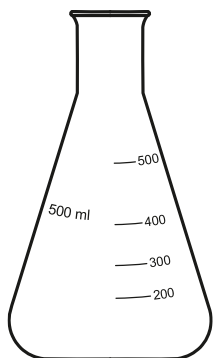
# Table des matières

Imagier de la verrerie usuelle et des appareils d'analyse .....	1
Les techniques expérimentales .....	9
<b>Fiche 1.</b> La sécurité de base dans un laboratoire .....	10
<b>Fiche 2.</b> L'installation des montages en sécurité .....	11
<b>Fiche 3.</b> La pesée .....	13
<b>Fiche 4.</b> Le pipetage .....	16
<b>Fiche 5.</b> Remplissage et lecture d'une burette .....	19
<b>Fiche 6.</b> Préparation d'une solution de concentration connue .....	21
<b>Fiche 7.</b> Réaliser une dilution .....	25
<b>Fiche 8.</b> Réaliser un montage à reflux .....	27
<b>Fiche 9.</b> L'hydrodistillation .....	29
<b>Fiche 10.</b> Dean Stark .....	31
<b>Fiche 11.</b> L'ampoule à décanter (extraction ou lavage) .....	33
<b>Fiche 12.</b> Séchage d'une phase organique et filtration .....	37
<b>Fiche 13.</b> Evaporateur rotatif .....	39
<b>Fiche 14.</b> Filtration ou essorage .....	42
<b>Fiche 15.</b> La recristallisation .....	44
<b>Fiche 16.</b> La distillation fractionnée .....	47
<b>Fiche 17.</b> La chromatographie sur couche mince (C.C.M.) .....	50
<b>Fiche 18.</b> Mesure du point de fusion (banc Kofler) .....	55
<b>Fiche 19.</b> Le refractomètre d'Abbe .....	58
<b>Fiche 20.</b> Le polarimètre de Laurent .....	62
<b>Fiche 21.</b> La spectroscopie UV .....	66
<b>Fiche 22.</b> La spectroscopie infrarouge (IR) avec un appareil type ATR .....	71
<b>Fiche 23.</b> La spectroscopie RMN .....	75
ANNEXE : Liste des pictogrammes de sécurité .....	80
ANNEXE : Liste des phrases H .....	81
ANNEXE : Liste des phrases P .....	83

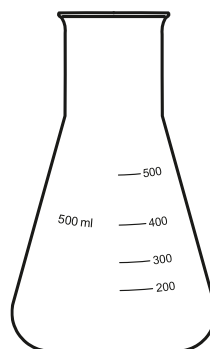


# Imagier de la verrerie usuelle et des appareils d'analyse

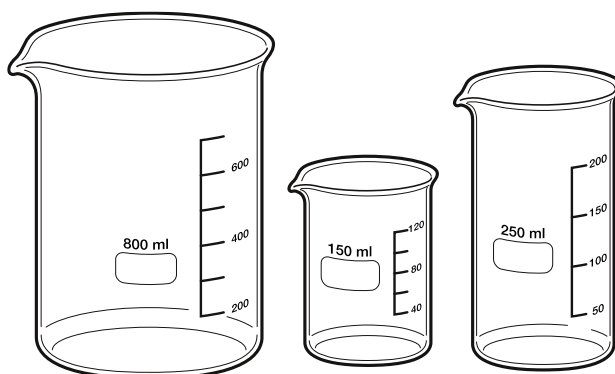




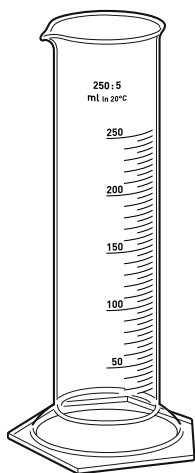
Erlenmeyer col étroit



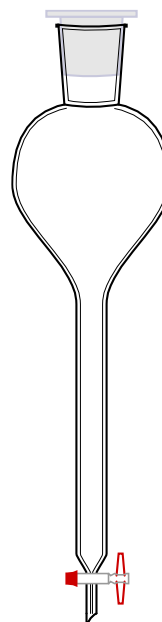
Erlenmeyer col large



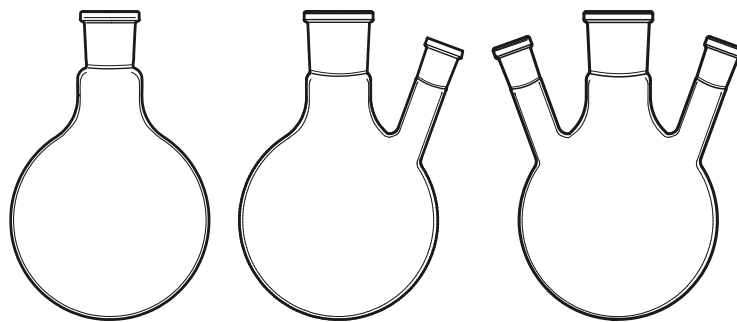
Béchers formes hautes, basses.



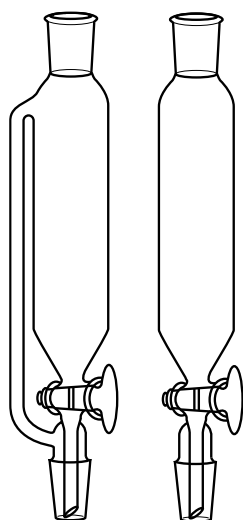
Eprouvette graduée



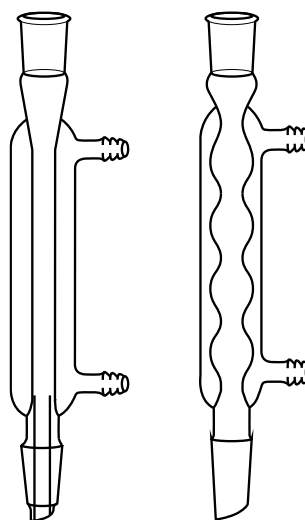
Ampoule à décanter



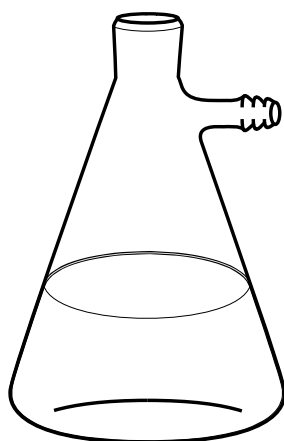
Ballon monocol, bicol et tricol



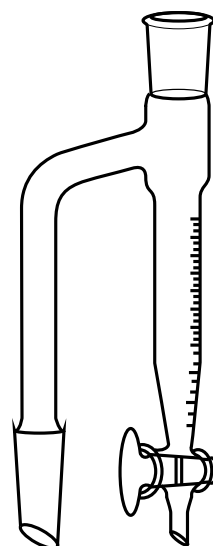
Ampoules à brome (isobare à gauche)



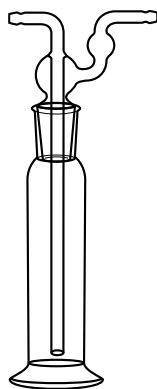
Réfrigérant droit et réfrigérant à boules



Fiole de filtration



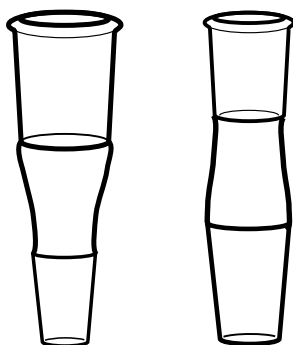
Dean Stark



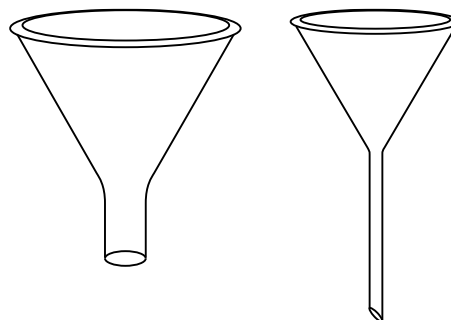
Fiolle de garde/ flacon laveur



Filtre verre fritté ou Buchner



Raccords de réduction ou d'agrandissement



Entonnoir à solides et entonnoir à liquides

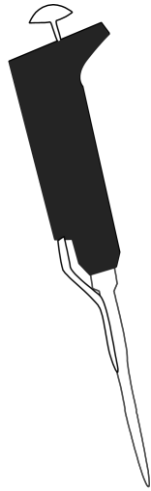


Balance de précision

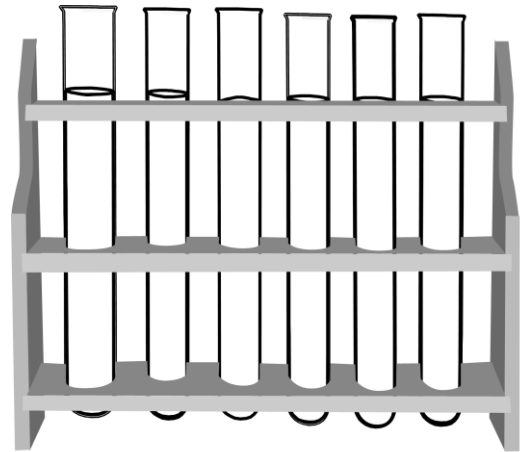


Pissette

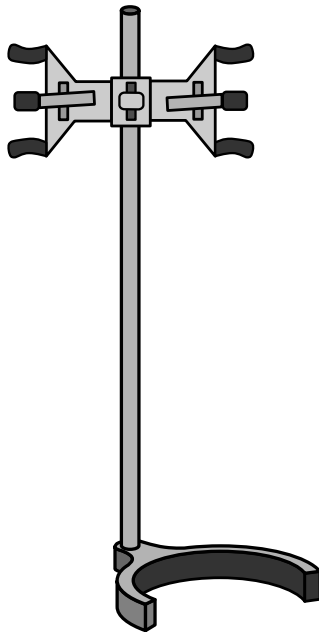




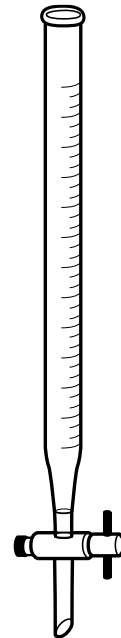
Pipetman



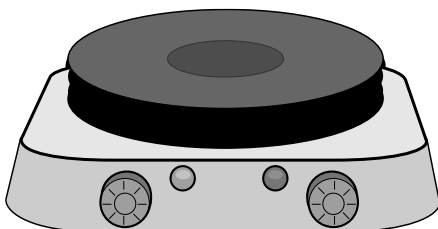
Tubes à essai



Support burette



Burette



Plaque chauffante



Mortier et Pilon



Noix de serrage



Valet en liège



Pince brucelles



Pince en bois



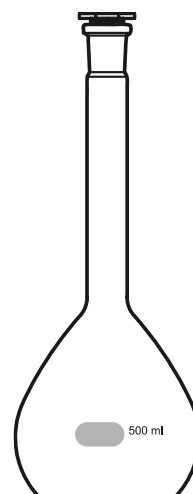
Pince 3 doigts



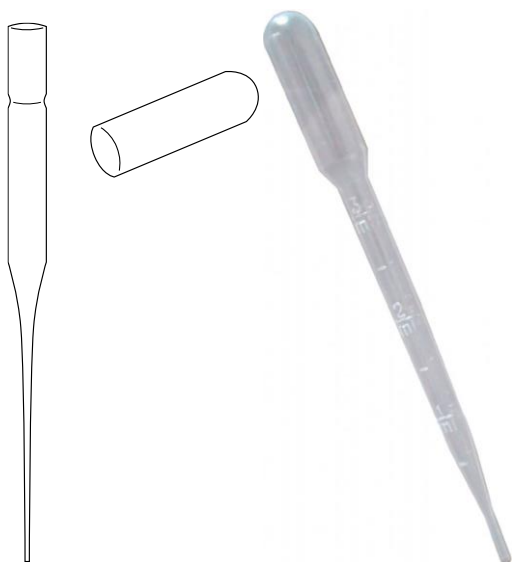
Pince 2 doigts



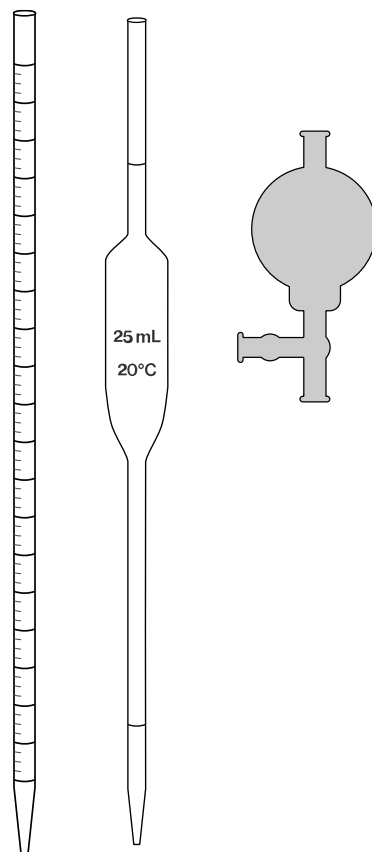
Pilulier



Fiole jaugée



Pipette Pasteur en verre (avec une poire) et pipette Pasteur en plastique



Pipette graduée, pipette jaugée et propipette



Cristallisateur



Bloc chauffant pour ballon qui s'adapte sur une plaque chauffante.



Clips



Verre à pied



Spatule



Support éleveur « BOY »

# Les techniques expérimentales

Les techniques sont présentées sous forme de fiches qui démarrent par une présentation de l'utilité et du principe de la technique puis sont structurées selon le découpage suivant :



## **GESTES EXPERIMENTAUX**

Cette partie décompose la technique en étapes à suivre.



## **CONSEILS ET ASTUCES**

Cette partie donne un ensemble de remarques pour améliorer les gestes ou de détails auxquels il faut faire attention.



## **LES ERREURS CLASSIQUES**

Cette partie décrit les erreurs les plus courantes lors de la mise en œuvre de la technique. Il va de soi, qu'il est nécessaire de consulter cette rubrique afin de ne pas les reproduire !



## **COMMENT CA MARCHE ?**

Cette partie est présente lorsqu'un complément théorique est nécessaire. Vous y trouverez également des renvois vers les chapitres du cours qui traitent de la théorie en question.



## **NOTES**

Cette partie est vide et vous permet de prendre des notes au fur et à mesure de votre acquisition de la technique, en fonction des détails qu'il vous semble important de corriger dans votre méthode, ou des compléments que l'on vous fait à l'oral.

## **Fiche 1.**    *La sécurité de base dans un laboratoire*

Dans un laboratoire il convient de respecter un ensemble de règles de base.



### **Les items OBLIGATOIRES**

- ! *Le port d'une blouse en coton.*
- ! *Le port de lunettes de protection ou de sur-lunettes de protection.*
- ! *Les cheveux longs attachés.*
- ! *Un pantalon couvrant les jambes.*
- ! *Des chaussures fermées.*
- ! *Une paillasse dégagée et ne présentant pas de risques de renversement.*
- ! *Le respect des mesures de sécurité à adopter pour les produits dangereux.*



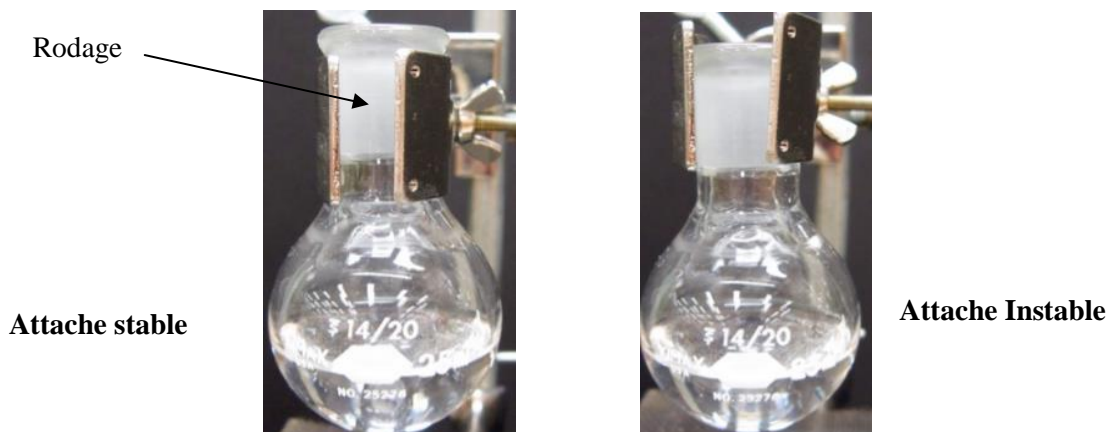
### **Les items INTERDITS**

- ! *Le port de lentilles de contact.*
- ! *Le port de collants synthétiques.*
- ! *Manger ou boire dans le laboratoire.*
- ! *Courir dans le laboratoire.*

## Fiche 2. *L'installation des montages en sécurité*

**!** Tout montage doit être sécurisé par l'utilisation de pinces ou de clips.

Les éléments de verrerie qui présentent un rodage (verre renforcé et dépoli qui permet d'emboîter de manière étanche deux éléments) peuvent être attachés par une pince deux doigts.



Les autres éléments peuvent être fixés par des pinces 3 ou 4 doigts. Ces pinces serrent moins fort que les pinces deux doigts et peuvent donc être utilisées pour les verres non renforcés.



Les connexions entre éléments sont réalisées par emboîtements des rodages et peuvent être stabilisés par l'utilisation de clips en plastique (la couleur du clip indique la taille du rodage sur lequel l'utiliser).



Les ampoules à décanter et les entonnoirs peuvent être fixés par des anneaux métalliques.



**Valet**

Les ballons sont stabilisés sur la paillasse à l'aide d'un valet en liège ou en plastique.



**NOTES**



### Fiche 3. La pesée

Pour peser un produit commercial que l'on va utiliser par la suite, on réalise le prélèvement **directement dans le flacon**. Il vous appartient de vérifier que la spatule ou la pipette que vous utilisez pour le prélèvement est **propre** afin de ne pas souiller le pot pour les autres.

*Remarque : avec des élèves on donne souvent comme consigne de transvaser une quantité suffisante dans un premier récipient puis de procéder au prélèvement, mais cela mène à d'importantes pertes de matière.*

Vous disposez de deux types de balance dans les laboratoires :



Balance grossière



Balance de précision

Les balances grossières permettent généralement de peser de grandes masses (plusieurs centaines de grammes) mais sont moins précises (la précision est toujours indiquée sur la balance ou sur le mode d'emploi, généralement 0,1 g ou 0,01 g). Les balances de précision sont réservées à des masses plus faibles mais sont plus précises (généralement 0,001 g).

### Peser des solides

- Si le récipient qui doit contenir le solide n'est pas trop lourd, on peut l'utiliser comme contenant de pesée.
- S'il est trop lourd ou n'est pas déplaçable jusqu'à la balance, il faut utiliser une capsule, un sabot ou encore un papier de pesée. Il faudra alors transférer le produit dans le contenant désiré tout en limitant la perte de matière



Sabot de pesée



Capsules ou coupelles de pesée



## GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Placer le contenant de la pesée sur la balance et tarer.
- 2 Peser le solide en faisant des allers-retours entre le pot et la balance avec la spatule en veillant à ne pas en mettre partout sur le plateau de la balance.
- 3 Récupérer le solide en évitant la perte de matière. Rincer la coupelle avec le solvant puis verser le tout dans le récipient de la réaction lorsque cela est possible.
- 4 Nettoyer la balance à l'aide d'un pinceau ou d'un sopalin si besoin.

## Peser des liquides

Pour peser des liquides il faut, tant que possible, utiliser le contenant de la réaction pour la pesée car le transfert du liquide peut engendrer des pertes importantes. Si ce n'est vraiment pas possible, on peut procéder comme pour les solides et il faudra bien rincer la coupelle de pesée avec le solvant.



## GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Placer le contenant de la pesée sur la balance et tarer.
- 2 Peser le liquide en l'ajoutant goutte à goutte avec une pipette Pasteur et en veillant à ne pas en mettre partout sur le plateau de la balance.
- 3 Récupérer le liquide en évitant la perte de matière. Rincer la coupelle à plusieurs reprises avec le solvant de la réaction et verser le tout dans le récipient de la réaction.
- 4 Nettoyer la balance à l'aide d'un pinceau ou d'un sopalin si besoin.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Si vous avez tendance à trembler et à en mettre partout, il est préférable de placer un sopalin sur la paillasse à côté de la balance et de sortir le récipient de la balance afin de réaliser les ajouts au-dessus du sopalin. Il suffit de replacer le récipient sur la balance pour vérifier la masse de produit ajouté et ajuster en retirant ou en rajoutant du solide hors de la balance. C'est également une méthode bien pratique à faire avec vos futurs élèves pour éviter de nettoyer la balance trop souvent !
- Les capsules de pesée sont souples pour pouvoir être enroulées et devenir des entonnoirs ce qui simplifie l'introduction dans les récipients.



