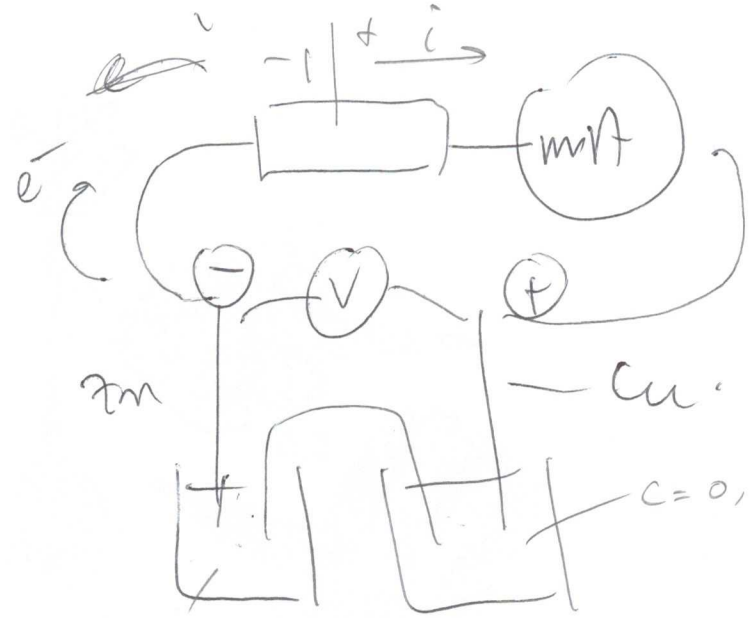
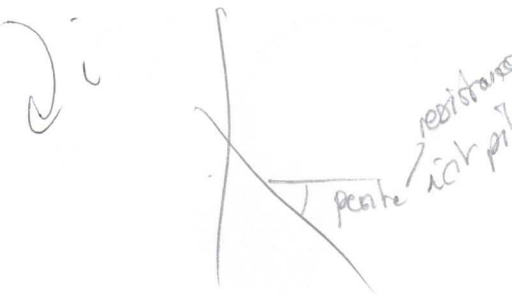
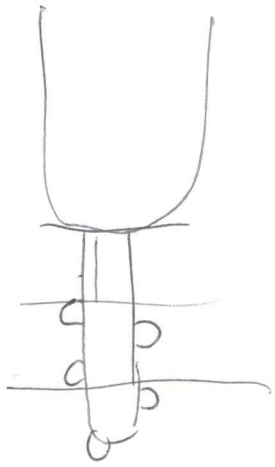
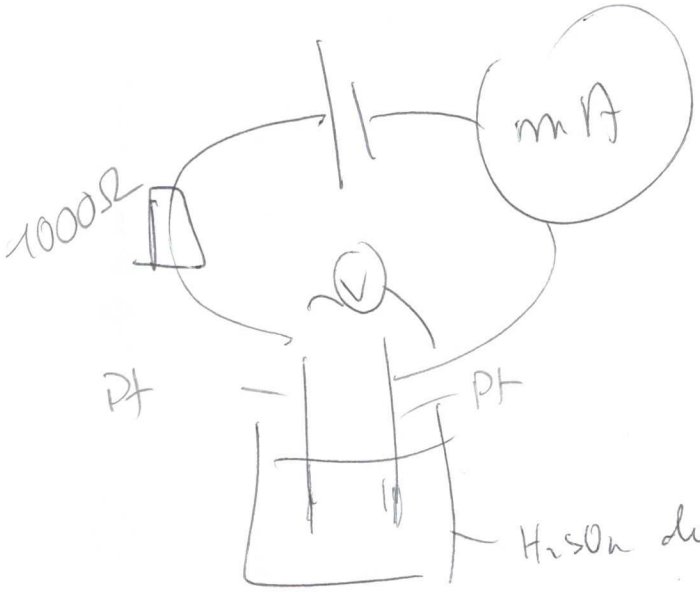