## LES ERREURS CLASSIQUES

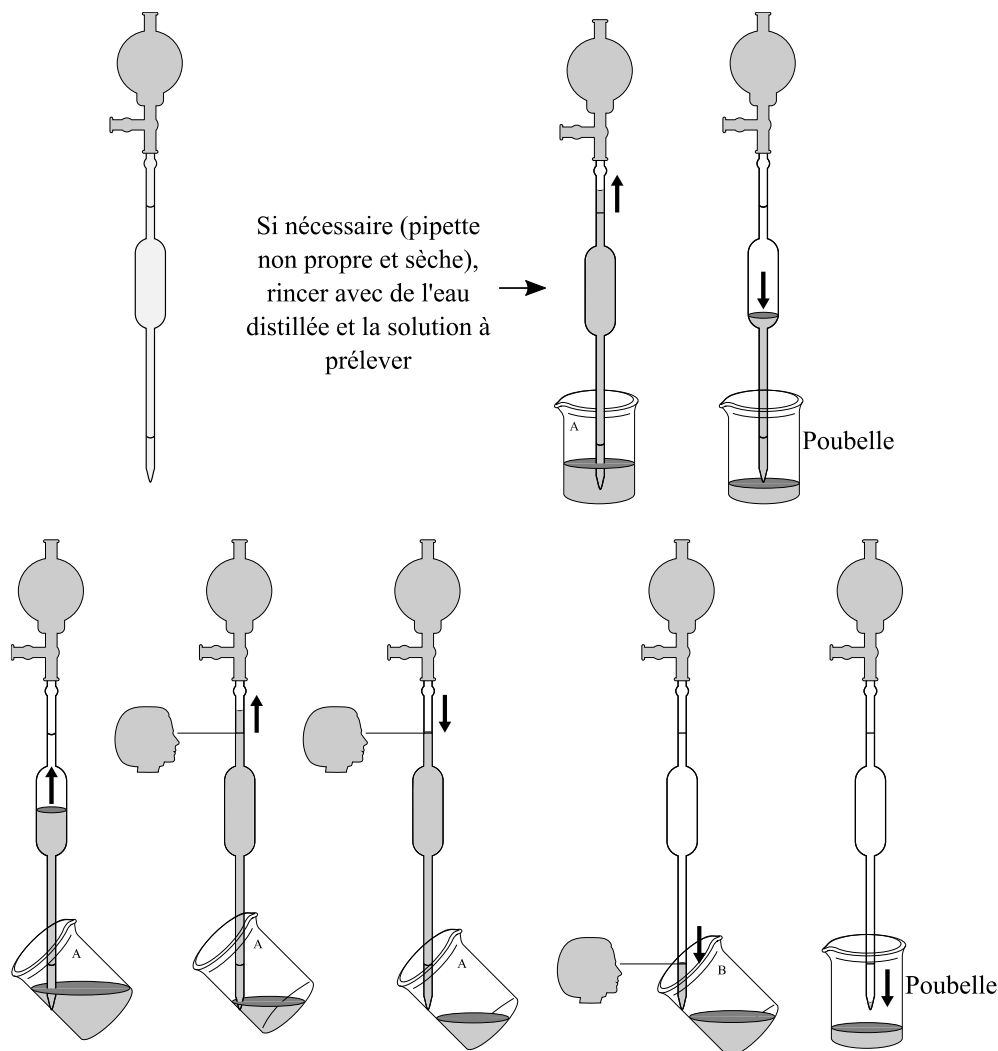
- ! *L'utilisation d'un récipient beaucoup trop lourd comme un cristalliseur ou un mortier, ce qui implique de grosses incertitudes de pesées sur la tare.*
- ! *La balance recouverte de produits à cause des mains qui tremblent.*



## NOTES

## Fiche 4. *Le pipetage*

Le pipetage dépend du type de pipette que l'on utilise : pipette graduée, pipette jaugée un trait ou deux traits. La méthode suivante décrit l'utilisation d'une pipette jaugée deux traits mais peut être adaptée aux autres types de pipettes.



### GESTES EXPERIMENTAUX

#### Rinçage

- 1 Si la pipette n'est pas propre et sèche il faut la rincer avec de l'eau distillée et avec la solution que l'on veut prélever. Pour cela, prélever la solution puis la jeter dans un bécher poubelle.

#### Prélèvement

- 2 Placer la pipette dans la solution à prélever et aspirer la solution jusqu'à dépasser le trait de jauge supérieur.
- 3 Sortir la pipette de la solution, la placer au contact du verre à 45° au-dessus du liquide, en gardant la pipette verticale.
- 4 Monter les bras jusqu'à avoir les yeux au niveau du trait de jauge.

- 5 Verser de la solution jusqu'à ce que le bas du ménisque de la solution soit au niveau du trait de jauge.
- 6 Transférer la pipette dans le récipient où l'on veut introduire la solution. Placer la pipette au contact du verre à 45° en gardant la pipette verticale.
- 7 Verser le liquide en maintenant cette position (la pipette hors de la solution) et en montant les bras pour que les yeux soient maintenant au niveau du trait de jauge inférieur. Arrêter lorsque le bas du ménisque est au niveau du trait de jauge.
- 8 Vider la fin de la pipette dans un récipient poubelle.
- 9 Retirer la propipette, et la REGONFLER. Ranger la pipette sale dans un verre à pied ou sur un support dédié.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Pour les pipettes jaugées à un seul trait il faut vider la pipette jusqu'au bout dans le récipient d'accueil. **ATTENTION** : il reste toujours une goutte au fond de la pipette, et il ne faut pas chercher à la récupérer car son volume rentre en compte dans la calibration des pipettes.
- Pour les pipettes graduées, il faut mettre les yeux au niveau des graduations de début et de fin de prélèvement.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Les yeux qui ne sont pas au niveau du trait de jauge **donc un volume faussé.***
- ! *La tête qui descend au lieu de monter les bras...cf première erreur !*
- ! *La pipette qui n'est pas maintenue verticale, **donc un volume faussé.***
- ! *Pas de contact verre-verre lors du versement, **donc un volume faussé.***
- ! *Faire monter le liquide trop haut et en mettre dans la propipette. Il faut alors laver et sécher la propipette. Il faudra en utiliser une autre en attendant.*
- ! *Avoir une propipette qui fuit et perdre des gouttes lors du transfert de bécher, **donc un volume faussé.***
- ! *Laisser la propipette en dépression sur la pipette, **elle s'abîme et finit par fuir !***
- ! *Poser les pipettes sur la paillasse où elles peuvent rouler et tomber.*



## NOTES

## Fiche 5. Remplissage et lecture d'une burette

La burette permet de délivrer des quantités connues d'une solution. Elle est utilisée pour les titrages. Certaines burettes disposent d'une **bande photophore** bleue ou blanche à l'arrière pour aider à une meilleure lecture.



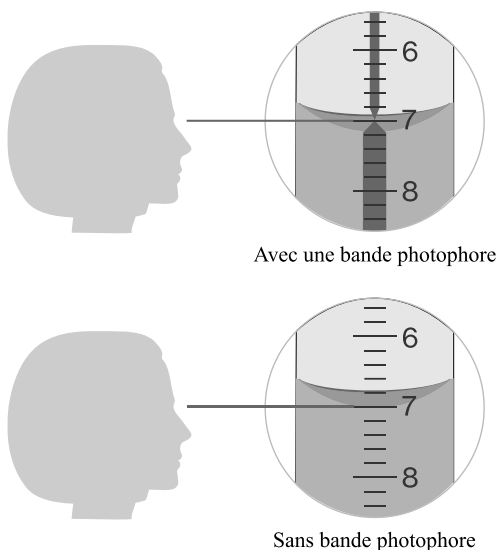
### GESTES EXPERIMENTAUX

#### Méthode du remplissage et de l'ajustement au 0

- 1 Rincer la burette avec la solution à utiliser. Jeter la solution de lavage dans un bécher poubelle.
- 2 Ajouter suffisamment la solution pour dépasser le niveau du 0.
- 3 S'il y a une bulle dans la partie sous le robinet, ouvrir le robinet pour la chasser.
- 4 Si l'opération précédente a fait descendre le niveau du solvant au-dessous du 0, rajouter du solvant pour le dépasser de nouveau.
- 5 Ouvrir le robinet pour faire couler la solution jusqu'à ce que le bas du ménisque (ou la pointe de la bande photophore) soit ajusté sur le trait de mesure du 0.

#### La lecture du volume

La lecture du volume se fait toujours en ayant les yeux au niveau du trait de lecture. Sans bande photophore, la lecture se fait au niveau du bas du ménisque. Avec une bande photophore, il faut repérer la pointe que forme l'interface au niveau de la bande.



### CONSEILS ET ASTUCES

- Le même réglage peut être fait avec n'importe quel volume si l'on ne veut pas remplir la totalité de la burette. L'origine des volumes est juste translatée et il faudra faire une différence pour connaître le volume versé par la suite.
- Pour les liquides foncés comme une solution concentrée de  $\text{KMnO}_4$ , il n'est plus possible d'utiliser le ménisque ou la bande photophore puisqu'on ne les voit pas. Il faut alors prendre comme repère le haut du liquide (en mettant toujours les yeux à niveau pour observer).



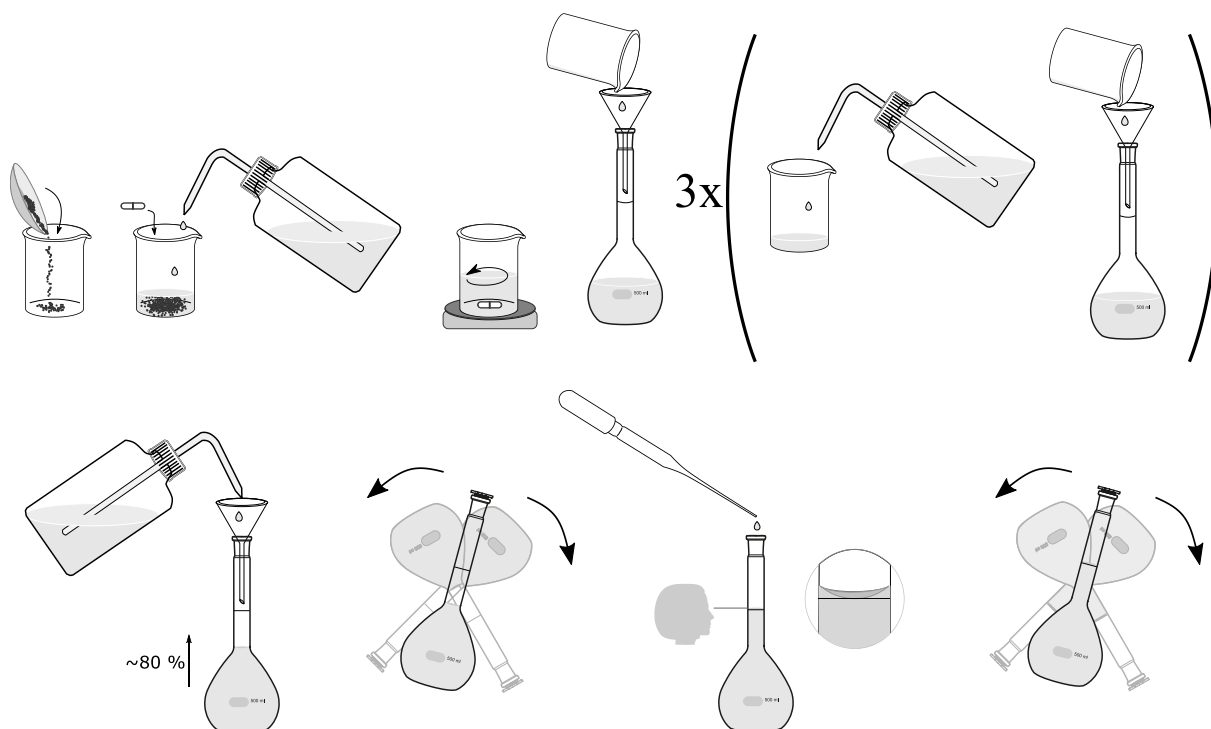
## NOTES



## Fiche 6. Préparation d'une solution de concentration connue.

Pour préparer une solution de concentration connue à partir d'un solide respectivement d'un liquide, il faut utiliser une fiole jaugée dans laquelle on introduit une masse connue respectivement un volume connu du composé que l'on veut mettre en solution. La fiole jaugée est une verrerie de précision qui permet de maîtriser précisément le volume de solvant qui est ajouté.

### Préparation d'une solution à partir d'un solide

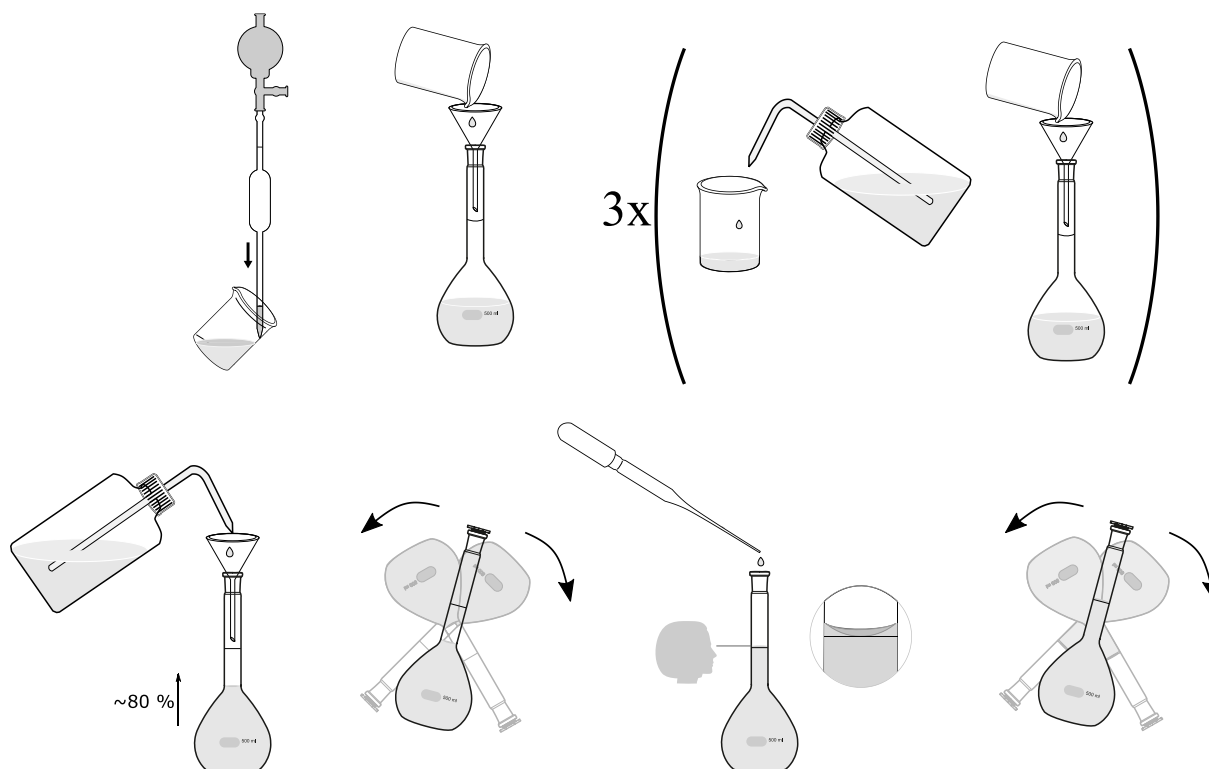


### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Peser la masse exacte du solide à introduire à l'aide d'une balance de précision.
- 2 Verser le contenu de la coupelle dans un bécher. Rincer la coupelle à l'aide d'une pissette d'eau distillée (ou du solvant de la solution préparée).
- 3 Ajouter un volume de solvant d'environ 50% du volume total de la solution à préparer.
- 4 Agiter avec un agitateur magnétique jusqu'à observer une dissolution complète du solide. Ajouter du solvant si nécessaire.
- 5 Verser la solution obtenue dans la fiole jaugée à l'aide d'un entonnoir à liquide.
- 6 Rincer le bécher ayant servi à la dissolution et l'entonnoir à l'aide de la pissette. Recommencer l'opération.
- 7 Remplir la fiole jusqu'à environ 80 % de son volume final avec la pissette.
- 8 Boucher la fiole jaugée en maintenant bien le bouchon avec le pouce. Homogénéiser la solution en retournant la fiole plusieurs fois.

- 9 Ajuster le volume jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pipette Pasteur. Bien placer ses yeux au niveau du trait de jauge pour placer le bas du ménisque au contact du trait de jauge.
- 10 Agiter de nouveau la fiole en la retournant plusieurs fois.

## Préparation d'une solution à partir d'un liquide



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Prélever le volume exact de liquide à introduire à l'aide d'une pipette de précision.
- 2 Verser le contenu de la pipette dans un bécher.
- 3 Ajouter un volume de solvant d'environ 50% du volume total de la solution à préparer.
- 5 Verser la solution obtenue dans la fiole jaugée à l'aide d'un entonnoir à liquide.
- 6 Rincer le bécher ayant servi à la dissolution et l'entonnoir à l'aide de la pissette. Recommencer l'opération.
- 7 Remplir la fiole jusqu'à environ 80 % de son volume final avec la pissette.
- 8 Boucher la fiole jaugée en maintenant bien le bouchon avec le pouce. Homogénéiser la solution en retournant la fiole plusieurs fois.
- 9 Ajuster le volume jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pipette Pasteur. Bien placer ses yeux au niveau du trait de jauge pour placer le bas du ménisque au contact du trait de jauge.
- 10 Agiter de nouveau la fiole en la retournant plusieurs fois.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Dans beaucoup de descriptions de cette technique on trouve l'introduction d'un solide directement dans la fiole, cependant cela suppose d'être sûr que le solide est parfaitement soluble dans la quantité de solvant correspondant à la fiole. Si ce n'est pas le cas, le solide est très compliqué à retirer de la fiole. Voilà pourquoi, dans la version académique, il faut s'assurer d'une solubilisation totale avant de transvaser dans la fiole.
- Il est important de rincer à la fois la coupelle de pesée et le bécher de transvasement pour limiter au maximum l'incertitude sur la quantité de matière introduite au total dans la fiole.
- Il est possible de verser avec une pipette directement dans la fiole jaugée, cependant il est compliqué de maintenir un bon contact à 45 ° avec la pipette. Il est donc plus fiable de passer par un bécher intermédiaire si celui-ci est bien rincé par la suite.
- La première homogénéisation se fait lorsque le volume est inférieur au volume maximal car lors du mélange de deux solutions il peut y avoir une dilatation des volumes ce qui serait problématique si l'on avait déjà atteint le niveau du trait de jauge. Lors du dernier ajustement, la modification de concentration n'est pas très grande et la modification de volume est négligeable.
- L'ajustement du volume se fait à la pipette Pasteur, goutte à goutte, et non avec une pissette avec laquelle on risque de dépasser le trait de jauge.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Tenter d'atteindre le trait de jauge avec une pissette... et le dépasser. Il faut alors tout recommencer, il est bien sûr **IMPOSSIBLE** de retirer du solvant pour redescendre au trait de jauge ; on fausserait la quantité de matière.*
- ! *Ne pas avoir les yeux au niveau du trait de jauge lors de l'ajustement. Le volume est donc faussé.*
- ! *Poser un genou à terre pour avoir les yeux au niveau du trait de jauge. Il est **INTERDIT** de poser un genou à terre dans un laboratoire. Il peut, en effet, y avoir des traces (ou de larges quantités) de produits corrosifs et toxiques sur le sol.*



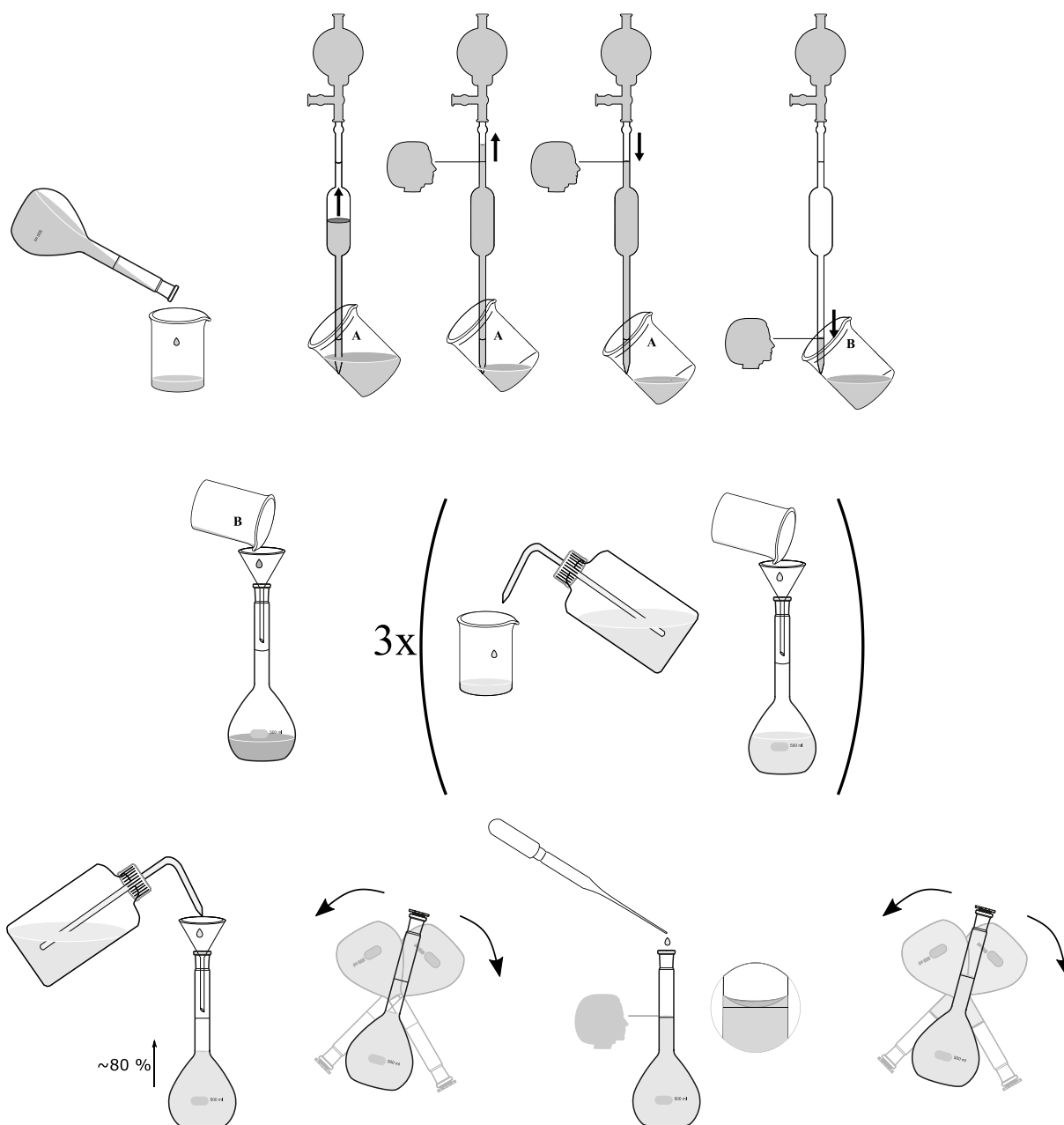
## NOTES



## NOTES

## Fiche 7. Réaliser une dilution

Lorsque l'on veut préparer une solution de faible concentration, il arrive souvent qu'il ne soit pas possible d'utiliser directement une des deux méthodes présentées dans la fiche précédente. En effet, la quantité de matière de produit à introduire dans la fiole jaugée peut être trop faible pour pouvoir être mesurée avec précision. Il est alors nécessaire de préparer une solution concentrée dans une première fiole et de la diluer. La solution initiale concentrée est appelée **solution mère** alors que la solution diluée qui est formée est appelée **solution fille**.





## GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Verser une partie de la solution mère dans un bécher A.
- 2 Prélever le volume désiré en utilisant une pipette jaugée.
- 3 Verser le volume prélevé dans un bécher B.
- 5 Transvaser le contenu du bécher B dans une nouvelle fiole jaugée à l'aide d'un entonnoir à liquide.
- 6 Rincer le bécher B et l'entonnoir à l'aide de la pissette. Recommencer l'opération.
- 7 Remplir la fiole jusqu'à environ 80 % de son volume final avec la pissette.
- 8 Boucher la fiole jaugée en maintenant bien le bouchon avec le pouce. Homogénéiser la solution en retournant la fiole plusieurs fois.
- 9 Ajuster le volume jusqu'au trait de jauge à l'aide d'une pipette Pasteur. Bien placer ses yeux au niveau du trait de jauge pour placer le bas du ménisque au contact du trait de jauge.
- 10 Agiter de nouveau la fiole en la retournant plusieurs fois.



## LES ERREURS CLASSIQUES

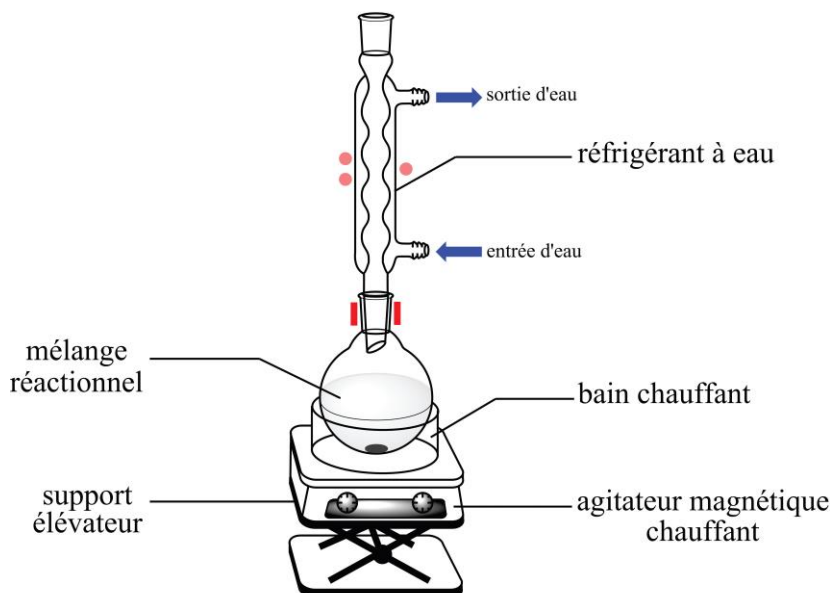
- ! *Prélever directement la solution fille dans la fiole jaugée à l'aide de la pipette. Le contact à 45 ° n'étant pas réalisable, il faut passer par un bécher intermédiaire.*



## NOTES

## Fiche 8. Réaliser un montage à reflux

Le montage à reflux permet de chauffer un milieu réactionnel sans perte de matière. La température maximale est celle du point d'ébullition du solvant. Les vapeurs de solvants se recondensent dans le réfrigérant et refluent dans le ballon.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 **La première chose à fixer est le ballon.** Utiliser une pince deux doigts autour du rodage.
- 2 Bien vérifier la présence d'une olive magnétique dans le ballon (ou encore de la pierre ponce) pour réguler l'ébullition du mélange.
- 3 Adapter le réfrigérant en emboîtant les rodages. Utiliser de la graisse de rodage avec parcimonie. *Si les rodages ne correspondent pas, il faut utiliser un raccord de réduction ou d'agrandissement.*
- 4 Placer une pince trois doigts au milieu du réfrigérant. **Ne pas serrer cette pince !** Elle permet juste d'éviter que le réfrigérant tombe si l'ensemble du montage bascule.
- 5 Adapter les tuyaux sur l'entrée et la sortie d'eau. Placer l'extrémité du tuyau d'entrée sur le robinet et la sortie dans l'évier.
- 6 Allumer l'eau et régler le débit jusqu'à avoir un **filet d'eau**.
- 7 Allumer le chauffage, le reflux est atteint dès que l'on voit clairement des vapeurs monter dans le réfrigérant et refluer dans le ballon.



### CONSEILS ET ASTUCES

Quand un protocole indique de chauffer à reflux pendant 30 min, il faut attendre d'être effectivement au reflux pour commencer à compter le temps de chauffage.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Une pince trois doigts trop serrée qui met une contrainte sur le réfrigérant et empêche d'avoir une bonne étanchéité avec le ballon. Toute la vapeur s'échappe !*
- ! *L'eau qui n'est pas allumée dans le réfrigérant, idem, toute la vapeur s'échappe !*
- ! *La pince 2 doigts absente et tout le montage qui tient en posant le ballon sur la plaque chauffante.*
- ! *Une pince 2 doigts utilisée pour tenir fermement le tube du réfrigérant. Le verre du réfrigérant n'est pas renforcé comme celui d'un rodage et ne doit pas être serré avec une pince, il pourrait casser.*
- ! *Boucher le haut du réfrigérant avec un bouchon. Il est très dangereux de fermer un montage qui est chauffé, l'air se dilate et la surpression risque de faire sauter le bouchon au mieux, sinon de faire pire !*

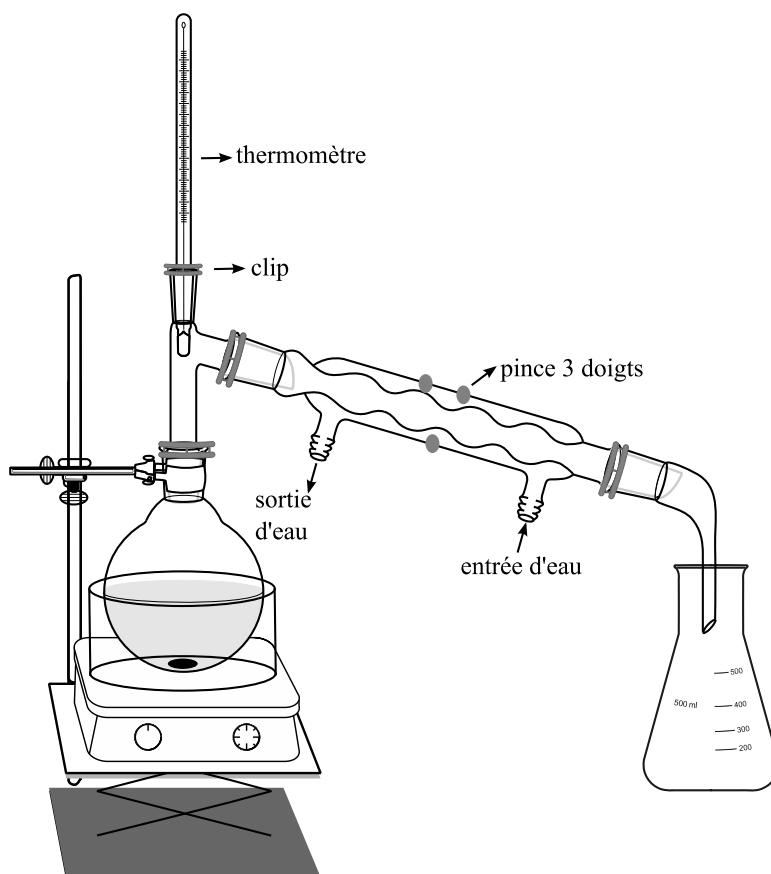


## NOTES



## Fiche 9. *L'hydrodistillation*

L'hydrodistillation est une technique d'extraction de composés organiques (non miscibles avec l'eau) d'un milieu complexe comme des écorces, des pétales, du bois. Le ballon est surmonté d'une simple allonge pour le relier au réfrigérant. Le distillat obtenu est un mélange de la phase organique extraite et de la phase aqueuse.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Construire le montage, placer le composé à extraire (par exemple les écorces d'orange) avec un excès d'eau dans le ballon.
- 2 Chauffer le ballon de manière à voir des vapeurs monter dans l'allonge.
- 3 Si du liquide commence à distiller alors que la température indiquée par le thermomètre n'est pas stable, le récolter dans un récipient poubelle. Il s'agit d'impuretés volatiles.
- 4 Lorsque la température du thermomètre atteint un plateau (la température de l'hétéroazéotrope) commencer à récolter. Arrêter la récolte (et repasser au récipient poubelle) dès que la température recommence à varier.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Il est souvent nécessaire de calorifuger le montage, de la sortie du ballon à l'entrée du réfrigérant. Cela permet d'optimiser le chauffage et de considérablement augmenter la vitesse de distillation. Il suffit pour cela de placer quelques bouts de cotons que l'on entoure d'une feuille d'aluminium.
- L'eau doit être mise en large excès dans le ballon, cela permet de chauffer fort sans risquer d'être à sec dans le ballon.
- Il est possible de récupérer le composé d'intérêt du mélange obtenu en réalisant une simple décantation.



## COMMENT CA MARCHE ?

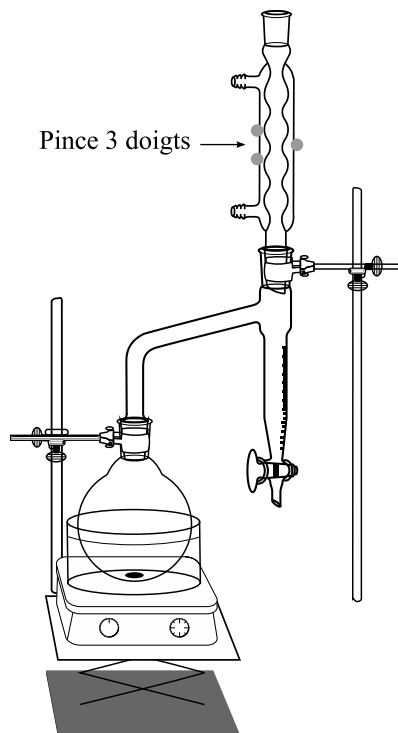
- ? L'eau et le composé à extraire étant non-miscibles, le diagramme binaire entre les deux présente un hétéroazéotrope. La vapeur issue du chauffage d'un tel mélange ne peut pas être enrichie et ne peut prendre que la composition du mélange hétéroazéotropique (voir le cours sur les binaires liquide-vapeur). Il n'est donc pas nécessaire de mettre une colonne de type Vigreux pour une hydrodistillation. Un simple raccord (le plus court possible pour éviter les pertes de chaleurs) est suffisant.



## NOTES

## Fiche 10. *Le Dean-Stark*

Le principe est le même que celui de l'hydrodistillation mais, cette fois-ci, l'eau est en défaut. Ce montage permet donc d'éliminer l'eau du milieu. On l'utilise notamment au cours de réactions chimiques créant de l'eau comme sous-produit pour déplacer l'équilibre (estérification, acétalisation...).



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Introduire les réactifs de la réaction avec le solvant choisi dans le ballon.
- 2 Placer le Dean Stark et le remplir de solvant jusqu'à ce que celui-ci coule vers le ballon.
- 3 Adapter le réfrigérant et chauffer jusqu'à voir la formation de gouttes d'eau qui tombent dans la burette.
- 4 Arrêter le chauffage lorsque la quantité d'eau formée n'évolue plus. La réaction est alors terminée.



### CONSEILS ET ASTUCES

- Il faut bien calorifuger le montage (surtout sur le tube du Dean Stark) et ne pas hésiter à chauffer fort, sinon c'est très long.
- La longueur du tube du Dean Stark n'a aucune influence sur le fonctionnement du montage. Il est donc préférable de prendre le plus petit dispositif possible pour éviter les pertes thermiques.
- Il faut faire attention à ce que les pinces qui accrochent le Dean Stark et le réfrigérant ne créent pas une contrainte trop forte qui pourrait créer un manque d'étanchéité au niveau du ballon.



## COMMENT CA MARCHE ?

- ! Pour ce montage, on utilise un solvant non miscible à l'eau et **moins dense que l'eau** (toluène, cyclohexane...) qu'on place à reflux. L'eau qui se forme au cours de la réaction n'est pas miscible au solvant de la réaction, on se place donc dans le cas d'un diagramme binaire présentant un hétéroazéotrope. (Voir le cours sur les binaires). Les vapeurs qui se forment lors du chauffage d'un tel mélange sont à la composition de l'hétéroazéotrope et contiennent de l'eau. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et coulent dans la burette située à droite sur le schéma. L'eau étant plus dense, elle reste au fond et peut être éliminée par le robinet tandis que le solvant organique est au-dessus et re-coule dans le milieu réactionnel, évitant de vider le ballon de tout son solvant. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, le contenu du ballon s'appauvrit en eau jusqu'à ne plus en avoir lorsque la réaction de production d'eau s'arrête.

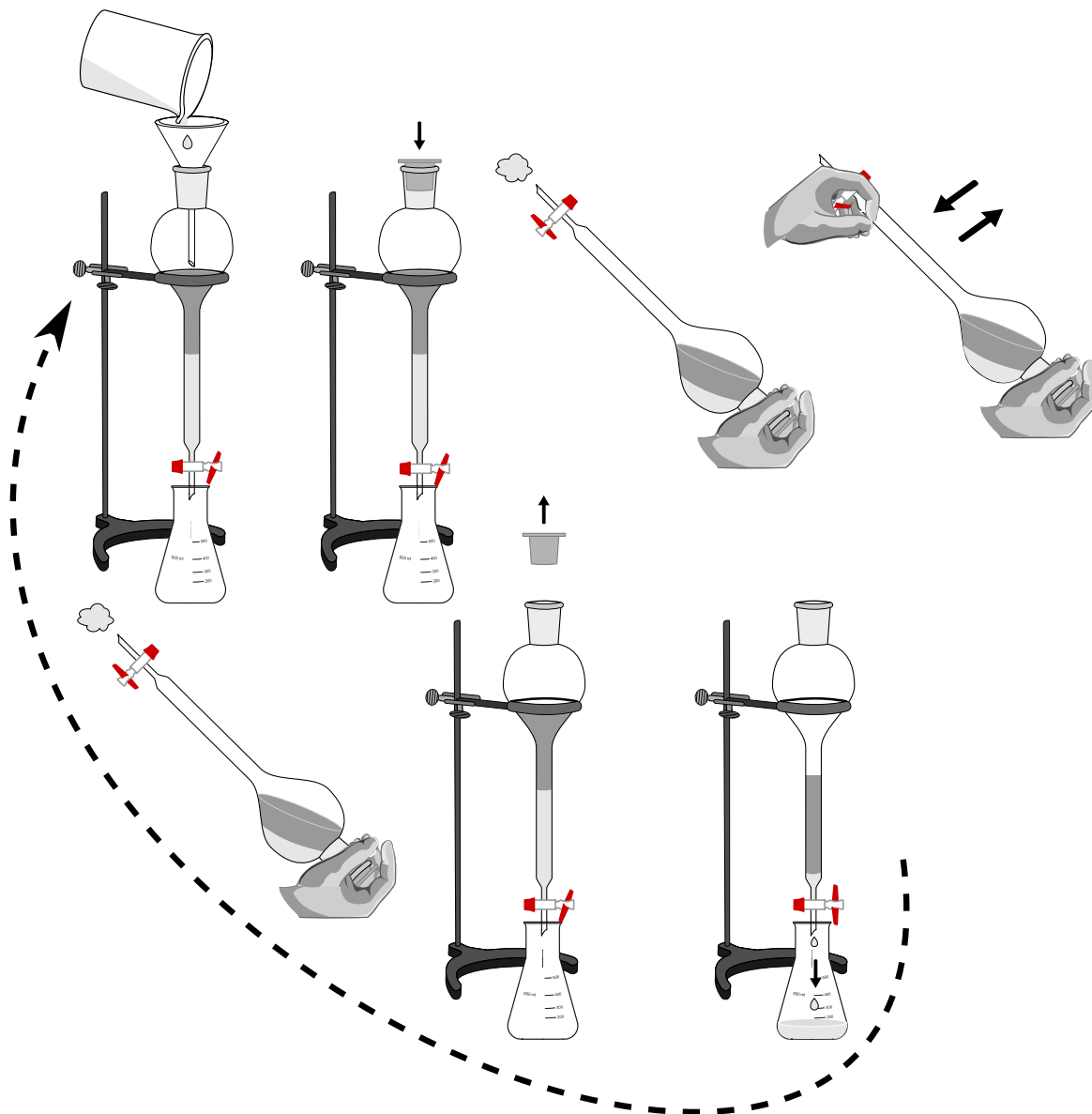


## NOTES

## Fiche 11. *L'ampoule à décanter (extraction ou lavage)*

L'ampoule à décanter est généralement utilisée dans les phases de traitement du brut réactionnel, soit pour extraire un composé d'intérêt d'une phase pour le récupérer dans l'autre (**extraction**) soit pour retirer des impuretés de la phase d'intérêt (**lavage**).

Dans les deux cas, les gestes sont les mêmes.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Introduire le mélange des deux phases dans l'ampoule à décanter **en utilisant un entonnoir à liquide** pour ne pas salir le rodage. **Toujours placer un récipient sous l'ampoule**, il est très courant d'avoir une fuite du robinet.
- 2 Boucher l'ampoule avec un bouchon en plastique ou en verre qui correspond au bon rodage.

- 3 En maintenant fermement le bouchon, retourner l'ampoule et ouvrir le robinet **en orientant l'ampoule vers le fond de la paillasse**, afin d'évacuer la surpression (dégazer). Refermer le robinet.
- 4 En maintenant fermement l'ampoule (une main au niveau du bouchon et une main au niveau du robinet) agiter fortement l'ampoule quelques seconde pour bien mettre les deux phases en contact.
- 5 Arrêter l'agitation et dégazer vers le fond de la paillasse.
- 6 Recommencer les deux étapes précédentes (3 agitations/dégazage minimum).
- 7 Replacer l'ampoule verticale sur son support et **RETIRER LE BOUCHON** pour éviter qu'il soit expulsé par une éventuelle surpression et tombe sur la paillasse.
- 8 Laisser le mélange décanter quelques instants et faire couler la phase de lavage ou d'extraction.
- 9 Introduire un nouveau volume de solvant de lavage ou d'extraction et recommencer l'ensemble des opérations.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Ne **JAMAIS** mettre de solide dans l'ampoule à décanter. Toujours se débrouiller pour bien solubiliser un éventuel solide avant de le mettre dans l'ampoule.
- Ne **JAMAIS** mettre une solution avec un dégagement gazeux dans l'ampoule. S'il y a un dégagement, il faut attendre qu'il se termine dans un récipient ouvert avant de tout transférer dans l'ampoule. C'est souvent le cas avec les solutions d'hydrogénocarbonate qui peuvent former du  $\text{CO}_2$  gazeux en s'acidifiant !!!
- Si vous avez une émulsion qui se forme, le premier réflexe doit être d'essayer de la casser en amenant un peu d'énergie mécanique. Pour cela, vous pouvez faire tourner l'ampoule entre vos mains ou alors venir agiter l'interface avec une baguette en verre.
- Si l'émulsion est plus tenace et que la phase aqueuse est la phase la plus dense (donc pas avec du dichlorométhane comme solvant organique) vous pouvez rajouter un peu de solution de NaCl saturée dans la phase aqueuse. Cela a pour effet d'augmenter la force ionique et de réduire l'affinité de la phase organique pour une telle phase aqueuse, ce qui provoque la démixtion.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Ne pas utiliser d'entonnoir pour verser dans l'ampoule, le rodage est alors mouillé et n'est plus étanche. Le liquide coule sur les mains quand on retourne l'ampoule.*
- ! *Ne pas ouvrir pour évacuer la surpression au premier retournement de l'ampoule. C'est le bouchon qui est expulsé et le liquide coule sur les mains.*
- ! *Ne pas ouvrir pour dégazer vers le fond de la paillasse et projeter des gouttes partout.*
- ! *Ne pas fermer le robinet de l'ampoule avant de verser dedans...*
- ! *Mettre du solide dans l'ampoule. Il est alors très compliqué de le faire ressortir.*
- ! *Ne pas mettre d'erlenmeyer sous l'ampoule, et avoir un robinet qui fuit.*



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? Lors du mélange des deux phases, un soluté A peut se répartir entre les deux selon un équilibre de partage.

$$A_{phase\ 1} = A_{phase\ 2}$$

Cet équilibre est régi par une constante de partage K.