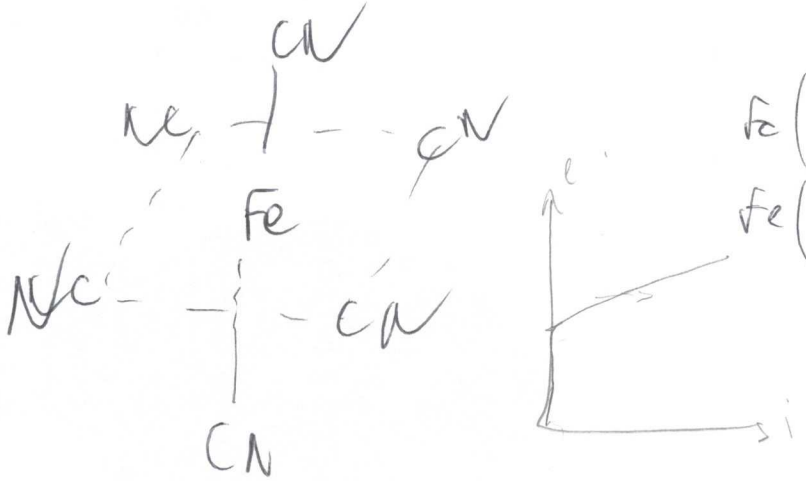






fct de (H_2SO_4).

distance des e⁻



$Fe(CN)_6^{4-}$ fer II

$Fe(CN)_6^{3-}$ Fer III

KNO_3 → Presque ∞ cond

$\Rightarrow r = 0$ $\Rightarrow$ pas de ddp dans le pont salin

Université de Lille 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Nom :
Prénom :

Master MEEF

TRAVAUX PRATIQUES

de

Chimie

I. Préparation de solutions titrées
II. Dosages volumétriques
III. Mesures électrochimiques
IV. Techniques de base de la chimie organique

❖ I) PREPARATION DE SOLUTIONS TITREES

La fabrication d'une solution titrée est une opération simple qui demande toutefois un minimum de connaissances en chimie et beaucoup de soin.
Elle consiste à introduire une certaine quantité de matière dans un solvant de façon à connaitre parfaitement le nombre de moles de soluté dans un litre de solution (et non dans un litre de solvant). Cela s'effectue en calculant la masse ou le volume de soluté à introduire dans un récipient de volume connu que l'on complètera ensuite avec le solvant.
Si le soluté est un corps pur, solide ou liquide, il suffit de connaître sa masse molaire pour calculer la masse à dissoudre puis de peser la quantité correspondante. Attention, de nombreux sels sont hydratés et les molécules d'eau doivent être comptabilisées dans le calcul de la masse molaire. Les formules complètes des sels sont généralement indiquées sur les étiquettes. Si ce n'est pas le cas, il est facile de se reporter à un catalogue de produits chimiques ou figurent toujours ces renseignements.
Si le soluté est une solution concentrée, on utilise généralement le pourcentage en masse indiqué sur le flacon. Notez que le pourcentage en masse ne permet de calculer la concentration molaire que si l'on dispose de la densité par rapport à l'eau de la solution concentrée.
Enfin, une solution très diluée s'obtient par dilution d'une solution plus concentrée, la pesée ou la mesure d'une très faible quantité de matière étant trop imprécise.
Quel volume d'ammoniaque technique doit-on utiliser pour fabriquer 1 litre de solution à 1mol/L ? (On rappelle que l'ammoniaque est une solution du gaz ammoniac).
Quelles sont les concentrations molaires des bidons d'acide chlorhydrique et acétique « techniques » ? (L'acide chlorhydrique est une solution obtenue après avoir fait barboter du chlorure d'hydrogène).
Quelle masse de sulfate de magnésium doit-on peser pour fabriquer 500 mL de solution 0,1 mol.L^{-1} ?
Comment faire une solution 0,001 mol.L^{-1} d'acide sulfurique à partir de l'acide concentré?