On peut montrer que, pour une constante donnée, une extraction est plus efficace en répétant l'extraction n fois avec un faible volume de solvant qu'en ne faisant qu'une seule extraction avec un volume n fois plus grand. C'est la raison pour laquelle on répète souvent les étapes d'extraction ou de lavage 2 ou 3 fois.

- ? Lors du mélange des deux phases, il y a formation d'une surpression et il faut impérativement dégazer rapidement. Cette surpression est due au fait que l'on utilise des solvants volatiles. Lors du mélange des deux solvants, il peut y avoir une chaleur de mélange qui suffit à faire s'évaporer une petite quantité de solvant, créant ainsi une surpression. L'énergie mécanique de l'agitation contribue également dans une moindre mesure à cette évaporation.



## NOTES

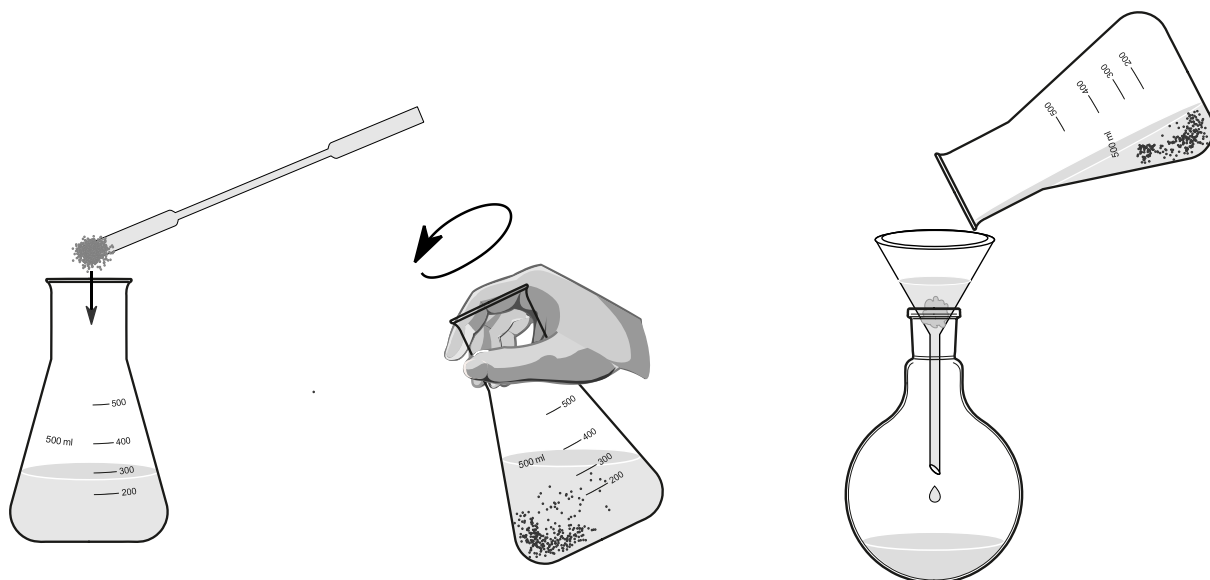


## NOTES



## Fiche 12. Séchage d'une phase organique et filtration

A la fin d'une extraction, la phase organique doit être séchée avant d'évaporer le solvant. Pour cela, on utilise un sel anhydre très hygroscopique comme le sulfate de magnésium  $\text{MgSO}_4$  ou le sulfate de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Une fois que le sel a capté toute l'eau, il ne reste plus qu'à filtrer le mélange pour obtenir une phase organique sèche.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Introduire une ou deux spatules de sulfate de magnésium (ou de sodium).
- 2 Agiter l'erlenmeyer dans un mouvement circulaire et de manière assez vigoureuse pour que l'ensemble de la solution entre en contact avec le solide.
- 3 Au bout d'une dizaine de secondes, stopper l'agitation et regarder si de fines particules de solide volent encore dans la solution lorsque l'on bouge l'erlenmeyer. Si tout le solide est aggloméré au fond, recommencer les deux étapes précédentes jusqu'à ce que des petits grains de solides ne soient pas agglomérés.
- 4 Adapter un entonnoir (dans lequel est placé un bout de coton dans le fond) sur un ballon préalablement taré.
- 5 Verser la solution dans l'entonnoir en gardant le maximum de solide dans l'erlenmeyer.
- 6 Rincer une ou deux fois l'erlenmeyer et le solide qu'il contient avec du solvant propre et le verser dans l'entonnoir.



### CONSEILS ET ASTUCES

- On peut utiliser un papier filtre plissé pour la filtration finale mais il y a souvent des pertes car le solvant reste dans le papier filtre.
- Il faut faire attention à ne pas trop tasser le coton en le plaçant dans l'entonnoir car sinon le liquide ne s'écoule pas à travers.

- Il faut mouiller le coton avec un peu de solvant propre avant de verser le mélange. Cela lui permet d'adhérer aux parois de l'entonnoir et évite qu'il ne se décolle lors du versement du mélange.
- L'utilisation d'un ballon préalablement taré permet de le peser directement une fois que le solvant est séché et évaporé, on peut alors calculer rapidement le rendement de la réaction.
- Bien souvent, la fin du séchage est repérable car le solvant organique qui était légèrement trouble devient limpide.



## LES ERREURS CLASSIQUES

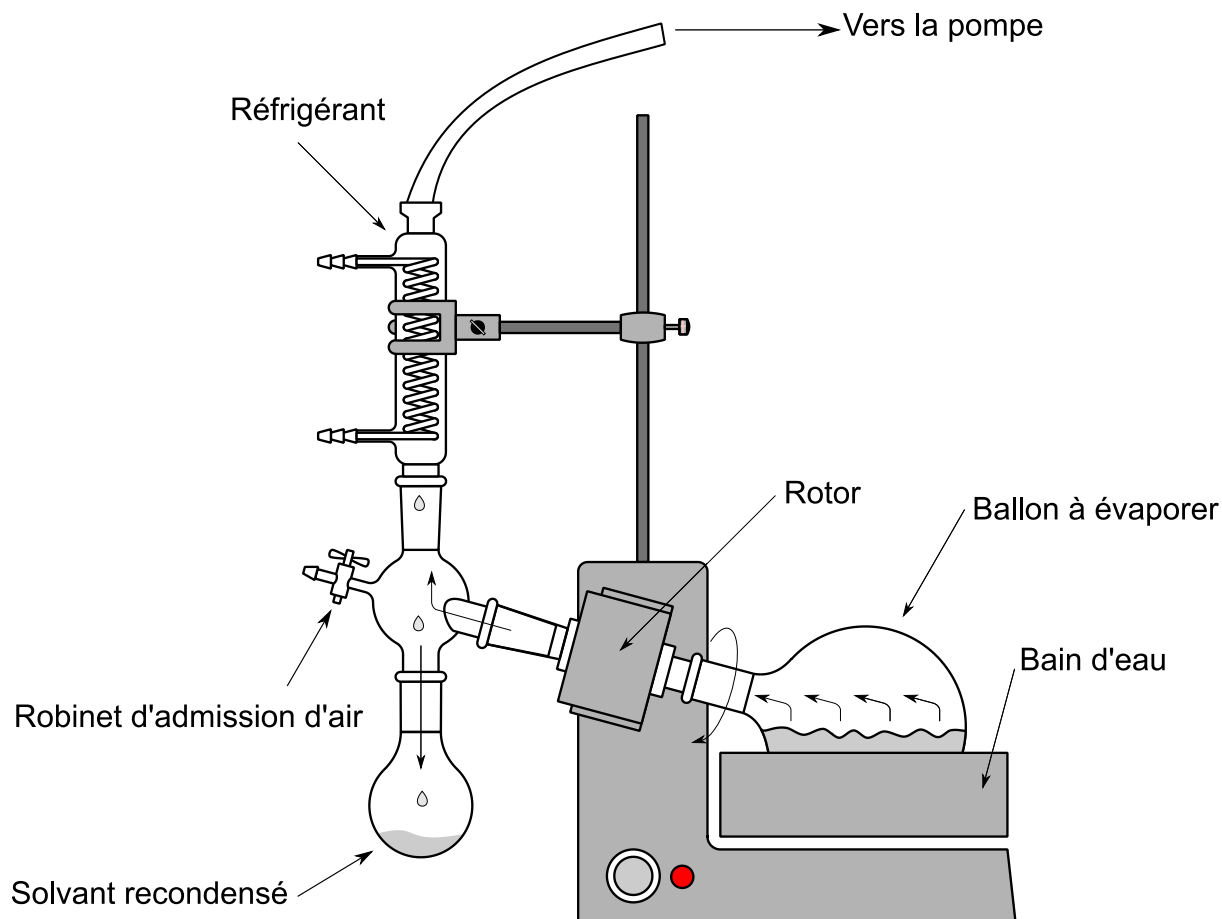
- ! *Utiliser un bécher pour faire le séchage, il est alors impossible de faire une bonne agitation à la main sans en renverser.*
- ! *Ne pas agiter assez fort et ne pas sécher l'ensemble de la solution*
- ! *Ajouter **BEAUCOUP TROP** de sulfate de magnésium (ou sodium), c'est du gâchis et on risque de perdre du produit dans le solide si on ne le rince pas suffisamment.*



## NOTES

### Fiche 13. *Évaporateur rotatif*

A la fin d'une réaction et des traitements, il est nécessaire de retirer le solvant de la réaction. Cela peut être fait en utilisant un évaporateur rotatif. Cet appareil fonctionne sur le principe d'une distillation simple, un système de pompe permet d'abaisser la pression pour obtenir des températures d'ébullition plus faible.



#### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Adapter le ballon sur le réfrigérant.
- 2 Allumer le bain d'eau (40°C sauf contre-indication) et lancer la rotation. La rotation ne doit pas être trop violente pour ne pas projeter de liquide en dehors du ballon.
- 3 S'assurer que tous les robinets sont fermés et allumer la pompe.
- 4 Régler la pompe de manière que des vapeurs de solvants montent dans le réfrigérant et se recondensent dans le ballon de récupération. Si les vapeurs commencent à se recondenser dans la pompe, faire rentrer de l'air pour faire remonter la pression.
- 5 Une fois que le solvant est totalement recondensé dans le ballon de récupération, arrêter la pompe, ouvrir le robinet d'air pour remonter à pression ambiante et vider le ballon de récupération dans la poubelle à solvant.
- 6 Re-installer le ballon de récupération et relancer la pompe au maximum.

- 7 Laisser la pression au minimum pendant au moins 5 min puis arrêter la pompe, admettre de l'air et retirer le ballon dont le solvant est totalement évaporé.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Pour les solvants trop volatils, il est possible d'éteindre le chauffage du bain d'eau mais il est important de faire fonctionner la rotation et de plonger le ballon dans le bain d'eau même si le chauffage n'est pas allumé.
- Pour l'éther diéthylique, il est souvent difficile de condenser les vapeurs dans le ballon de récupération, il faut pouvoir contrôler la pression de manière précise ce qui n'est pas facile avec les pompes disponibles dans les laboratoires d'enseignement.
- Les ballons d'évaporateur sont piriformes (forme de poire) et sont renforcés pour résister au vide.
- Si un ballon présente une étoile ou une zone fragilisée, il ne faut pas le placer sur le réfrigérant car il risquerait de céder et d'imploser avec le vide.
- Si le ballon de récupération commence à refroidir et à présenter une couche de givre, c'est que le solvant qu'il contient est en train de s'évaporer. Il faut alors arrêter la pompe pour vider le ballon de récupération avant de poursuivre l'évaporation.
- Pour éviter les projections dans la partie réfrigérant, il est possible d'utiliser une boule anti-retour.
- Lorsque le produit que l'on veut récupérer est volatil, il faut veiller à ne pas l'évaporer lui aussi. Il est alors contre-indiqué de mettre le vide au maximum au risque de le voir disparaître du ballon.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Oublier de fermer les robinets lors de la mise sous vide. La pression ne descend pas et on entend distinctement le bruit d'aspiration de l'air au niveau du robinet. Aucun problème, il suffit de fermer le robinet et la pression commence à descendre. Attention à ne pas trop ouvrir la pompe en essayant de compenser.*
- ! *Descendre trop bas en pression et évaporer tout le solvant dans la pompe. Les solvants corrosifs attaquent les joints de la pompe qui finit par avoir des fuites.*
- ! *Descendre trop bas en pression et provoquer des projections importantes de solvant et de produit dans la partie réfrigérant. Il faut alors nettoyer cette partie, tout remettre dans le ballon et recommencer.*
- ! *Oublier de mettre la rotation. Cela peut provoquer une ébullition violente qui ramène au problème précédent.*
- ! *Ne pas vider le ballon de récupération avant de mettre le vide au maximum. Le solvant contenu dans le ballon commence alors à s'évaporer dans la pompe et tout le soin pris précédemment pour ne pas envoyer les vapeurs dans la pompe n'a servi à rien.*



## COMMENT CA MARCHE ?

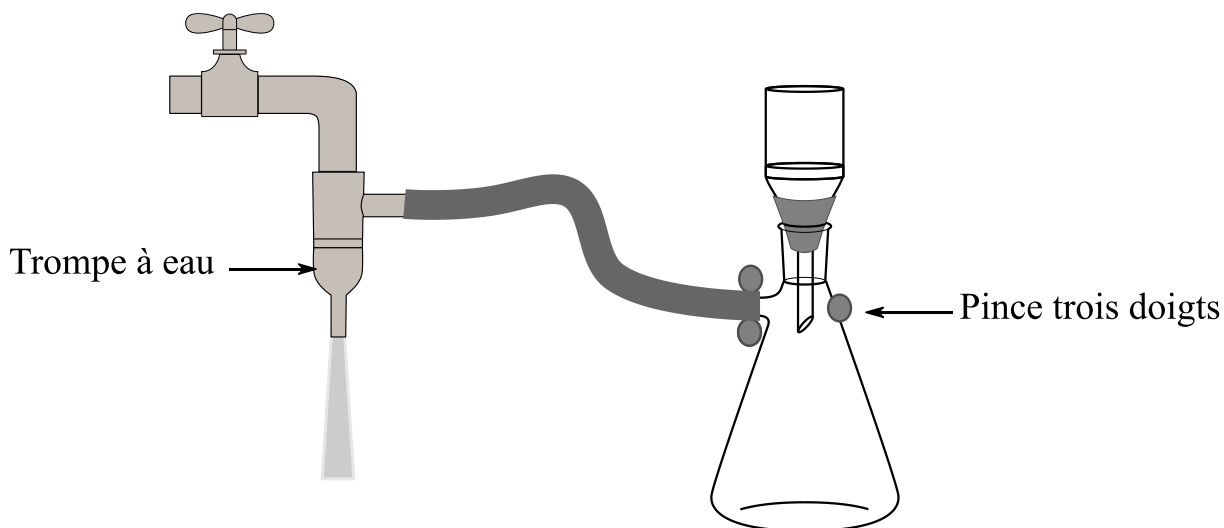
- ? Lors de la diminution de pression, le solvant commence à s'évaporer. Les vapeurs sont entraînées dans le réfrigérant et se condensent au contact du verre. Le solvant recondensé tombe dans le ballon de récupération où il peut être évacué.
- ? L'évaporation est un phénomène endothermique, le ballon qui contient le solvant qui s'évapore est donc amené à se refroidir fortement. Si l'on ne plonge pas le ballon dans le bain d'eau, on voit une couche de givre qui se forme sur le ballon. Ce refroidissement est problématique puisqu'il ralentit l'évaporation. Ainsi le bain d'eau permet à la fois de chauffer le ballon et de l'empêcher de se refroidir.



## NOTES

## Fiche 14. Filtration ou essorage

Une **filtration** permet de retirer un solide d'une phase liquide d'intérêt. Un **essorage** permet, à l'inverse, de retirer le liquide accompagnant un solide d'intérêt. Les deux opérations diffèrent juste par la phase que l'on souhaite récupérer. On réalise les deux opérations avec un système de filtre adapté sur une fiole à vide reliée à un système de vide (trompe à eau ou pompe).



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Attacher la fiole à vide à l'aide d'une pince trois doigts.
- 2 Adapter un cône de filtration et le filtre Büchner ou le filtre de verre fritté.
- 3 Dans le cas de l'utilisation d'un Büchner, placer un rond en papier filtre adapté à la taille du fond du filtre. Le mouiller légèrement avec le solvant du mélange pour qu'il adhère bien au fond.
- 3 Relier le système de vide et le mettre en route.
- 4 Verser le mélange et attendre la fin de la séparation des phases.
- 5 **Couper le vide**, rincer le récipient qui contenait le mélange avec le solvant de rinçage puis le verser dans le filtre.
- 6 Triturer le solide avec une spatule dans le solvant de rinçage.
- 7 Remettre le vide en route et séparer les phases.



### CONSEILS ET ASTUCES

- On peut utiliser un filtre de type Büchner qui présente de larges trous, il faut alors rajouter un papier filtre par-dessus. On peut également utiliser un filtre de type fritté (du verre fritté qui est aggloméré), il faut alors choisir la porosité du fritté la plus adaptée au mélange. Les porosités vont de 1 à 5, le chiffre est généralement gravé sur le verre du filtre. Plus le chiffre est grand et plus les pores sont petits. Généralement, une porosité 3 est suffisante pour les TP. Si on ne dispose pas du fritté ayant une porosité adaptée, il est toujours possible de rajouter un papier filtre dessus comme pour les filtres Büchner.

- Si on utilise une trompe à eau, il faut **IMPÉRATIVEMENT** couper le vide avant de fermer le robinet sinon il peut y avoir un retour d'eau dans la fiole.
- Lors du lavage par un liquide froid (pour éviter de solubiliser du produit), il peut y avoir apparition de solide dans la fiole. C'est juste que l'apport d'un solvant froid change la constante de solubilité du produit dans la fiole et que celui-ci peut précipiter.
- Lors du versement du mélange initial (généralement depuis un ballon ou un erlen) il est possible que du solide reste « coincé » sur les parois et soit difficile à récupérer. Il est alors nécessaire de bien rincer pour ne pas perdre trop de solide. Pour éviter de dissoudre le solide dans le solvant de lavage (et donc d'en perdre également), la méthode la plus académique est d'utiliser les « eaux-mères » c'est-à-dire la phase liquide qui était initialement au contact du solide et qui se trouve à présent dans la fiole à vide. Cette phase liquide est en effet intéressante car elle est saturée en composé qui constitue le solide et ne peut donc pas le dissoudre davantage. Il faut démonter le système de filtration pour récupérer les eaux-mères et les verser dans le ballon, triturer avec une spatule pour décrocher un maximum de solide et reverser le tout dans le système filtration ré-installé. Cette opération peut être répétée jusqu'à ce que les pertes en solide soient négligeables. Cette méthode marche bien avec des solvants aqueux ou peu volatiles, cependant son côté fastidieux la rend peu utilisée.



## LES ERREURS CLASSIQUES

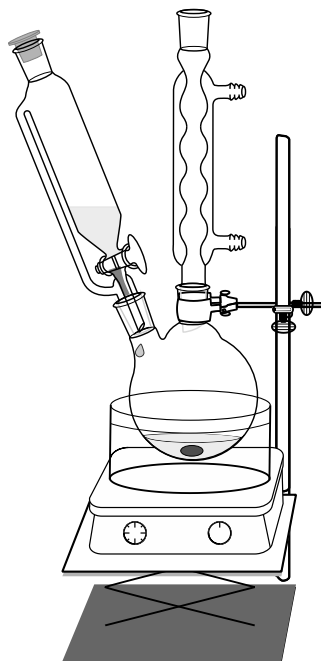
- ! *Ne pas couper le vide pour faire un lavage... Il est alors inefficace.*
- ! *Ne pas mouiller le papier filtre avant de verser le mélange. Le papier filtre peut se soulever et le mélange passe à travers les gros trous du Büchner ou bien le bouche.*
- ! *Utiliser un tout petit filtre pour une grande quantité de solide.*



## NOTES

## Fiche 15. *La recristallisation*

Cette technique a pour but d'éliminer des impuretés présentes en faible quantité dans un solide. Le principe consiste à utiliser un solvant dans lequel le produit est insoluble à froid mais soluble à chaud. On chauffe le solide en présence du minimum de solvant nécessaire à sa solubilisation puis on laisse le mélange refroidir lentement, provoquant la cristallisation du produit.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Introduire le solide dans le ballon à l'aide d'un entonnoir à solide.
- 2 Remplir l'ampoule de coulée avec le mélange de solvants choisi pour la recristallisation. Utiliser un entonnoir à liquide pour remplir l'ampoule.
- 3 Recouvrir le solide de solvant (ATTENTION à ne pas en mettre trop).
- 4 Chauffer jusqu'à voir le reflux. Il doit normalement rester du solide non dissous, sinon c'est qu'il y avait trop de solvant initialement.
- 5 Faire couler quelques gouttes de solvant en ouvrant légèrement le robinet de l'ampoule.
- 6 Chauffer de nouveau pour atteindre le reflux. S'il reste encore du solide, reprendre les étapes 5 et 6 jusqu'à ce que tout soit dissous au reflux.
- 7 Couper l'agitation et le chauffage. Retirer le barreau aimanté avec la canne magnétique. Eloigner la source de chaleur et laisser refroidir doucement.
- 8 Une fois le mélange refroidi et les cristaux formés, essorer les cristaux avec un filtre Buchner.





## CONSEILS ET ASTUCES

- Il n'y a pas de règle théorique pour connaître la quantité de solvant à mettre pour faire une recristallisation car cela dépend du degré de pureté du solide. Il faut donc procéder par étapes, petit à petit.
- Pour l'ampoule, il est possible d'utiliser une ampoule non isobare en retirant le bouchon supérieur lorsqu'on la fait couler.
- Le refroidissement doit se faire le plus lentement possible car si le produit cristallise trop rapidement, il peut emprisonner des impuretés au sein de sa maille cristalline. Le mieux est d'enlever le bain chauffant et de laisser le ballon revenir à température ambiante. On peut par la suite utiliser un bain d'eau froide pour refroidir encore plus et forcer la cristallisation.
- Il ne faut pas permettre à la totalité du solvant de s'évaporer lors de la cristallisation. Le plus sûr est de retirer l'ampoule de coulée et le réfrigérant, puis de boucher le ballon pour que le solvant ne s'évapore pas. Si tout le solvant s'est évaporé, les impuretés ont elles aussi cristallisé avec le solide qui nous intéresse et il faut recommencer.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Mettre trop de solvant au départ et être déjà tout solubilisé avant d'atteindre la température du reflux. Il peut alors arriver que le solide ne recristallise jamais. La seule solution est d'évaporer un peu de solvant (en chauffant sans réfrigérant) jusqu'à voir apparaître du solide et recommencer.*
- ! *Ne pas attendre le reflux avant d'ajouter de nouveau du solvant. Ce qui revient à en rajouter trop, voir l'erreur précédente.*



## COMMENT CA MARCHE ?

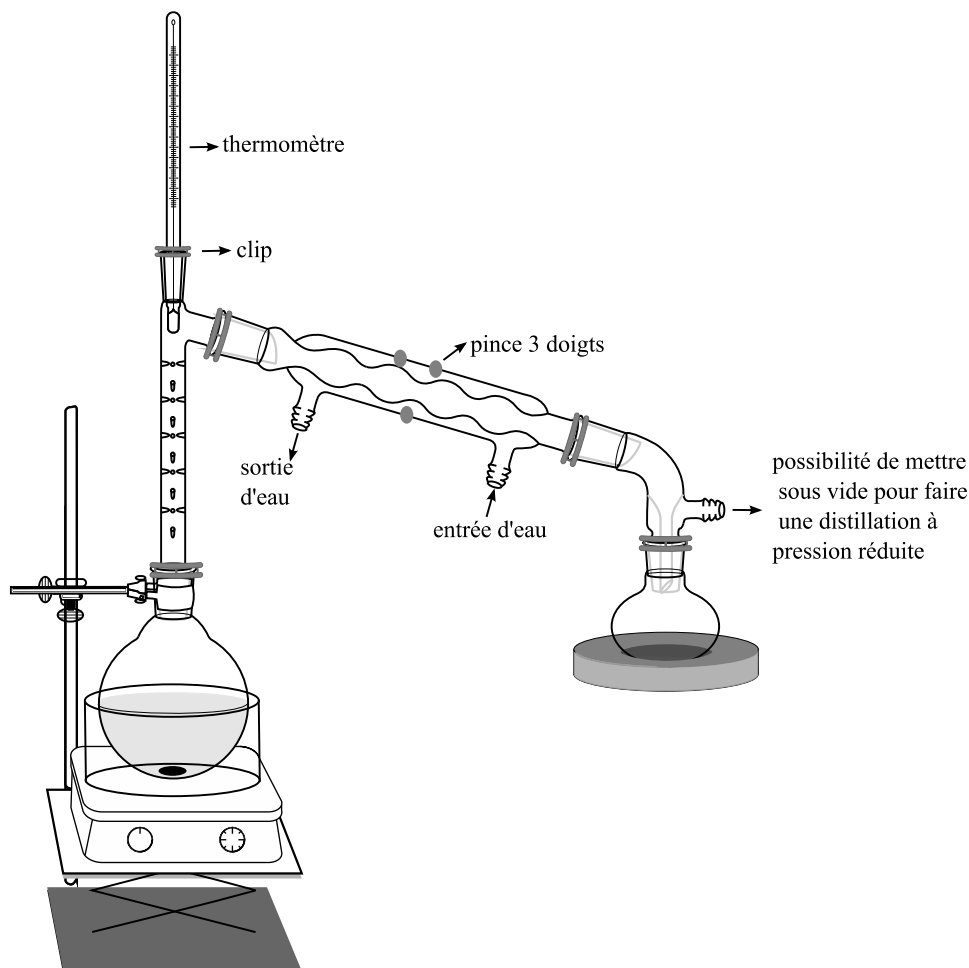
- ? Les impuretés qui n'ont pas encore été éliminées en fin de réaction sont généralement les réactifs de départ ou des sous-produits de la réaction. Ils ont très probablement des propriétés similaires à celles du produit désiré. Elles sont ainsi partiellement insolubles à froid dans le solvant de recristallisation (leur  $K_S$  est assez faible à froid tout comme celui du produit).  
Cette méthode n'est efficace que lorsque **la quantité d'impuretés est faible** car leur  $K_S$  n'est pas atteint et elles restent en solution. A l'inverse, le produit désiré est présent à grande concentration, supérieure à sa solubilité  $s$ , ce qui entraîne sa cristallisation.
- ? La cristallisation suit un processus de germination et de croissance, il faut laisser le temps aux impuretés qui sont en solution de diffuser au loin du germe en croissance pour avoir des cristaux réguliers et purs. Si on place le mélange dans un bain de glace ou d'eau froide dès le départ, les impuretés n'ont pas le temps de s'éloigner des germes dont la croissance et le nombre sont considérablement accrus et se retrouvent pris en masse dans le solide. La recristallisation devient alors inefficace.



## NOTES

## Fiche 16. La distillation fractionnée

La distillation fractionnée est utilisée pour séparer des mélanges de produits dont les températures d'ébullition sont assez différentes pour rendre le procédé efficace. Le montage de distillation fractionnée utilise une colonne dite Vigreux. La colonne est surmontée d'un thermomètre pour mesurer la température des vapeurs qui sont envoyées dans le réfrigérant latéral.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Construire le montage, en sortie on peut placer soit un ballon, soit un erlenmeyer, soit un séparateur avec plusieurs ballons.
- 2 Chauffer le dispositif et surveiller la température lue au thermomètre.
- 3 Si du liquide commence à sortir alors que la température sur le thermomètre n'est pas stable et ne correspond pas du tout à la température d'ébullition du produit le plus volatil, le récolter dans un récipient poubelle. Il s'agit d'impuretés volatiles ou de reste de solvant.
- 4 Lorsque la température du thermomètre atteint la température d'ébullition du produit le plus volatil, laisser passer quelques gouttes dans le récipient poubelle, puis commencer à récolter. Arrêter la récolte (et repasser au récipient poubelle) dès que la température recommence à varier.
- 5 Procéder de la même manière pour les produits suivants du mélange.

- 6 Lorsque le dernier produit est en train d'être récolté, il faut surveiller le ballon et s'arrêter de chauffer dès que celui-ci est vide. Il est en effet dangereux de chauffer le ballon à sec.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Il est souvent nécessaire de calorifuger le ballon et la colonne pour optimiser le temps de chauffage. Il existe des tubes de laine de verre qui viennent s'adapter autour des colonnes pour les calorifuger. On peut ajouter des bouts de coton entourés de papier aluminium pour calorifuger au niveau de la jonction entre la colonne, le thermomètre et le réfrigérant.
- La mesure de la température de plateau (lorsqu'un produit est en train de passer en tête de colonne) est souvent inférieure de quelques degrés (jusqu'à la dizaine) à la température d'ébullition attendue.
- Ne pas chauffer trop fort en espérant gagner du temps, cela risque de faire passer tout le mélange sans le séparer de manière efficace.
- Pour des composés thermosensibles, ce montage peut être effectué sous pression réduite pour permettre une évaporation à des températures plus faibles. Une prise de vide est disponible à cet effet après le réfrigérant.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Ne pas surveiller la température et rater le fractionnement. Il n'y a plus qu'à recommencer.*
- ! *Chauffer à sec sans le voir car le ballon est masqué par de l'aluminium.*



## COMMENT CA MARCHE ?

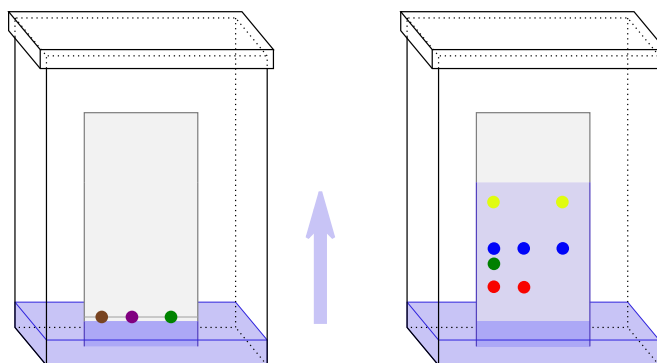
- ? La séparation d'un mélange de deux produits par la distillation peut être comprise en utilisant le diagramme binaire liquide-vapeur qui décrit ce mélange. Selon le type de diagramme, il est possible de récupérer les deux produits purs en fin de procédé, ou bien un seul produit pur. (Voir cours sur les binaires liquides-vapeur)
- ? La longueur de la colonne nécessaire pour réussir la séparation des produits dépend de la nature du diagramme binaire et du nombre de plateaux théoriques nécessaire à la séparation.
- ? Entre deux produits, la température en tête de colonne redescend souvent, simplement car il faut un peu de temps aux vapeurs du produit suivant pour arriver en tête de colonne, ce qui laisse le temps à l'air en tête de colonne de se refroidir au contact de la verrerie.



## NOTES

## Fiche 17. La chromatographie sur couche mince (C.C.M.)

La chromatographie sur couche mince permet d'analyser un mélange réactionnel en séparant les constituants sur une plaque recouverte de silice ou d'alumine. Le mélange à séparer est déposé sur la plaque sous forme d'une solution dans un solvant volatil qui s'évapore rapidement par la suite et ne joue pas d'autre rôle que celui du dépôt. La plaque est placée dans une cuve contenant un mélange de solvant appelé **éluant** qui a pour rôle de faire monter les constituants sur la plaque CCM par capillarité.



### GESTES EXPERIMENTAUX

#### La préparation de l'éluant

- 1 Dans une éprouvette de 10 mL, introduire les proportions correspondant à la composition de l'éluant (par exemple pour éluant 2/8 éther diéthylique/pentane, introduire 2 mL d'éther diéthylique et 8 mL de pentane). Verser cette éprouvette dans une cuve de CCM (un pot de confiture fait l'affaire). Le niveau du liquide doit être légèrement inférieur à 1 cm.
- 2 Placer un papier filtre sur la moitié des parois de la cuve, l'éluant commence à y monter par capillarité. Fermer la cuve et la laisser se saturer en vapeurs d'éluant.

#### Préparation de l'échantillon

- 3 Placer un ou deux grains (respectivement une goutte) du produit à analyser dans un pilulier. Ajouter environ 1 mL de solvant volatil (comme l'éther diéthylique ou l'acétone) qui permet de solubiliser le composé.

#### Le dépôt sur la plaque

- 4 Tracer une ligne à environ 1 cm du bas de la plaque avec un crayon à papier. Prendre garde à ne pas arracher la silice avec la mine du crayon. Faire une croix à l'endroit de chacun des dépôts à réaliser sur la ligne de base. Faire une croix de plus que le nombre d'échantillons à analyser pour faire un co-dépôt.
- 5 Plonger le capillaire dans le pilulier contenant le premier échantillon, le liquide monte dans le tube par capillarité. Déposer une petite quantité de cet échantillon sur la croix qui lui correspond sur la ligne de base de la plaque. Pour faire le dépôt, il faut placer le capillaire bien perpendiculaire à la plaque et l'appuyer très légèrement contre celle-ci, la capillarité fait le reste. Retirer le capillaire de la plaque dès que la tâche de liquide déposé atteint ~2 à 3 mm de diamètre. Recommencer l'opération s'il reste du liquide dans le capillaire.
- 6 Avec le même capillaire, recommencer l'opération de dépôt du premier échantillon en le déposant cette fois sur la croix qui correspond au co-dépôt.

- 7 Recommencer les deux opérations précédentes avec tous les échantillons à déposer. A la fin, tous les échantillons doivent être déposés à la fois seul et sur le co-dépôt.

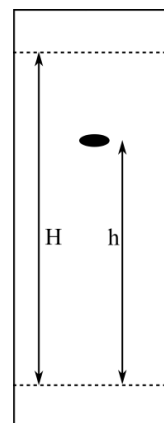
### L'élution

- 8 Placer la plaque à éluer dans une cuve saturée à l'aide d'une pince brucelles. Veiller à ce que la plaque reste bien verticale et que seule la partie sous la ligne de base des produits soit au contact de l'éluant. Faire reposer le haut de la plaque avec l'un des bords de la cuve en s'assurant de bien voir la face avant de la plaque une fois la cuve fermée. Refermer la cuve et attendre que l'éluant élue.
- 9 Une fois que l'éluant est arrivé à environ 1 cm du haut de la plaque, ouvrir la cuve et récupérer la plaque. Repérer rapidement la hauteur atteinte par l'éluant en traçant le front de solvant avec un crayon de papier. (Il faut le faire avant que l'éluant s'évapore).

### La révélation

- 10 Si les échantillons analysés absorbent les UV, placer la plaque sous la lampe UV avec une irradiation à 254 nm et entourer les tâches qui sont visibles avec un crayon de papier.
- 11 Si les échantillons n'absorbent pas les UV, ou que l'on veut une analyse complémentaire, utiliser un révélateur pour faire apparaître les tâches. Pour un grand nombre de révélateurs (le  $\text{KMnO}_4$ , l'acide phosphomolybdique (PMA), la vanilline, le p-anisaldéhyde...) il faut recouvrir la plaque de révélateur, en la plongeant dans la solution de révélateur ou en l'aspergeant, puis chauffer la plaque avec un sèche-cheveux. Pour le diiode, il faut placer la plaque dans la cuve qui contient les cristaux de diiode ou le sable iodé, les tâches apparaissent petit à petit, au contact des vapeurs de diiode.
- 12 Calculer les rapports frontaux en mesurant la hauteur du front de l'éluant **H** et la hauteur de migration du milieu de chacune des tâches **h**.

Le rapport frontal est défini comme la hauteur de migration de la tache considérée divisée par hauteur d'élution.  $R_f = \frac{h}{H}$



## CONSEILS ET ASTUCES

- Il faut manipuler les plaques de silice avec des gants et éviter de toucher la surface de la plaque avec les doigts. La plaque risque de présenter des taches qui compliqueront l'interprétation.
- Il est important de bien diluer les échantillons de départ et ne **JAMAIS** les utiliser les purs. On obtient alors des taches très larges qui se superposent les unes aux autres et pour lesquelles il est très difficile de définir un rapport frontal.
- Si les échantillons révèlent à l'UV, il est possible de vérifier la taille des taches et la concentration de l'échantillon en allant regarder les taches du dépôt sous la lampe UV. Cela permet de savoir s'il est utile de faire éluer la plaque ou si on peut la recommencer tout de suite.
- Quelquefois lors de l'introduction de la plaque dans la cuve, celle-ci ne se met pas droite et l'élution commence de travers. Cela peut donner des éluions en biais sur la plaque, ce qui ne facilite pas l'interprétation des résultats. La présence d'un co-dépôt permet de

s'affranchir de ce problème (s'il n'est pas trop prononcé). Il est en effet facile de comparer les rapports frontaux des différents produits lorsqu'ils sont sur une même colonne.

- L'utilisation du papier filtre permet de saturer la cuve de manière efficace tout au long de l'élution. L'éluant monte dans le papier filtre par capillarité et s'évapore sur toute la hauteur de la cuve jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte. En l'absence de papier filtre, c'est la plaque qui va jouer ce rôle. Le problème est que si on utilise un mélange de solvants (ce qui est souvent le cas), le solvant le plus volatil va s'évaporer en premier et ainsi modifier la composition de l'éluant qui reste sur la plaque. Le papier filtre permet donc aussi d'avoir une élution plus régulière et plus reproductible.
- Si, après révélation, les taches sont tout en haut de la plaque (grand rapport frontal), il peut être difficile de comparer les hauteurs, il faut alors baisser la proportion de solvant polaire dans l'éluant et recommencer.
- Si, après révélation, les taches sont très proches de la ligne de base, voire encore sur la ligne de base (tout petit rapport frontal), il peut être difficile de comparer les hauteurs (et pour une tache qui n'a pas migré, on ne peut pas savoir combien de produits sont présents), il faut alors augmenter la proportion de solvant polaire dans l'éluant et recommencer.
- Lorsque l'éluant atteint le haut de la plaque, ce n'est pas une catastrophe. Si l'éluant s'évapore légèrement il continue à migrer et les produits continuent à migrer lentement donc il n'est plus possible de calculer une valeur de  $R_f$ , cependant il est toujours possible de comparer les taches issues des différents dépôts. En revanche, une attente trop longue entraîne un élargissement des taches par diffusion des composés sur la plaque. L'interprétation des taches peut alors devenir plus difficile.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Déposer les échantillons purs ou trop concentrés... le résultat est inexploitable.*
- ! *Déposer des taches trop grosses sur la ligne de base... le résultat est inexploitable.*
- ! *A l'inverse, utiliser des échantillons trop dilués... il n'y a rien à voir lors de la révélation.*
- ! *Oublier de tracer le front du solvant en sortant la plaque de la cuve, le calcul des rapports frontaux n'est plus possible.*
- ! *Ne pas utiliser de pince pour placer la plaque dans la cuve, et mettre ses doigts en plein dessus.*
- ! *Oublier de sortir la plaque de la cuve et ne plus pouvoir calculer les rapports frontaux*



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? Il s'agit d'une **chromatographie d'adsorption**. La **phase stationnaire** est une couche mince solide en silice ou en alumine déposée sur un support solide inerte en verre ou en aluminium. La silice et l'alumine sont des solides polaires, les composés s'adsorbent à la surface de ces phases stationnaires en établissant des interactions de type Van Der Waals et liaisons hydrogène. La **phase mobile** est un solvant qui va jouer le rôle d'éluant. L'échantillon est préalablement déposé en un point sur la plaque qui est placée dans une cuve contenant du solvant d'élution au fond. Cet éluant monte sur la phase stationnaire par capillarité entraînant avec lui les composés du dépôt à différentes vitesses. Les composés les plus polaires sont ceux qui migrent le moins rapidement car ils font des interactions plus nombreuses et/ou plus fortes avec le support stationnaire.



- ? L'éluant fait migrer les produits selon deux phénomènes simultanés : **un effet de d'entraînement** dû au fait que les composés se solubilisent partiellement et montent ainsi avec le solvant, et **un effet de remplacement** dû au fait que les molécules de solvant peuvent aussi s'adsorber sur la plaque en prenant la place des composés et ainsi les pousser vers le haut.

Les produits apolaires peuvent migrer avec un éluant apolaire par effet d'entraînement. En revanche, les produits polaires sont trop bien adsorbés sur la silice pour migrer avec un éluant apolaire. Un éluant polaire est donc nécessaire pour faire migrer un composé polaire. L'augmentation de la polarité du solvant (augmenter la quantité d'éther diéthylique par rapport au pentane par exemple) a pour conséquence d'augmenter les rapports frontaux de tous les produits par augmentation de l'effet de remplacement.

Les éluants sont généralement formés d'un mélange de 2 solvants, l'un plus polaire que l'autre, et il est souvent nécessaire de faire varier les proportions des deux solvants pour obtenir une belle séparation des taches et pouvoir interpréter facilement la plaque révélée. Un solvant est généralement choisi de manière obtenir des rapports frontaux d'environ 0,3-0,5.

- ? Lors de la révélation par UV les taches sombres que l'on voit correspondent à une absence de fluorescence. Un indicateur fluorescent a été préalablement placé sur la phase stationnaire et il fluoresce lorsque la plaque est soumise à des irradiations UV (on le voit à la couleur verte qu'adopte alors la plaque). Si les produits présents sur la plaque peuvent absorber l'irradiation reçue, ils empêchent la plaque d'être irradiée et ainsi bloque la fluorescence à l'endroit où ils se situent, créant une tache sombre. Le défaut de cette méthode et que les produits n'absorbant pas en UV sont invisibles.



## NOTES



## NOTES

## **Fiche 18. Mesure du point de fusion (banc Kofler)**

La mesure du point de fusion peut se faire avec un banc Kofler, il s'agit d'un plateau métallique dans lequel s'établit un gradient de température. Il est nécessaire d'étalonner le banc Kofler avec un étalon qui a une température de fusion proche de celle du produit que l'on veut mesurer. Chaque mesure du point de fusion est précise à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .



**ATTENTION ! le banc doit être allumé au moins 30 min avant toute mesure. Il indique qu'il est prêt lorsque la diode est clignotante.**



### **GESTES EXPERIMENTAUX**

**!! NE PAS UTILISER DE GANTS POUR LE BANC KOFLER CAR C'EST UNE SOURCE DE CHALEUR QUI POURRAIT LES FAIRE FONDRE EN CAS DE CONTACT !!**

#### **Etalonnage**

- 1 Placer une pointe de spatule d'étalon sur le banc environ  $50^\circ\text{C}$  en dessous du point de fusion attendu.
- 2 Prendre un ou deux grains et les faire avancer pour repérer la zone où ils fondent.
- 3 Prendre l'ensemble de l'échantillon (si la quantité déposée n'est pas trop importante) et faire une ligne en diagonale afin que le début et la fin de la ligne ne soit pas à la même température.
- 4 Faire avancer doucement la ligne avec une spatule plate jusqu'à la zone repérée précédemment. S'arrêter lorsque le début de la ligne est fondu alors que la fin ne l'est pas.
- 5 Placer le curseur au niveau de la limite de fusion.
- 6 Déplacer verticalement le curseur de lecture de température jusqu'à ce qu'il indique la température de fusion tabulée.
- 7 Utiliser un coton propre et sec pour retirer le reste du produit du banc en le poussant perpendiculairement à l'axe du banc. (Pensez à mettre un papier de ramassage sous le banc ou tout du moins à nettoyer la paillasse sous le banc après utilisation).