1) Mesure des volumes de liquide:

De très nombreux récipients gradués peuvent apparemment servir à la mesure des volumes : pipette, burette, éprouvette, bécher gradué, fiole jaugée.
Leurs utilisations sont pourtant très spécifiques et la précision obtenue varie considérablement avec la nature de l'instrument employé. On le constate en vérifiant par pesée la quantité de produit prélevée.
Attention, veillez toujours à la propreté des récipients utilisés et en particulier à ce qu'ils soient bien secs.

2) Pesée et dissolution de solides :

Elle s'effectue nécessairement en deux temps le premier consistant à tarer un récipient vide et le second à le peser plein. Lorsqu'on doit peser une petite quantité de solide, utiliser un petit bécher.
On introduit ensuite le solide dans le récipient servant à la dilution et on complète avec de l'eau. Lorsque ce récipient est une fiole jaugée, ce qui est le cas le plus fréquent, on dissout le solide dans une petite quantité d'eau distillée dans un bécher ou un erlenmeyer que l'on verse ensuite dans la fiole. Le récipient sera ensuite rincé à l'eau distillée et l'eau de rinçage également introduite dans la fiole.

Concentration des solutions commerciales :

Produits	masse molaire	% (en masse)	densité	Concentration (en mol / L)
acide chlorhydrique (HCl)				
acide sulfurique (H_2SO_4)				
acide nitrique (HNO_3)				
acide phosphorique (H_3PO_4)				
acide acétique (CH_3CO_2H)				
ammoniaque (NH_3)				
eau oxygénée (H_2O_2)				
eau de Javel ($NaClO$)				
chlorure ferrique ($FeCl_3$)				

Ecrivez les demi-équations électroniques ainsi que le bilan de la réaction bilan du dosage de l'iode par le thiosulfate.

Mode opératoire :

Dans la burette : solution de thiosulfate de sodium 0,1 mol.L^{-1}

Dans le bécher : 15 mL de KI à 5%
10 mL de KIO_3 à 5%
10 mL de solution d'HCl (environ à 0,1 mol.L^{-1}) à doser .

Indiquez en justifiant quels instruments de verrerie vous utilisez pour mesurer ces volumes.

Le diiode apparait immédiatement ; on dose alors par la solution de thiosulfate jusqu'à ce que la solution soit jaune pâle ; on ajoute quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon[1] ou de thiodène, et on continue le dosage jusqu'à décoloration complète.

Calculez la concentration de la solution d'acide.

2) Dosage manganimétrique de l'eau oxygénée.

(Références bibliographiques possibles : l'oxydoréduction ; Sarrazin-Verdaguer , De la famille rédox ; Cachau-Héreillat).

Principe : dosage rédox direct de H_2O_2 (réducteur) par le permanganate (oxydant).

Trouvez les deux valeurs de potentiels rédox des 2 couples (à pH=0).

Ecrivez les demi-équations électroniques ainsi que le bilan de la réaction bilan du dosage.

Proposez un protocole expérimental à l'enseignant pour doser la solution d'eau oxygénée environ 0,1 mol/L) par du permanganate. Il est conseillé de réaliser ce dosage à 50°C (chauffage à la plaque chauffante) environ car la réaction est lente à température ambiante.

La réaction est auto-catalytique. Précisez signification de ce terme. Au lieu de chauffer que proposeriez-vous pour accélérer la réaction?

Dosez l'eau oxygénée.

3) Dosage d'une eau de Javel.

Le titre d'une eau de Javel peut être exprimé de différente manière.

Le degré chlorométrique (n'est plus utilisé) est le nombre de litres de dichlore libérés par un litre de solution lors de l'action de HCl en excès.

Ecrivez la réaction correspondante et reliez concentration molaire et degré chlorométrique.

Le pourcentage de chlore actif (%c.a.) est la masse de dichlore dissoute dans de l'eau en milieu basique pour avoir 100 g de solution.

Ecrivez la réaction correspondante et reliez le pourcentage de chlore actif (de densité d) à la concentration molaire.

Principe du dosage : transformation des ions ClO^- en I_2 et dosage du diiode formé.