#### **Mesure**

- 8 Placer une pointe de spatule du produit dont on veut mesurer le point de fusion sur le banc. Si la poudre n'est pas assez fine, utiliser la spatule pour la concasser finement.
- 9 Procéder comme pour l'étalonnage pour repérer la zone de fusion.
- 10 Utiliser le curseur réglé précédemment pour lire la température de fusion mesurée.

- 11 Nettoyer le banc avec un coton imbibé d'éthanol. **Ne jamais aller vers les hautes températures. Ne JAMAIS mettre directement l'éthanol à la pissette sur le banc, IL POURRAIT S'ENFLAMMER !**



## CONSEILS ET ASTUCES

- Lorsque le solide est passé à l'étuve pour le sécher, il arrive qu'il fasse des « petits cailloux » qu'il est nécessaire de bien écraser pour obtenir une fine poudre qui donnera un point de fusion plus précis.
- Lorsque vous n'avez pas le temps de mettre le solide à l'étuve et qu'il est encore mouillé, il faut utiliser **une plaque poreuse** qui permet d'absorber rapidement l'eau sur une petite quantité d'échantillon. Au fur et à mesure de l'absorption d'eau, l'aspect du solide passe de celui d'une pâte à celui d'une fine poudre.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Mettre trop de produit sur le banc et ne pas bien identifier la fusion qui a lieu sur les couches inférieure de « la montagne » de produit.*
- ! *Nettoyer le banc avec de l'éthanol entre l'étalonnage et la mesure, ce qui dérègle le banc.*
- ! *Placer un produit qui est encore mouillé sur le banc, la chaleur du banc est utilisée en partie pour évaporer l'eau restante et la lecture est faussée.*
- ! *Utiliser des gants pour faire la mesure du point de fusion.*



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? La présence d'une impureté dans le solide fait diminuer le point de fusion de celui-ci. C'est ce que l'on appelle la loi de cryométrie qui est une des propriétés colligatives (voir le cours sur les diagrammes binaires solide-liquide).
- ? Lorsque le solide n'est pas sec, la mesure du point de fusion est beaucoup plus approximative et il arrive qu'elle donne une température de fusion supérieure à celle qui est attendue. Si la quantité d'eau est importante dans le solide, celle-ci va s'évaporer au fur et à mesure que l'on augmente la température. L'évaporation étant un phénomène endothermique, la présence d'eau refroidit localement le banc et fausse la lecture qui paraît alors donner une température plus haute.



## NOTES

## Fiche 19. *Le réfractomètre d'Abbe*

Le réfractomètre permet de mesurer l'indice de réfraction d'un liquide. Il fonctionne selon les lois de Descartes en éclairant en incidence rasante une couche mince d'un liquide à la surface d'un prisme.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Ouvrir le compartiment des prismes et déposer quelques gouttes du liquide dont on veut mesurer l'indice de réfraction sur le prisme inférieur.
- 2 Fermer le compartiment et ouvrir la fenêtre d'éclairage pour laisser entrer la lumière de la lampe de bureau.
- 3 Regarder dans l'oculaire.
- 4 Faire tourner la grande vis du miroir (la plus basse) dans un sens et dans un autre pour repérer une zone sombre et une zone éclairée. Des couleurs sont généralement visibles à cette étape.
- 5 Tourner la seconde vis (celle des prismes d'Amici) pour faire disparaître les couleurs. Il faut obtenir une interface entre une zone blanche et une zone sombre.
- 6 Reprendre la première vis du miroir pour placer la limite entre la zone claire et la zone sombre au centre du réticule.
- 7 Lire la mesure de l'indice de réfraction dans l'oculaire en utilisant l'axe entre 1,3 et 1,7.
- 8 Nettoyer les prismes avec un coton imbibé d'éthanol.



### CONSEILS ET ASTUCES

- Si on ne voit pas de séparation entre une zone sombre et une zone claire :
  - jouer un peu avec la lampe de bureau pour voir si c'est un problème d'éclairage.
  - remettre une ou deux gouttes de liquide entre les prismes et ré-essayer.

- Relever la température à l'aide du thermomètre latéral pour pouvoir faire la correction en température avant de comparer aux tables qui sont généralement à 20 °C



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Ne pas ouvrir l'opercule d'éclairage et ne rien voir.*
- ! *Ne pas réaliser un film suffisant et ne pas distinguer la séparation.*
- ! *A l'inverse, inonder les prismes inutilement et devoir nettoyer l'appareil.*
- ! *Ne pas bien refermer les prismes (il y a souvent un petit taquet à mettre dans la bonne position) et ne rien voir.*
- ! *Ne pas nettoyer après utilisation !!*



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? Un composé liquide peut être caractérisé par son indice de réfraction défini comme suit :

$$n_{\lambda}^T = \frac{c}{v}$$

Avec

$c$  la célérité de la lumière dans le vide

$v$  la vitesse de la lumière dans le milieu

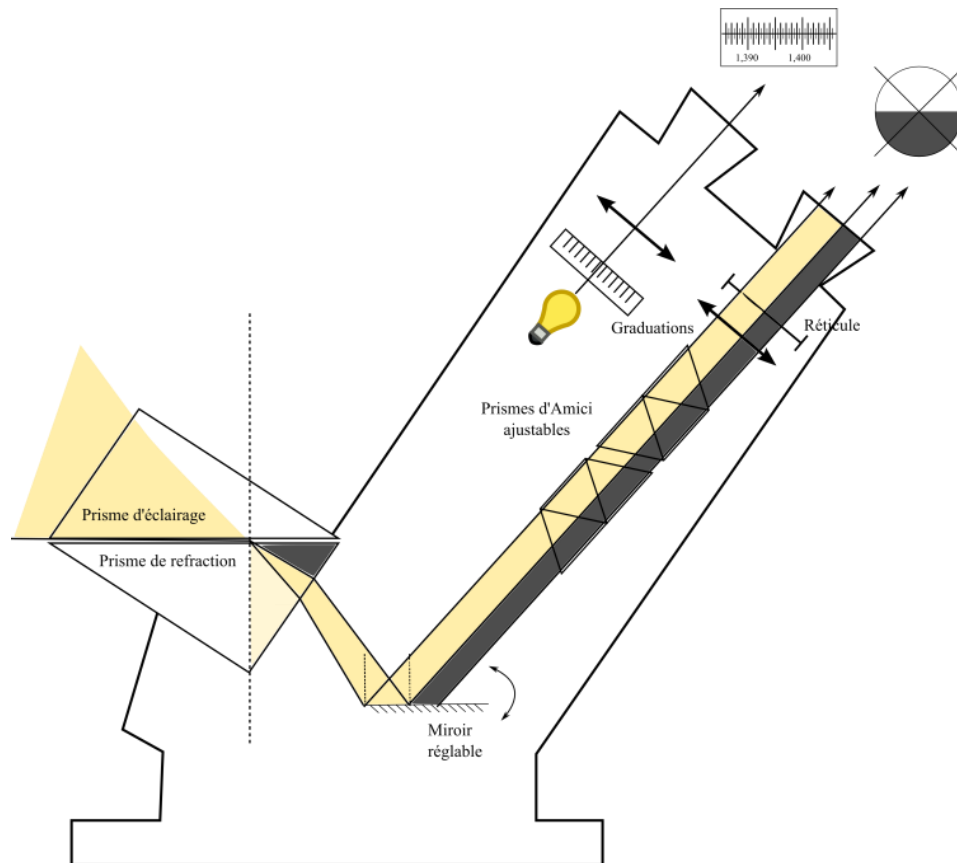
$n$  l'indice de réfraction

$\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente.

Il est sans unité et dépend de la température  $T$  (l'indice de réfraction diminue de 0,00045 lorsque  $T$  augmente d'un degré) et de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière (variation selon la loi de Cauchy hors des zones d'absorption :  $n = A + B/\lambda^2$ ).

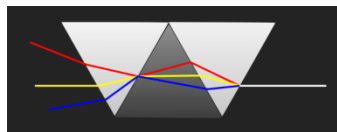
Dans la plupart des cas, les indices sont tabulés pour 20 °C et à la raie D du sodium (589 nm) donc l'indice est noté  $n_D^{20}$ .

- ? Le réfractomètre d'Abbe est constitué d'une source de lumière blanche externe (lampe de bureau), d'un prisme d'éclairage qui amène la lumière au niveau du prisme de réfraction sur lequel est déposé le liquide étudié, d'un ensemble de prismes compensateurs d'Amici (deux PVD taillés pour sélectionner la direction de la raie D du sodium et placés en série), d'un ou deux oculaires par lesquels on effectue les réglages et la mesure, et d'un système extérieur permettant de thermostatier les prismes et l'échantillon.



La lumière incidente arrive à l'interface entre le liquide et le prisme doté d'un indice de réfraction très élevé (verre plombé :  $n \sim 1,7$ ). Il y a alors réfraction de la lumière qui va se rapprocher de la normale au dioptre. On obtient ainsi une zone éclairée jusqu'à un certain angle limite qui correspond au cas où la lumière incidente est rasante.

La lumière d'éclairage étant blanche, elle est dispersée lors du passage dans les deux prismes. En sortie du prisme de réfraction, les rayons de toutes les longueurs d'onde se réfléchissent sur un miroir pour prendre la direction de l'oculaire. Ils traversent les prismes compensateurs dont le rôle est de rassembler toutes les longueurs d'onde pour obtenir une lumière blanche ayant la direction du rayon incident de la raie D du sodium. Le rayon de la raie D est ainsi le seul non dévié par les prismes compensateurs.



La lumière blanche obtenue en sortie traverse enfin l'oculaire et le réticule. L'observateur peut voir une zone claire et une zone sombre correspondant à la démarcation issue de la limite de réfraction.

Deux vis de réglages se trouvent sur les côtés de l'appareil. La première permet de faire tourner les deux prismes compensateurs sur leur axe afin d'obtenir une lumière parfaitement blanche en sortie. On observe la disparition des irisations colorées au niveau de la démarcation des zones sombres et claires. La deuxième vis actionne quant à elle l'inclinaison du miroir (lui-même relié aux graduations) afin de placer la limite clair/sombre au niveau du centre du réticule. La lecture de la mesure peut alors être effectuée.



- ❓ Il existe deux graduations sur l'oculaire : une de 1,3 à 1,7 qui indique la valeur de l'indice de réfraction et une de 0 à 85 qui indique la teneur en matière sèche des jus sucrés (utilisé en contrôle de routine dans l'industrie sucrière ou pour savoir si un fruit est mûr dans les vergers ou les vignes par exemple).



## NOTES

## Fiche 20. *Le polarimètre de Laurent*

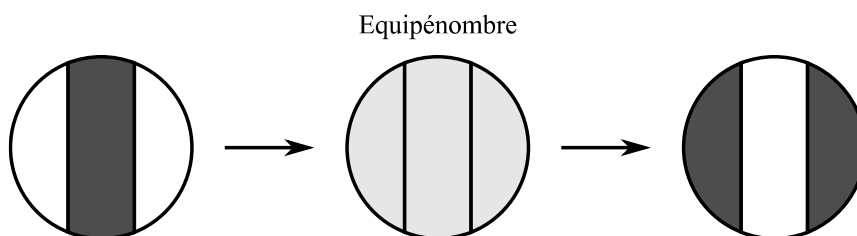
Les composés chiraux, optiquement actifs, sont capables de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Pour un observateur qui regarde le faisceau lumineux sortant d'un tel échantillon, si la rotation s'est faite dans le sens horaire le composé est noté (+) et il est appelé **dextrogyre**. Lorsque la rotation s'est faite dans le sens antihoraire : le composé est noté (-) et il est appelé **lévogyre**. L'angle de rotation du plan de polarisation par un tel échantillon est appelé **pouvoir rotatoire**.

Le polarimètre de Laurent permet de mesurer le pouvoir rotatoire d'une solution.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 Allumer la lampe à vapeur de sodium et attendre environ 10 minutes pour qu'elle soit prête.
- 2 Remplir une cuve du polarimètre avec le solvant de l'échantillon pour faire le blanc.
- 3 Regarder dans l'oculaire et observer que le champ de vue est divisé verticalement en trois plages d'intensités lumineuses différentes.
- 4 Faire tourner la vis de l'analyseur pour trouver la position dans laquelle les trois plages sont d'intensité lumineuses égales (équipénombre).



**En tournant la vis de l'analyseur on passe de la situation de gauche à celle de droite. Entre les deux positions, on trouve l'équipénombre.**

- 5 Lire la valeur du pouvoir rotatoire sur l'axe gradué en utilisant le vernier. Si la valeur n'est pas 0, noter la valeur qu'il faudra retrancher à la mesure du pouvoir rotatoire de

l'échantillon. Les graduations vont de 0 à 360°. Une graduation correspond à 1°. Le vernier est constitué de 20 graduations de 0 à 10, permettant une lecture à 0,05° près.

- 6 Vider la cuve et la sécher proprement pour ne pas modifier la concentration de l'échantillon par la suite.
- 7 Recommencer les étapes précédentes en plaçant l'échantillon à analyser dans la cuve.
- 8 Vider la cuve, la laver et la sécher proprement.



## CONSEILS ET ASTUCES

- Il faut remplir la cuve avec un grand soin pour éviter les bulles d'air. Remplir les dernières gouttes à la pipettes Pasteur jusqu'à avoir une surface bombée à l'extérieur de la cuve. Venir alors plaquer la pastille en verre en faisant couler l'excès de solution sur l'extérieur. Il y a généralement un petit dégagement dans la cuve pour permettre d'y placer une petite bulle d'air résiduelle, afin qu'elle ne soit pas sur le trajet optique.



## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! Mettre la cuve dans le mauvais sens, la bulle sort de son recoin et vient se mettre sur le trajet optique. On ne voit rien dans l'oculaire.



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? La loi de Biot permet de relier la valeur de ce pouvoir rotatoire  $\alpha$  d'une solution aux paramètres expérimentaux de la mesure :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \times \ell \times c$$

avec

$\ell$  la longueur de la cuve de l'échantillon **en décimètre**.

$c$  la concentration de la solution **en g.mL<sup>-1</sup>**.

$[\alpha]_{\lambda}^T$  le pouvoir rotatoire spécifique **en dm.mL.g<sup>-1</sup>**

$\lambda$  la longueur d'onde de la lumière incidente.

Le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance, noté  $[\alpha]_{\lambda}^T$  caractérise la capacité d'une molécule donnée à faire tourner le plan de polarisation de la lumière. Il dépend de la température  $T$  (influence souvent faible : 1 à 2% par °C), de la longueur d'onde  $\lambda$  (variation selon la loi de Cauchy hors des zones d'absorption :  $[\alpha]_{\lambda}^T = A + B/\lambda^2$ ), du solvant et de la concentration (notée généralement entre parenthèses après en **g pour 100 mL**).

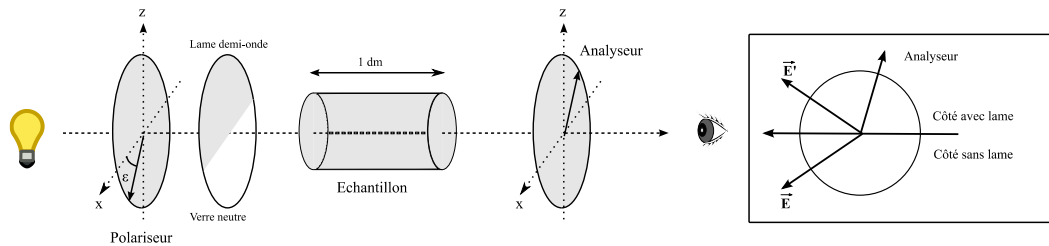
- ? Pour deux molécules formant un couple d'énantiomères, l'une est **lévogyre** (pouvoir rotatoire spécifique négatif), l'autre est **dextrogyre** (pouvoir rotatoire spécifique positif) et leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ont des valeurs opposées. Pour deux molécules formant un couple de diastéréoisomères, il n'y a pas de cas général (les deux peuvent avoir des pouvoirs rotatoires spécifiques de même signe ou de signes opposés).

Un mélange de deux énantiomères en quantités égales est appelé **mélange racémique** et ne possède **pas d'activité optique**.

Lorsque plusieurs composés optiquement actifs (notamment deux énantiomères) sont en solution, leurs activités s'additionnent et la loi de Biot s'écrit alors :

$$\alpha = \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^T \times \ell \times c_i$$

? Le polarimètre de Laurent est constitué des éléments suivants :



- Une source de lumière qui peut être soit une lampe spectrale, comme la lampe au sodium, ou encore une lumière blanche suivie d'un monochromateur.
- Deux prismes identiques : il s'agit de prismes de Nicol capables de polariser une lumière incidente. On appelle cependant le premier polariseur et le deuxième analyseur pour indiquer leur fonction.
- Une lame demi-onde placée sur une partie seulement du faisceau.
- Une cuve de 10 ou 20 cm placée entre le polariseur et l'analyseur.

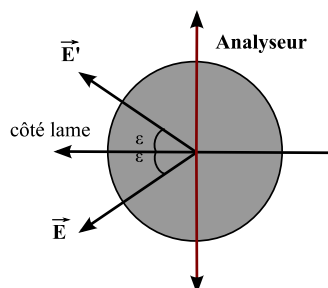
Le système le plus simple de polarimètre ne présente pas de lame demi-onde et la mesure consiste alors à placer initialement le polariseur et l'analyseur perpendiculairement de telle façon qu'aucune lumière n'arrive à l'observateur. L'échantillon est ensuite introduit dans l'appareil, faisant tourner le plan de polarisation et permettant à l'observateur de revoir de la lumière. On tourne alors l'analyseur d'un angle  $\alpha$  afin de retrouver l'extinction. Cet angle  $\alpha$  correspond à la déviation créée par l'échantillon : c'est le pouvoir rotatoire de la solution.

Cependant, en pratique, la détermination des positions exactes d'extinction est peu précise, car il y a toujours des lumières parasites, le minimum de luminosité est imparfaitement déterminé par l'œil et près de l'extinction, l'intensité ne varie que lentement (loi de Malus). Le polarimètre de Laurent fonctionne donc un peu différemment, c'est un **polarimètre à équipénombre**. La détermination des positions d'extinction est remplacée par la détermination de positions d'égal éclairement de deux ou trois plages lumineuses voisines observées simultanément.

Pour obtenir les deux (ou trois) zones à comparer, une lame demi-onde (lame en quartz qui retarde la composante horizontale du champ  $\mathbf{E}$  de  $\lambda/2c$ , ce qui correspond à créer un nouveau champ  $\mathbf{E}'$  symétrique de  $\mathbf{E}$  par rapport à la direction de la lame) est introduite après le polariseur. L'angle entre la direction de la lame demi-onde et le polariseur est noté  $\varepsilon$  par la suite. On notera également  $\theta$  l'angle entre le champ électrique et l'analyseur. L'intensité issue d'un faisceau incident d'intensité  $I_0$  polarisé rectilignement traversant un analyseur faisant un angle  $\theta$  avec le champ électrique  $\mathbf{E}$  est donnée par la loi de Malus

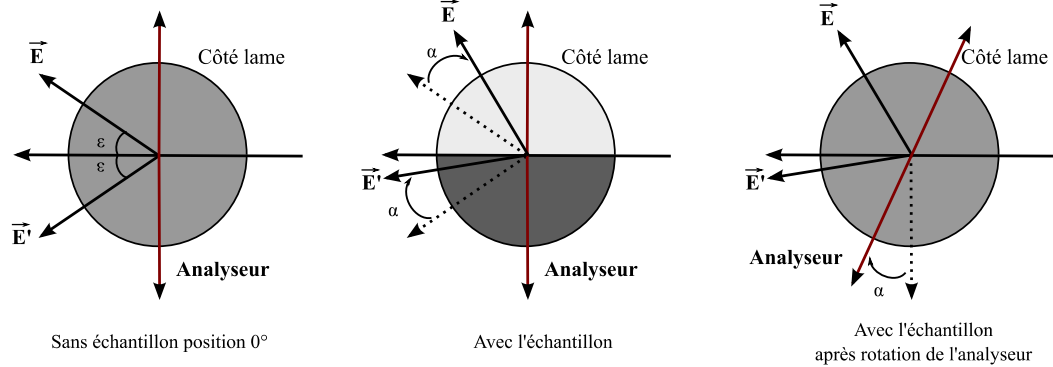
$$I = I_0 \cos^2 \theta$$

Le polarimètre de Laurent est réglé de manière que la position  $0^\circ$  corresponde au réglage suivant :



Du coté avec la lame, l'analyseur et  $\vec{E}'$  font un angle  $\theta = 90^\circ - \varepsilon$   
 Du coté sans la lame, l'analyseur et  $\vec{E}$  font un angle  $\theta = -(90^\circ - \varepsilon)$ .  
 L'intensité des deux zones est donc identique.

L'introduction de la cuve de l'échantillon provoque une rotation du plan de polarisation d'un angle  $\alpha$ . Les deux zones n'ont donc plus la même intensité. L'une est plus claire et l'autre est plus sombre. Il faut alors tourner l'analyseur d'un angle  $\alpha$  pour retrouver l'équipénombre.



## NOTES

## Fiche 21. La spectroscopie UV

Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption. Les longueurs d'onde étudiées se situent entre 200 et 400 nm pour l'UV et 400 et 800 nm pour le visible, ce qui correspond aux gammes d'énergie des **transitions électroniques** d'un composé. Une transition correspond au passage d'un électron dans un niveau électronique excité. Elle est caractérisée par sa **longueur d'onde d'absorption**  $\lambda_{\text{max}}$  (lié à l'énergie de la transition :  $E = hc/\lambda_{\text{max}}$ ) et par son **coefficient d'absorption**  $\epsilon_{\text{max}}$  (lié pouvoir absorbant du composé et donc à la probabilité de la transition).



### GESTES EXPERIMENTAUX

#### Enregistrement du blanc

- 1 Préparer une cuve en y plaçant le solvant utilisé pour l'échantillon.
- 2 Enregistrer un spectre du solvant et le sauvegarder comme ligne de base.
- 3 Vider et sécher la cuve.

#### Enregistrement du spectre

- 4 Reprendre la même cuve que précédemment et y placer la solution à analyser.
- 5 Enregistrer le spectre en définissant les longueurs d'onde de départ et d'arrivée.



### CONSEILS ET ASTUCES

- Les cuves présentent généralement deux faces parallèles transparentes et deux faces légèrement dépolies. Il ne faut **JAMAIS** mettre les doigts sur les faces transparentes car les traces de doigts viendraient interférer avec le rayon incident.
- Il est plus précis de reprendre la même cuve pour faire le blanc et pour faire les mesures puisque cela permet de s'affranchir des éventuels défauts de la cuve. Cependant, par gain de temps, et par simplicité, vous utiliserez généralement des cuves différentes pour le solvant et pour chaque solution de la gamme préparée.
- Si le spectromètre utilisé est un mono faisceau (c'est le cas à l'ENS) il faut d'abord faire le blanc puis faire les mesures d'échantillon. Cependant, si le spectromètre est un double faisceau, la ligne de base est acquise en même temps que le spectre de l'échantillon.

- Les cuves peuvent être en plastique (moins cher mais sensible aux solvants organiques), en verre (pas très cher mais absorbe dans l'UV en dessous de 350 nm) ou en quartz (très cher mais transparent dans l'UV et le visible et résistant aux solvants)
- Les appareils permettent de mesurer une absorbance pour une longueur d'onde donnée, de tracer des spectres en balayant les longueurs d'onde, ou encore de faire un suivi cinétique en enregistrant l'absorbance à une longueur d'onde en fonction du temps
- Il est possible de faire des mesures à différentes températures en utilisant la cellule thermostatée.
- Si l'échantillon absorbe trop, le photodétecteur ne peut plus détecter le rayonnement sortant de manière fiable et linéaire. On est en limite de détection. L'allure du spectre est écrêtée comme si l'appareil saturait. La limite de détection dépend de la qualité du détecteur de l'appareil. Pour des appareils basiques il faut rester à une absorbance inférieure à 1 mais pour des appareils plus sophistiqués cette limite peut être déplacée jusqu'à 2 ou 3.



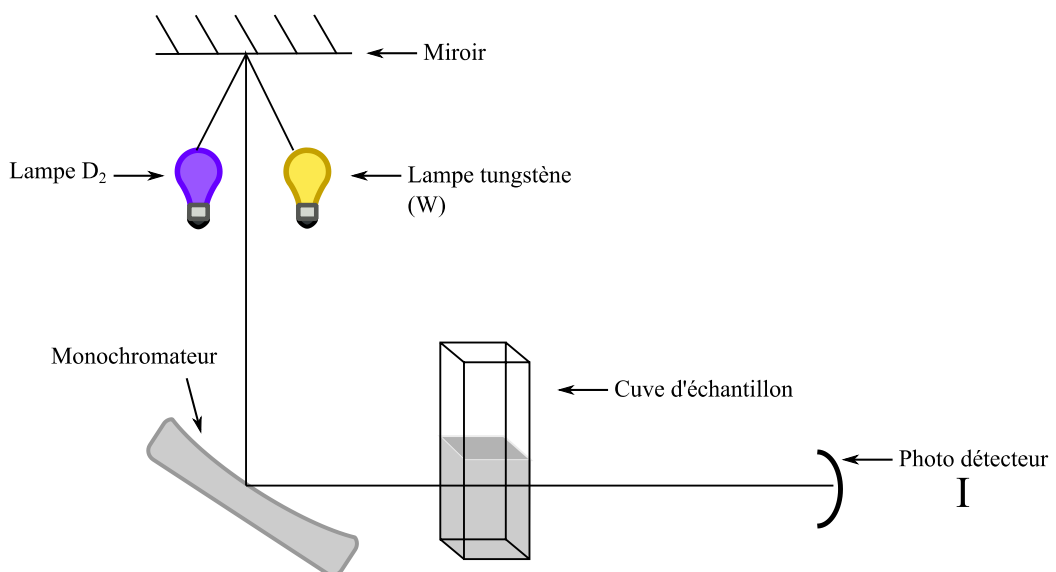
## LES ERREURS CLASSIQUES

- ! *Prendre une solution trop concentrée et atteindre la limite de détection de l'appareil. Il est alors impossible de déterminer des grandeurs comme le maximum d'absorbance à partir d'un tel spectre. Il faut diluer la solution et recommencer.*
- ! *Mettre ses doigts partout sur les faces transparentes.*



## COMMENT CA MARCHE ?

- ? Le spectromètre UV-visible fonctionne avec deux lampes :
  - lampe à hydrogène (pour aller de 200 à 400 nm)
  - lampe à filament de tungstène chauffé (pour  $\lambda > 350$  nm).

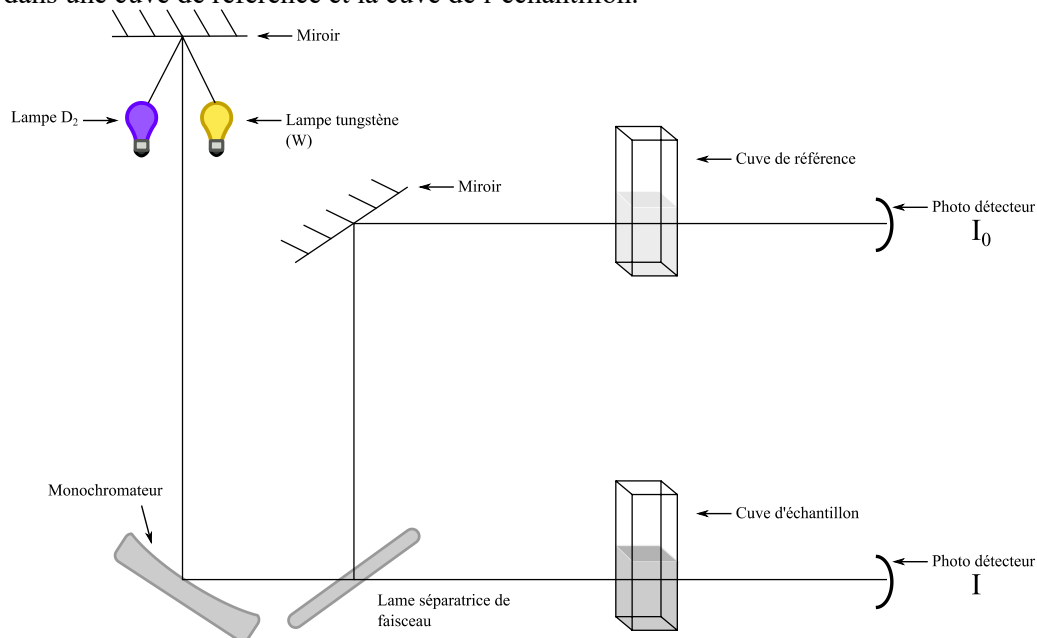


Le rayonnement obtenu est filtré puis envoyé vers un monochromateur (généralement un réseau monté sur un support rotatif). Le rayonnement monochromatique est envoyé sur

l'échantillon où il est partiellement absorbé et le rayonnement obtenu (d'intensité  $I$ ) est récolté dans un photodétecteur.

Une première mesure avec la cuve remplie de solvant permet d'obtenir l'intensité de référence  $I_0$ . L'appareil affiche l'**absorbance** de l'échantillon, grandeur sans unité et qui s'exprime comme  $A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$

Pour les appareils double faisceau, le faisceau incident est séparé en deux et passe à la fois dans une cuve de référence et la cuve de l'échantillon.



? Cette spectroscopie peut être quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \ell c$$

Avec

$A$  = absorbance =  $-\log(T)$

$\varepsilon$  = coefficient d'extinction molaire ou coefficient d'absorption molaire ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ , dépend de  $\lambda$ , de la température, de la concentration et du solvant),

$\ell$  = longueur de la cuve de l'échantillon (cm),

$c$  = concentration molaire ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Cette loi est additive, ainsi pour une solution contenant  $i$  constituants de concentration  $c_i$ ,

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

**La loi de Beer Lambert n'est applicable que si**

- La lumière utilisée est monochromatique.
- La concentration de l'échantillon n'est pas trop grande : en pratique il faut que l'absorbance reste inférieure à 1. Au-delà de cette valeur, trop peu de lumière est transmise et la détection par le photomultiplicateur n'est plus assez précise pour maintenir une linéarité. Le problème d'une concentration trop grande vient aussi du fait qu'on multiplie les interactions entre molécules absorbantes alors que la loi est établie pour une solution idéale sans interaction entre les molécules de soluté.
- La solution doit être limpide (la présence d'un solide entraînerait une diffusion de la lumière dans toutes les directions).
- La dilution ne doit pas entraîner de déplacement d'équilibre :  

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ (orange)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCrO}_4^- \text{ (incolore en milieu acide)}.$$



? Les transitions électroniques les plus courantes pour des composés organiques sont les suivantes :

- $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda \sim 200$  nm,  $\varepsilon \sim 10^3$ - $10^4$  car permises de spin et de symétrie),
- $n \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda \sim 250$  nm,  $\varepsilon \sim 10$ - $100$  car permises de spin mais interdites de symétrie),
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (fortes en énergie, généralement hors du domaine de l'UV-visible),
- $n \rightarrow \sigma^*$  ( $\lambda < 200$  nm,  $\varepsilon \sim 10^2$ - $10^3$ ).

La notation  $\pi \rightarrow \pi^*$  signifie que l'électron effectuant la transition part d'un niveau  $\pi$  vers un niveau  $\pi^*$ .

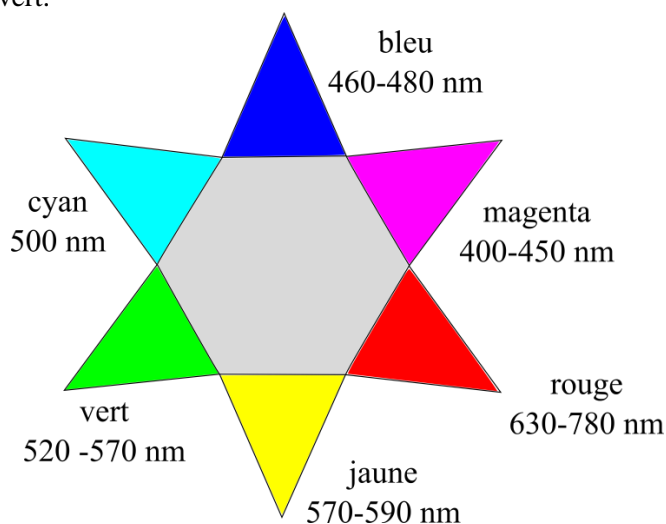
On parle de transitions entre orbitales moléculaires mais il faut bien être conscient qu'il s'agit en fait de transitions entre niveaux électroniques de la molécule. Une configuration électronique donnée pouvant mener à plusieurs états électroniques d'énergies différentes, l'énergie d'une transition électronique n'est pas nécessairement égale à la différence d'énergie entre les deux orbitales d'arrivée et de départ de l'électron.

Un groupement absorbant dans l'UV-visible est appelé **chromophore**. Un groupement voisin pouvant modifier les paramètres d'absorption d'un chromophore est appelé **auxochrome**. Quatre modifications sont alors possibles :

- augmentation de  $\lambda_{\max}$  (**effet bathochrome**),
- diminution de  $\lambda_{\max}$  (**effet hypsochrome**),
- augmentation de  $\varepsilon_{\max}$  (**effet hyperchrome**),
- diminution de  $\varepsilon_{\max}$  (**effet hypochrome**).

Les systèmes  $\pi$  possédant une forte délocalisation (ex :  $\beta$ -carotène) présentent un fort effet bathochrome permettant d'augmenter suffisamment la longueur d'absorption de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  pour la placer dans le domaine du visible (400-800 nm).

? Un composé possédant une forte absorption dans le visible est **coloré**. Sa couleur est la couleur complémentaire de celle de l'absorption (ex : composé absorbant à 400 nm – magenta – est vert). Attention, l'inverse n'est pas toujours vrai : un composé peut aussi être vert car il possède deux absorptions : une dans le bleu et une dans le rouge donnant chacun cyan + jaune = vert.





## NOTES

## Fiche 22. *La spectroscopie infrarouge (IR) avec un appareil type ATR*

L'infrarouge est une spectroscopie d'absorption qui permet de sonder les niveaux de vibration des molécules. L'appareil envoie un rayonnement infrarouge ( $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) sur l'échantillon qui en absorbe une partie. Le spectre infrarouge trace la transmittance du signal en fonction du nombre d'onde du rayonnement incident. L'apparition d'une bande sur le spectre IR correspond à l'excitation d'un mode normal de vibration de la molécule sondée. Cette bande est caractéristique de la présence d'une liaison chimique donnée dans le composé.



### GESTES EXPERIMENTAUX

- 1 S'assurer que le cristal est propre, si ce n'est pas le cas, le nettoyer avec de l'éthanol et une lingette non abrasive.
- 2 Enregistrer un spectre du bruit de fond pour obtenir un « blanc ».
- 3 Déposer une goutte de produit ou encore quelques grains si ce dernier est solide. Il suffit de recouvrir le petit cristal de produit, inutile d'en mettre trop.
- 4 Visser le dispositif pour être au contact de l'échantillon. Le but est juste d'assurer un bon contact uniforme entre l'échantillon et le cristal.
- 5 Enregistrer le spectre de l'échantillon.
- 6 Analyser le spectre en relevant les nombres d'onde des pics présents.

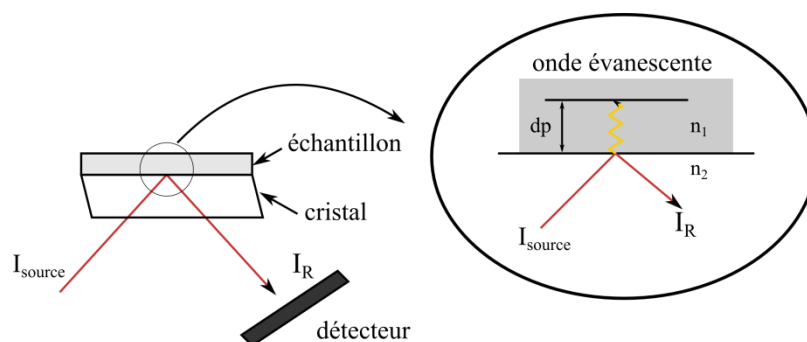


### COMMENT CA MARCHE ?

- ¶ Les appareils type ATR (Attenuated total reflection) se développent beaucoup grâce à leur simplicité d'utilisation et à l'absence de nécessité de préparer un échantillon en le dispersant dans une matrice de KBr comme pour les appareils en transmission.

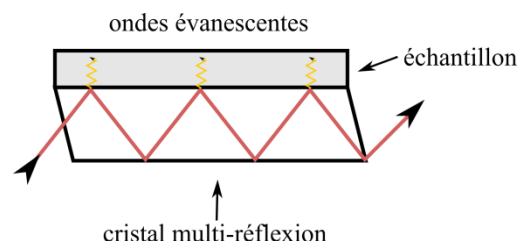
Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, TiBr, AgCl, diamant...) et impérativement supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ).

En première approximation, le faisceau IR initial d'intensité  $I_{\text{source}}$  traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde appelée **évanescence**. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée. Une partie de l'énergie est retenue et *la réflexion totale est atténuée*. L'énergie absorbée correspond à l'excitation de la molécule selon les différents modes normaux de vibration. L'intensité de la lumière réfléchie  $I_R$  est mesurée par un détecteur en sortie du cristal. On appelle  $I_0$  l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance  $R$  est le rapport :  $\frac{I_R}{I_0}$



Le spectre final de la molécule est obtenu par enregistrement de l'atténuation du signal lors du balayage de toutes les longueurs d'onde. En réalité, comme pour les appareils en transmission, toutes les longueurs d'ondes sont envoyées sur l'échantillon en même temps puis un système d'interféromètre permet de faire une transformée de Fourier menant au spectre usuel.

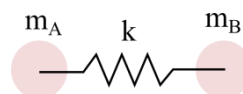
En pratique de nombreuses réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption.



- ? L'excitation des modes de vibration peut être modélisée par un modèle de mécanique classique dans lequel la liaison est modélisée par un ressort de raideur  $k$ . Le nombre d'onde d'excitation est donné par la **loi de Hooke**.

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec 
$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$



La raideur  $k$  du ressort représente la force de la liaison. Plus une liaison est forte (regarder les énergies de liaison et savoir que la force de liaison augmente avec l'indice de liaison) plus le nombre d'onde d'absorption augmente.

Cela permet d'expliquer par exemple l'évolution des transitions O-H/N-H/C-H, C≡C/C=C/C-C mais aussi l'effet d'une conjugaison sur le nombre d'onde de d'excitation.

La loi de Hooke permet également de comprendre pourquoi les liaisons O-H liées par liaisons hydrogène ont un nombre d'onde de vibration d'élongation plus faible ( $3300 \text{ cm}^{-1}$ ) que les O-H non liées ( $3600 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans un échantillon solide ou liquide, les liaisons hydrogène se répartissent de manière statistique, tant en position qu'en intensité. Ainsi la bande IR d'une liaison O-H liée (sous-entendu par liaison H) est large et a la forme

caractéristique d'une gaussienne qui traduit la distribution statistique des liaisons H dans l'échantillon.

- ❓ Il est indispensable de connaître les gammes d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  des principales fonctions de la chimie organique. L'idée est qu'en leçon vous serez amenés à comparer les spectres IR des réactifs et des produits de vos réactions, vous devez donc pouvoir commenter les évolutions lors des changements au sein de la molécule. Le tableau suivant récapitule un certain nombre de fonctions caractéristiques et les vibrations des liaisons associées.

Nature de la liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<b>O-H libre (élongation)</b>	3600
<b>O-H lié (élongation)</b>	3300-3500 (large car liaison H)
<b>RHN-H (élongation)</b>	3300 (deux bandes sym et antisym)
<b>RR'N-H (élongation)</b>	3300 (une seule bande)
<b>C-H alcyne (élongation)</b>	3100
<b>C-H alcène (élongation)</b>	3500
<b>C-H alcane (élongation)</b>	2950
<b>C-H aldéhydes (élongation)</b>	2830
<b>C≡C et C≡N (élongation)</b>	2200
<b>C=O chlorure d'acyle (élongation)</b>	1815
<b>C=O anhydride d'acide (élongation)</b>	1800
<b>C=O acide carboxylique (élongation)</b>	1760
<b>C=O ester (élongation)</b>	1750
<b>C=O aldéhyde (élongation)</b>	1740-1720
<b>C=O cétone (élongation)</b>	1715
<b>C=O amide (élongation)</b>	1650
<b>C=C alcène (élongation)</b>	1600
<b>C=C aromatique (élongation)</b>	1600-1400
<b>C-O (élongation)</b>	1050
<b>C-H alcène E (déformation)</b>	950
<b>C-H alcène Z (déformation)</b>	750

Les modes normaux de vibration excités peuvent être des modes d'élongations de liaisons ou des modes de déformations. **Les seuls modes visibles en infrarouge sont ceux qui impliquent une variation du moment dipolaire.** Certains modes sont ainsi invisibles en infrarouge (ex : molécules  $A_2$  ou élongation de la liaison C=C du (Z)-but-2-ène).



## NOTES

## Fiche 23. *La spectroscopie RMN*

La spectroscopie RMN permet de sonder la présence de noyaux présentant un moment magnétique nucléaire non nul dans un composé. La technique la plus classique est la RMN du proton  $^1\text{H}$  qui est utilisée en routine pour les analyses structurales de chimie organique.



### GESTES EXPERIMENTAUX

#### Préparation d'un tube dilué

- 1 Placer un peu de produit (recouvrir le fond du tube) dans le tube RMN à l'aide d'une petite spatule ou d'une pipette Pasteur.
- 2 Ajouter environ 0,5 mL solvant deutéré (prendre le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$  par défaut, sauf contre-indication).
- 3 Boucher le tube.

#### Préparation d'un tube pur (pour les liquides seulement)

Introduire environ 0,5 mL de produit dans le tube RMN.

Boucher le tube.

#### Shim

- 4 Introduire le tube de référence (10%  $\text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ ) dans le support, et utiliser la jauge pour le placer à la bonne hauteur. Il faut que le niveau du liquide dépasse la marque qui représente le niveau des bobines de l'appareil.
- 5 Réaliser un shim rapide (« quickshim »)

#### Enregistrement du spectre

- 6 Introduire le tube contenant l'échantillon dans le support, et utiliser la jauge pour le placer à la bonne hauteur. Il faut que le niveau du liquide dépasse la marque qui représente le niveau des bobines de l'appareil.
- 7 Lancer l'enregistrement du spectre en prenant les paramètres par défaut.
- 8 Transférer les données vers le logiciel MsNova pour les traiter.