Oxydation des ions iodure par ClO^-.

Ecrivez les demi-équations électroniques ainsi que le bilan de la réaction bilan du dosage.

Trouvez dans la littérature un protocole expérimental et proposez-le à l'enseignant.

Un des points importants de ce dosage, est le pH auquel il est réalisé.

Discutez de ce point sur la base du tracé E=f(pH) de l'iode superposé à celui du Chlore.

Dosez l'eau de Javel.

---

[1] Pour préparer de l'empois d'amidon : dissoudre 1g d'amidon dans 50 mL d'eau distillée. Verser le tout dans 300 mL d'eau bouillante. Porter à ébullition puis filtrer la solution froide.

❖ III)-MESURES ELECTROCHIMIQUES

1) Mesures de différences de potentiel.

Différents types d'électrode

Qu'est-ce qu'une électrode ?

Définir les termes d'électrodes de 1ère espèce, 2ème espèce, 3ème espèce et électrode spécifique.

Les électrodes sont fragiles et couteuses.

Electrodes métalliques

Il faut savoir reconnaître les différentes électrodes. Les électrodes de Cu, Zn, Fe, Pb sont de simples plaques métalliques sur lesquelles on adapte une pince crocodile reliée à un câble électrique. Ces électrodes doivent être presque toujours décapées avant utilisation.

Vous devez reconnaitre les différentes plaques métalliques suivant leur couleur, leur densité relative, l'aspect de leur surface et leur propriété magnétique pour certaines.

Il faut aussi savoir distinguer l'électrode de platine et l'électrode d'argent. Ces dernières ne doivent pas être décapées mécaniquement mais chimiquement.

Electrode de verre

Le potentiel de cette électrode est une fonction affine du pH (pour des solutions de pH 2 à 12).

Trouvez les différentes électrodes de pH sur le portoir d'électrodes.

Trouvez dans la littérature les schémas correspondant, et reproduisez l'un d'entre eux sur votre cahier de laboratoire.

Electrodes à hydrogène

Trouvez dans la littérature un schéma de cette électrode, et étudiez son principe de fonctionnement. Elle est rarement utilisée pour des mesures quantitatives.

Electrodes de référence :

Caractérisées par un potentiel constant indépendant du milieu dans lequel elles sont plongées, ces électrodes sont de 3 types : calomel, sulfate mercureux et argent/chlorure d'argent. Il faut savoir les distinguer sans ambigüités.

En pH-métrie, il n'est pas possible d'utiliser l'électrode au sulfate mercureux comme référence.

La plupart du temps, on utilise une électrode combinée en pH-métrie. Cette électrode combine l'électrode indicatrice (électrode de verre) et une électrode de référence.

Quelle est cette électrode de référence ?

La conservation et le rangement des électrodes sont primordiaux pour la durée de vie et la bonne réponse des électrodes. Après chaque mesure ou chaque dosage les électrodes doivent être sorties du milieu réactionnel et rincées à l'eau.

Les électrodes métalliques sont conservées à l'air libre après séchage. L'électrode au platine doit être remise dans son embout en plastique, ou s'il n'y en a plus dans le portoir d'électrodes la tête en haut. Idem pour l'électrode d'argent

par exemple. On peut aussi remplir un pont (avec 2 embouts de verre fritté) avec cet électrolyte. On peut mieux faire avec un pont salin gélifié par de l'agar agar.

MANIPULATIONS

Etalonnage des pH-mètre : entrainez-vous à étalonner les pHmètres.

Pile Daniell

Pile Cu^{2+}/Cu //Zn^{2+}/Zn

Utilisez des solutions à 0.1 $mol.L^{-1}$. Relevez dans les tables les E°

Mesurer la tension à vide de de la pile

Mesure du potentiel Fe^{3+}/Fe^{2+}

Utiliser le sel de Mohr et l'alun de fer à 0,1 $mol.L^{-1}$

Electrodes : Pt et ref. Relevez la tension lue, et comparez avec la littérature.

2) Conductimétrie.

La résistance d'une solution est fonction de la nature des ions qui y sont dissous et de leur concentration.

Un conductimètre mesure la résistance R d'un certain volume de solution compris entre deux plaques identiques en platine platiné de surface S et situées à une distance « l » l'une de l'autre. L'ensemble des deux plaques est relié à l'appareil par un câble muni d'une fiche spéciale : c'est la cellule de conductimétrie.

Faites un schéma d'une cellule de conductimétrie.

On a les relations suivantes : $R= 1/\sigma$ et $\chi= \sigma\ l/S$ (R résistance σ conductance χ conductivité de la solution considérée)

Précisez les unités des différentes grandeurs.

Le rapport l/S doit être déterminé avec précision. C'est la constante de la cellule de conductimétrie. L'étalonnage de la cellule consiste à déterminer la valeur de cette constante en mesurant la résistance d'une solution de conductivité connue. La conductivité d'une solution étant fonction de sa concentration mais aussi de sa température, il faut bien entendu mesurer cette dernière pour étalonner l'appareil.

Sur votre cahier, décrire et commentez le schéma de fonctionnement d'un conductimètre.

MANIPULATIONS

Etalonner la cellule de conductimétrie.

Détermination de la concentration en chlorure de sodium dans un sérum physiologique. (Term S)

Préparer une gamme étalon de chlorure de sodium : $10{,}0.10^{-3}$; $8{,}0.10^{-3}$; $6{,}0.10^{-3}$; $4{,}0.10^{-3}$ et $2{,}0.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Utiliser des fioles jaugées de volumes appropriés.

Mesurez la conductivité de chaque solution (Il faut toujours commencer par les solutions les moins concentrées). Mesurer la conductivité de l'eau distillée.

Tracer la droite d'étalonnage : Conductivité = f(C)

Précisez les unités utilisées.

En vous référant à l'étiquette du sérum physiologique, faites une dilution appropriée (diluez 20 fois) et mesurez la conductivité de cette solution. Déterminez la concentration de chlorure de sodium.

NOTA

L'état de surface des plaques de Pt se modifie avec le temps et il peut être nécessaire de régénérer la cellule. Pour ce faire, on effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique à 5% en utilisant les deux plaques comme anode et cathode puis en inversant la polarité. Le conductimètre Tacussel possède une position "électrolyse" dans ce but. Une durée d'électrolyse de 2 fois 5 min est en général suffisante.

2) LA DISTILLATION

C'est la principale méthode de séparation des constituants d'un mélange liquide. Exploitant les différences entre les températures d'ébullition de ces constituants, la distillation peut être également mise à profit pour isoler un produit au cours d'une réaction, déplacer un équilibre, éliminer un solvant.

Les connaissances théoriques correspondent aux chapitres sur les diagrammes binaires liquide-vapeur.

On recueille trois fractions :

Fraction de tête : correspond au début de la distillation, lorsque la température en haut de la colonne est inférieure à la température d'ébullition du produit recherché.

Fraction principale : lorsque la température du haut de la colonne est constante ; la vapeur qui se condense dans le réfrigérant est alors pure.

Fraction de queue : en fin de distillation, le produit en haut de la colonne n'est plus pur et la température diminue généralement (elle peut remonter si un autre composé distille).

Si la colonne à distiller s'engorge (bouchon de liquide dans la moitié supérieure de la colonne de Vigreux), il faut diminuer rapidement le chauffage (en descendant le chauffe-ballon ou le bain Marie). On ne doit jamais commencer une distillation avec un bouilleur rempli au-delà de la moitié et on commence toujours une distillation avec le bouilleur froid.

On ne distille jamais « à sec » c'est-à-dire jusqu'à disparition totale de liquide dans le bouilleur.

Manipulation :

Séparation d'un mélange eau/acétone à pression atmosphérique.

Retrouvez les températures d'ébullition dans les tables.