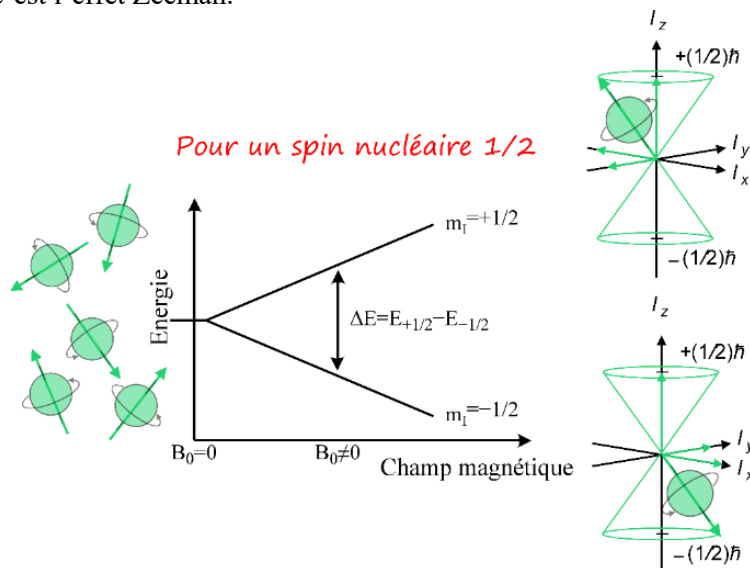
## CONSEILS ET ASTUCES

- Il faut s'assurer que le solide est bien soluble dans le solvant deutéré avant de le mettre dans le tube, cela peut être fait dans un bécher intermédiaire en cas de doute.
- Si le spectre est « moche » et patatoïde, il faut surveiller, dans l'ordre, les points suivants :
  - commencer par regarder qu'il n'y a pas de morceaux de solides dans le tube,
  - s'assurer qu'il y a suffisamment de liquide dans le tube pour que celui-ci soit au-dessus de la marque des bobines sur la jauge,
  - faire un StandardShim (5 min) ou encore un Powershim (40 min).
- Il ne faut pas mettre de composé magnétique dans l'appareil. Ainsi, certains complexes de fer peuvent donner des spectres assez artistiques.
- Si le rapport signal sur bruit est trop faible, il faut rajouter de l'échantillon dans le tube.
- L'appareil du laboratoire peut également faire d'autres types de spectre, comme les spectres du carbone 13 ou les spectres à 2 dimensions.



## COMMENT CA MARCHE ?

- ❗ En présence d'un champ magnétique, il y a levée de dégénérescence des niveaux de spin nucléaire : c'est l'effet Zeeman.



Pour un atome de spin nucléaire  $\frac{1}{2}$ , comme le proton, l'effet Zeeman mène à deux états de spins  $\alpha$  et  $\beta$  pour lesquels la projection sur l'axe  $z$  vaut respectivement  $I_z = -\frac{1}{2}\hbar$  et  $I_z = +\frac{1}{2}\hbar$ .

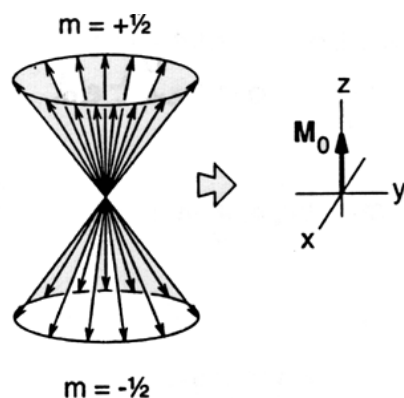
L'écart énergétique entre les deux niveaux dépend de la valeur du champ magnétique  $B_0$  appliqué et d'un paramètre propre au noyau considéré : le rapport gyromagnétique  $\gamma$ .

$$\Delta E = \hbar \gamma B_0$$

Une statistique de type Maxwell-Boltzmann permet ici de calculer le rapport entre les populations des deux états et celle-ci est très proche de 1. Ainsi pour le proton, et pour un appareil classique à température ambiante,  $\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} = e^{\left(-\frac{\gamma \hbar B_0}{kT}\right)} = 0,9999911$ .

Cette différence de population suffit à créer une aimantation globale sur l'échantillon  $M_0$ , qui, à l'équilibre, est alignée selon l'axe  $z$ .

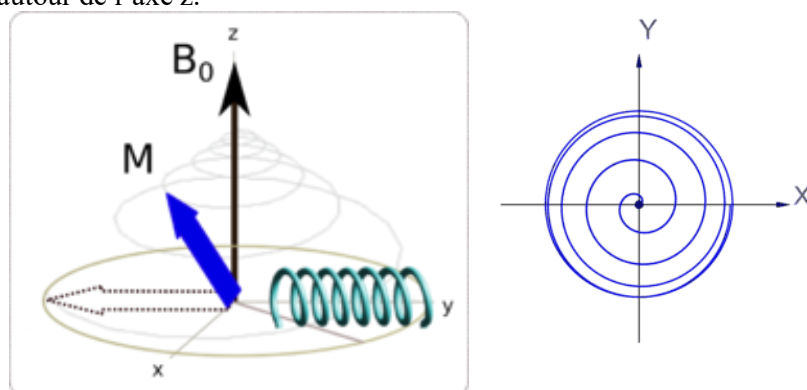




Le principe de la RMN est, comme toutes les spectroscopies, d'envoyer un rayonnement sur l'échantillon pour provoquer une transition entre niveaux énergétiques. Ici, une transition entre les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  est provoquée par l'absorption d'un rayonnement radiofréquence de fréquence  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ . Cette fréquence est appelée la fréquence de Larmor.

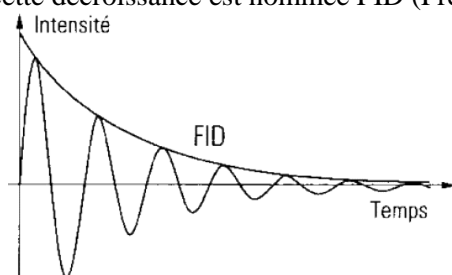
Cette description correspond à une vision quantique de la RMN. Une vision classique de la technique consiste à dire qu'il faut appliquer un champ magnétique  $B_1$  (oscillant sur l'axe  $y$  à la fréquence de Larmor) pour faire basculer l'aimantation globale de l'échantillon hors de sa position d'équilibre.

Le retour à l'équilibre se fait par un mouvement de précession de  $\mathbf{M}_0$  à la fréquence de Larmor autour de l'axe  $z$ .

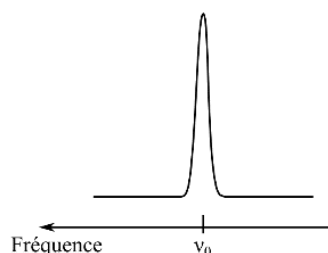


Ce mouvement de précession est la source du signal RMN. En effet, la projection de l'aimantation dans le plan  $xy$  peut être enregistrée par la bobine utilisée pour créer le champ magnétique  $B_1$  sur l'axe  $y$ . Cette bobine « voit » un aimant osciller à la fréquence de Larmor. Un phénomène d'induction génère alors un courant oscillant à la fréquence de Larmor.

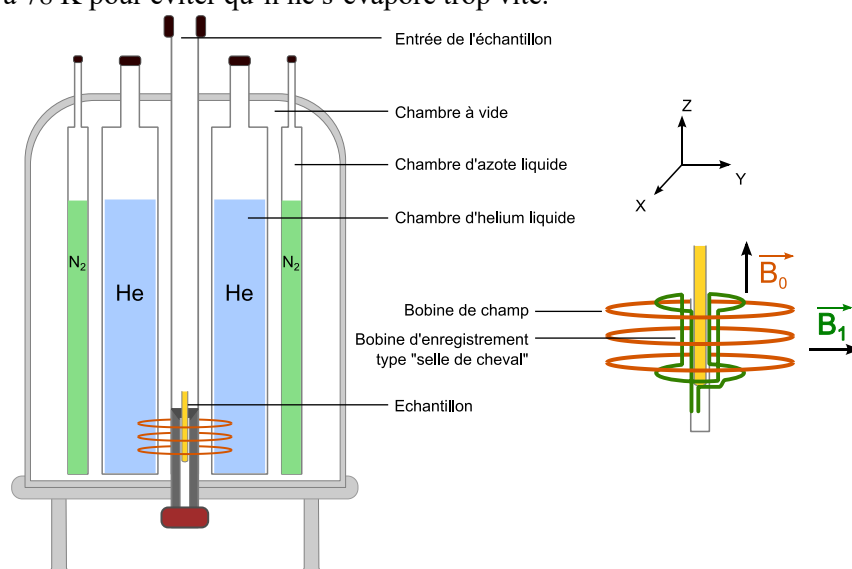
Le courant circulant dans la bobine d'enregistrement est un courant oscillant et décroissant, le tracé de cette décroissance est nommée FID (Free Induction Decay)



Une transformée de Fourier permet d'obtenir les fréquences des différentes composantes du signal de la FID. On obtient ainsi une image de tous les noyaux qui ont été excités par le champ  $B_1$  et qui effectuent un retour à l'équilibre. C'est le spectre RMN de l'échantillon.



- ❓ Pour créer un champ magnétique  $B_0$  intense (plusieurs teslas) il faut utiliser une bobine supraconductrice. Pour cela, dans les appareils puissants, la bobine est refroidie par un bain d'hélium liquide à 4 K. Le bain d'hélium est lui-même plongé dans un bain d'azote liquide à 78 K pour éviter qu'il ne s'évapore trop vite.



L'appareil dont vous disposez au laboratoire de l'Ecole est un appareil moins puissant et qui n'a pas besoin d'utiliser des fluides frigorigéniques. Le champ magnétique est créé par un électroaimant qui est alimenté en courant en permanence par une prise en 220 V.

Il est possible de décrire un spectromètre RMN par la valeur de son champ magnétique en tesla mais il est plus courant de donner la fréquence de résonance du proton pour cet appareil. On parle ainsi d'un spectromètre 500 MHz ou encore 1 GHz. L'appareil de paillasse que vous avez dans l'année est un 45 MHz



## NOTES

# ANNEXE : Liste des pictogrammes de sécurité



# ANNEXE : Liste des phrases H

## Mentions de danger relatives aux dangers physiques

**H200** : Explosif instable.

**H201** : Explosif ; danger d'explosion en masse.

**H202** : Explosif ; danger sérieux de projection.

**H203** : Explosif ; danger d'incendie, d'effet de souffle ou de projection.

**H204** : Danger d'incendie ou de projection.

**H205** : Danger d'explosion en masse en cas d'incendie.

**H220** : Gaz extrêmement inflammable.

**H221** : Gaz inflammable.

**H222** : Aérosol extrêmement inflammable.

**H223** : Aérosol inflammable.

**H224** : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.

**H225** : Liquide et vapeurs très inflammables.

**H226** : Liquide et vapeurs inflammables.

**H228** : Matière solide inflammable.

**H240** : Peut exploser sous l'effet de la chaleur.

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

**H242** : Peut s'enflammer sous l'effet de la chaleur.

**H250** : S'enflamme spontanément au contact de l'air.

**H251** : Matière auto-échauffante ; peut s'enflammer.

**H252** : Matière auto-échauffante en grandes quantités ; peut s'enflammer.

**H260** : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément.

**H261** : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables.

**H270** : Peut provoquer ou aggraver un incendie ; comburant.

**H271** : Peut provoquer un incendie ou une explosion ; comburant puissant.

**H272** : Peut aggraver un incendie ; comburant.

**H280** : Contient un gaz sous pression ; peut exploser sous l'effet de la chaleur.

**H281** : Contient un gaz réfrigéré ; peut causer des brûlures ou blessures cryogéniques.

**H290** : Peut être corrosif pour les métaux.

## Mentions de danger relatives aux dangers pour la santé

**H300** : Mortel en cas d'ingestion.

**H301** : Toxique en cas d'ingestion.

**H302** : Nocif en cas d'ingestion.

**H304** : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.

**H310** : Mortel par contact cutané.

**H311** : Toxique par contact cutané.

**H312** : Nocif par contact cutané.

**H314** : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.

**H315** : Provoque une irritation cutanée.

**H317** : Peut provoquer une allergie cutanée.

**H318** : Provoque des lésions oculaires graves.

**H319** : Provoque une sévère irritation des yeux.

**H330** : Mortel par inhalation.

**H331** : Toxique par inhalation.

**H332** : Nocif par inhalation.

**H334** : Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.

**H335** : Peut irriter les voies respiratoires.

**H336** : Peut provoquer somnolence ou vertiges.

**H340** : Peut induire des anomalies génétiques.

**H341** : Susceptible d'induire des anomalies génétiques.

**H350** : Peut provoquer le cancer.

**H351** : Susceptible de provoquer le cancer.

**H360** : Peut nuire à la fertilité ou au fœtus.

**H361** : Susceptible de nuire à la fertilité ou au fœtus.

**H362** : Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.

**H370** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.

**H371** : Risque présumé d'effets graves pour les organes.

**H372** : Risque avéré d'effets graves pour les organes.

**H373** : Risque présumé d'effets graves pour les organes.

**H350i** : Peut provoquer le cancer par inhalation.

**H360F** : Peut nuire à la fertilité.

**H360D** : Peut nuire au fœtus.

**H361f** : Susceptible de nuire à la fertilité.

**H361d** : Susceptible de nuire au fœtus.

**H360FD** : Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.

**H361fd** : Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.

**H360Fd** : Peut nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus.

**H360Df** : Peut nuire au fœtus. Susceptible de nuire à la fertilité.

## **Mentions de danger relatives aux dangers pour l'environnement**

**H400** : Très toxique pour les organismes aquatiques.

**H410** : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

**H411** : Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

**H412** : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

**H413** : Peut être nocif à long terme pour les organismes aquatiques.

## **INFORMATIONS ADDITIONNELLES SUR LES DANGERS**

### **Propriétés physiques**

**EUH 001** : Explosif à l'état sec.

**EUH 006** : Danger d'explosion en contact ou sans contact avec l'air.

**EUH 014** : Réagit violemment au contact de l'eau.

**EUH 018** : Lors de l'utilisation, formation possible de mélange vapeur-air inflammable/explosif.

**EUH 019** : Peut former des peroxydes explosifs.

**EUH 044** : Risque d'explosion si chauffé en ambiance confinée.

### **Propriétés sanitaires**

**EUH 029** : Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques.

**EUH 031** : Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.

**EUH 032** : Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique.

**EUH 066** : L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau.

**EUH 070** : Toxique par contact oculaire.

**EUH 071** : Corrosif pour les voies respiratoires.

### **Propriétés environnementales**

**EUH 059** : Dangereux pour la couche d'ozone.

**EUH 201** : Contient du plomb. Ne pas utiliser sur les objets susceptibles d'être mâchés ou sucés par des enfants.

**EUH 201A** : Attention! Contient du plomb.

**EUH 202** : Cyanoacrylate. Danger. Colle à la peau et aux yeux en quelques secondes. À conserver hors de portée des enfants.

**EUH 203** : Contient du chrome (VI). Peut déclencher une réaction allergique.

**EUH 204** : Contient des isocyanates. Peut produire une réaction allergique.

**EUH 205** : Contient des composés époxydiques. Peut produire une réaction allergique.

**EUH 206** : Attention! Ne pas utiliser en combinaison avec d'autres produits. Peut libérer des gaz dangereux (chlore).

**EUH 207** : Attention! Contient du cadmium. Des fumées dangereuses se développent pendant l'utilisation. Voir les informations fournies par le fabricant. Respectez les consignes de sécurité.

**EUH 209** : Peut devenir facilement inflammable en cours d'utilisation.

**EUH 209A** : Peut devenir inflammable en cours d'utilisation.

**EUH 210** : Fiche de données de sécurité disponible sur demande.

**EUH 401** : Respectez les instructions d'utilisation pour éviter les risques pour la santé humaine et l'environnement.

# ANNEXE : Liste des phrases P

## Prévention

**P101 :** En cas de consultation d'un médecin, garder à disposition le récipient ou l'étiquette.

**P102 :** Tenir hors de portée des enfants.

**P103 :** Lire l'étiquette avant utilisation.

**P201 :** Se procurer les instructions avant l'utilisation (explosibles, mutagénicité, toxicité...).

**P202 :** Ne pas manipuler avant d'avoir lu et compris toutes les précautions de sécurité (explosibles, mutagénicité, toxicité...).

**P210 :** Tenir à l'écart de la chaleur/des étincelles/des flammes nues/des surfaces chaudes – Ne pas fumer.

**P220 :** Tenir/stocker à l'écart des vêtements/.../matières combustibles.

**P221 :** Prendre toutes précautions pour éviter de mélanger avec des matières combustibles.

**P222 :** Ne pas laisser au contact de l'air.

**P223 :** Éviter tout contact avec l'eau, à cause du risque de réaction violente et d'inflammation spontanée.

**P230 :** Maintenir humidifié avec...

**P231 :** Manipuler sous gaz inerte.

**P232 :** Protéger de l'humidité.

**P233 :** Maintenir le récipient fermé de manière étanche.

**P234 :** Conserver uniquement dans le récipient d'origine.

**P235 :** Tenir au frais.

**P240 :** Mise à la terre/liaison équipotentielle du récipient et du matériel de réception.

**P241 :** Utiliser du matériel électrique/de ventilation/d'éclairage/.../ antidéflagrant.

**P242 :** Ne pas utiliser d'outils produisant des étincelles.

**P243 :** Prendre des mesures de précaution contre les décharges électrostatiques.

**P244 :** S'assurer de l'absence de graisse ou d'huile sur les soupapes de réduction.

**P250 :** Éviter les abrasions/les chocs/.../les frottements.

**P251 :** Récipient sous pression : ne pas perforer, ni brûler, même après usage.

**P260 :** Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols.

**P261 :** Éviter de respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/ aérosols.

**P262 :** Éviter tout contact avec les yeux, la peau ou les vêtements.

**P263 :** Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement.

**P264 :** Se laver... soigneusement après manipulation.

**P270 :** Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant le produit.

**P271 :** Utiliser seulement en plein air ou dans un endroit bien ventilé.

**P272 :** Les vêtements de travail contaminés ne devraient pas sortir du lieu de travail.

**P273 :** Éviter le rejet dans l'environnement.

**P280 :** Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.

**P281 :** Utiliser l'équipement de protection individuel requis.

**P282 :** Porter des gants isolants contre le froid/un équipement de protection des yeux/du visage.

**P283 :** Porter des vêtements résistant au feu/aux flammes/ignifuges.

**P284 :** Porter un équipement de protection respiratoire.

**P285 :** Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.

**P231+P232 :** Manipuler sous gaz inerte. Protéger de l'humidité.

**P235+P410 :** Tenir au frais. Protéger du rayonnement solaire.

## Intervention

**P301 :** En cas d'ingestion :

**P302 :** En cas de contact avec la peau :

**P303 :** En cas de contact avec la peau (ou les cheveux) :

**P304 :** En cas d'inhalation :

**P305 :** En cas de contact avec les yeux :

**P306 :** En cas de contact avec les lentilles :

**P307 :** En cas d'exposition :

**P308 :** En cas d'exposition prouvée ou suspectée :

**P309 :** En cas d'exposition ou d'un malaise

**P310 :** Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin

**P311 :** Appeler un centre antipoison ou un médecin

**P312 :** Appeler un centre antipoison ou un médecin en cas de malaise

**P313 :** Consulter un médecin

**P314 :** Consulter un médecin en cas de malaise

**P315 :** Consulter immédiatement un médecin

**P320 :** Un traitement spécifique est urgent

**P321 :** Traitement spécifique

**P322 :** Mesures spécifiques

**P330 :** Rincer la bouche

**P331** : NE PAS faire vomir

**P332** : En cas d'irritation :

**P333** : En cas d'irritation ou d'éruption cutanée :

**P334** : Rincer à l'eau fraîche/poser une compresse humide :

**P335** : Enlever avec précaution les particules déposées sur la peau

**P336** : Dégeler les parties gelées avec de l'eau tiède. Ne pas frotter les zones

**P337** : Si l'irritation oculaire persiste :

**P338** : Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

**P340** : Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer

**P341** : S'il y a difficulté à respirer, transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer

**P342** : En cas de symptômes respiratoires :

**P350** : Laver avec précaution et abondamment à l'eau et au savon

**P351** : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes

**P352** : Laver abondamment à l'eau et au savon

**P353** : Rincer la peau à l'eau/se doucher

**P360** : Rincer immédiatement et abondamment avec de l'eau la peau et les vêtements contaminés avant de les enlever

**P362** : Enlever les vêtements contaminés et les laver avant réutilisation

**P363** : Laver les vêtements contaminés avant réutilisation

**P370** : En cas d'incendie :

**P371** : En cas d'incendie important et s'il s'agit de grandes quantités :

**P372** : Risque d'explosion en cas d'incendie

**P373** : NE PAS combattre l'incendie lorsque le feu atteint les explosifs

**P374** : Combattre l'incendie à distance en prenant les précautions normales

**P375** : Combattre l'incendie à distance à cause du risque d'explosion

**P376** : Obturer la fuite si cela peut se faire sans danger

**P377** : Fuite de gaz inflammable : ne pas éteindre si la fuite ne peut pas être arrêtée sans danger

**P378** : Utiliser... pour l'extinction

**P380** : Évacuer la zone

**P381** : Éliminer toutes les sources d'ignition si cela est faisable sans danger

**P390** : Absorber toute substance répandue pour éviter qu'elle attaque les matériaux environnants

**P391** : Recueillir le produit répandu

## **Stockage**

**P401** : Stocker...

**P402** : Stocker dans un endroit sec

**P403** : Stocker dans un endroit bien ventilé

**P404** : Stocker dans un récipient fermé

**P405** : Garder sous clef

**P406** : Stocker dans un récipient résistant à la corrosion/récipient en... avec doublure intérieure résistante à la corrosion

**P407** : Maintenir un intervalle d'air entre les piles/palettes

**P410** : Protéger du rayonnement solaire

**P411** : Stocker à une température ne dépassant pas... °C/ ... °F

**P412** : Ne pas exposer à une température supérieure à 50°C/122°F

**P413** : Stocker les quantités en vrac de plus de... kg/... lb à une température ne dépassant pas...°C/ ...°F

**P420** : Stocker à l'écart des autres matières

**P422** : Stocker le contenu sous...

## **Élimination**

**P501** : Éliminer le contenu/récipient dans...





## NOTES



## NOTES



## NOTES



## NOTES



## NOTES