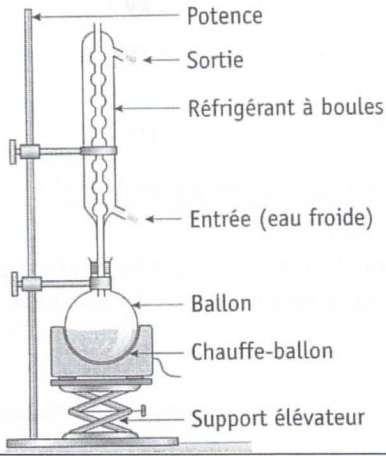
Distillez avec **un montage de distillation fractionnée (colonne Vigreux)**, un mélange de 25 mL d'eau et de 25 mL d'acétone. Récupérez le distillat dans des éprouvettes graduées qui seront changées au moment opportun.

Tous les 3 ou 4 mL recueillis, notez :

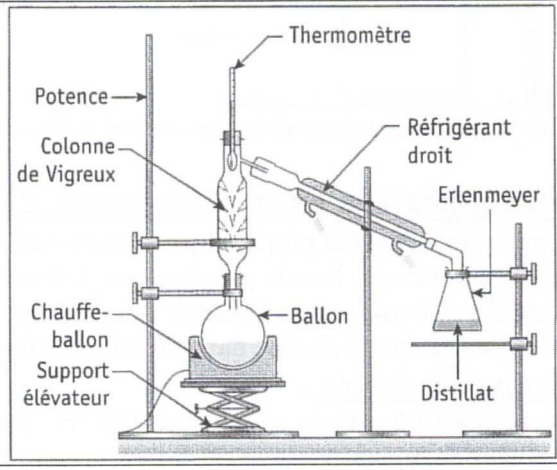
V le volume distillé

T la température en tête de colonne.

Tracez T=f(V)



Montage à reflux



Montage de distillation fractionnée

Extraction multiple :

Procédez à trois extractions (3x35 mL d'éther) successives de 50 mL d'une solution d'acide propanoïque.

Dosez l'acide restant dans la phase aqueuse à l'issue de la troisième extraction. Faites les mêmes calculs qu'au paragraphe précédent

Conclusion.

4) LA FILTRATION

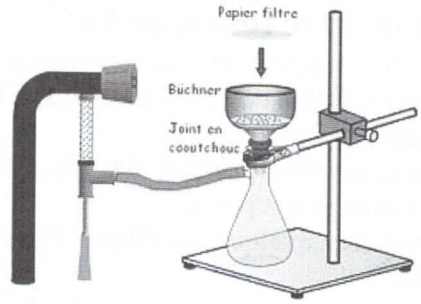
Elle permet la séparation solide - liquide d'un mélange hétérogène. Le filtre retient le solide et laisse passer le filtrat.

Filtration par gravité :

On utilise un entonnoir dans lequel on place un filtre plissé. (il est déconseillé de remuer le contenu du filtre avec une spatule ou un autre objet, la conséquence habituelle étant alors de crever le papier filtre...)

Filtration par aspiration :

On utilise une fiole à vide surmontée d'un entonnoir Buchner dans lequel on a placé un filtre rond et on aspire dans la fiole au moyen d'une trompe à eau.



Important : la fiole à vide doit toujours être maintenue par une pince fixée à un support par une noix. Le tuyau reliant la trompe à vide à la fiole doit être à parois suffisamment épaisses pour ne pas s'écraser (pas de feuille anglaise).

5) LA RECRISTALLISATION

Technique de purification des solides reposant sur la différence de concentration entre le composé à purifier largement majoritaire et les impuretés largement minoritaires.

On dissout le solide à purifier dans le minimum de solvant chaud. On filtre une première fois de façon à éliminer les impuretés insolubles à chaud (cas d'une filtration à chaud (rare)).

On laisse alors la solution se refroidir lentement : la solubilité diminuant le compose à purifier repasse en phase solide (il recristallise) alors que les impuretés, en concentration nettement plus faible, restent en solution.

Pour les solides ils existent des entonnoirs à solide (en plastique avec un « passage » plus large pour ne pas boucher l'entonnoir).
On introduit alors le solvant dans la fiole en faisant couler l'eau sur les parois de façon à récupérer le solide qui s'y est déposé. On arrête de verser quand la moitié ou les 2/3 de la fiole sont atteints, ce qui permet d'agiter vigoureusement.
NE JAMAIS REMPLIR COMPLETEMENT (JUSQU'AU TRAIT DE JAUGE) LA FIOLE AVANT D'AVOIR DISSOUT LE SOLIDE.
Tous les solides ne sont pas solubles dans l'eau : si une dissolution semble difficile, vérifiez dans les tables de produits de solubilité que le sel est effectivement soluble.
Certains sels ne sont également solubles que dans une zone de pH déterminée. On peut trouver les informations en consultant les tables de solubilités des hydroxydes, des sulfures etc...

3) Unité de concentration :

Voir le chapitre sur les dosages volumétriques.

4) Stockage des solutions :

Il s'effectue dans des flacons en verre munis d'un bouchon à vis.
IL EST INTERDIT DE STOCKER UNE SOLUTION DANS UNE FIOLE JAUGEE
Certaines solutions doivent se conserver à l'abri de la lumière (sels d'Argent par exemple).
D'autres voient leur concentration diminuer lentement, soit par suite de réaction avec l'eau (permanganate, eau de Javel…), peroxyde d'hydrogène (dismutation), soit avec le CO_2 de l'air (ex : soude). Ces solutions peuvent toutefois encore être utilisées mais pour des expériences plutôt qualitatives.

❖ II) DOSAGES VOLUMETRIQUES

Détermination de l'équivalence par changement de coloration.
Ces dosages s'effectuent très simplement au moyen d'une burette et d'un bécher (ou erlenmeyer).
L'équivalence est repérée grâce à un changement de couleur.
Un dosage doit être quantitatif et rapide. Les réactions sont totales et instantanées.
Si un indicateur est utilisé, sa variation de couleur doit être rapide.
L'intérêt des dosages volumétriques réside dans la simplicité de leur mise en œuvre.

Remarques importantes
Si une concentration est exprimée en %, il s'agît toujours d'un pourcentage en masse.
Exception : le degré alcoolique indiqué pour les vins et alcools du commerce correspond au % en volume.
Ainsi l'alcool à 90° est constitué de 90% d'éthanol en volume (90 mL d'éthanol pour 100 mL de solution).
La molarité représente le nombre de moles par litre mol/L. On peut trouver une ancienne notation : M.
Une solution 0,03 $mol.L^{-1}$ (ou M) contient 0,03 mole de soluté par litre de solution
La mol/m^3, unité S.I. n'est pas utilisée dans la pratique (**sauf pour la conductimétrie**).
La Normalité est exclue des programmes du secondaire. Elle peut ne pas être utilisée. Sa définition sera revue au cours des rappels de cours.
La densité d'un corps (par rapport à l'eau dès lors qu'il s'agit d'un liquide) est le rapport de la masse volumique de ce liquide sur la masse volumique de l'eau. La masse volumique de l'eau étant très voisine de 1 g/mL, la valeur numérique de la densité a pratiquement la même valeur que la masse volumique de ce liquide exprimée en g/mL. Mais la densité n'a pas d'unité.
La connaissance de la densité est indispensable pour convertir une concentration de % massique en molarité.

1) Dosage iodométrique d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique

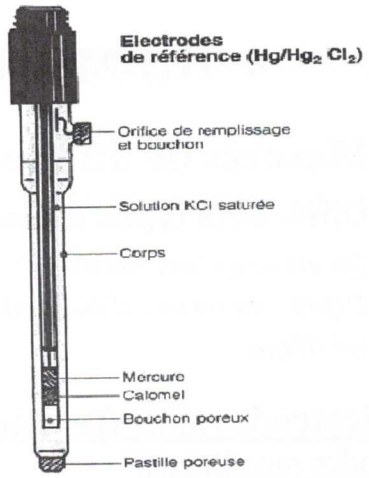
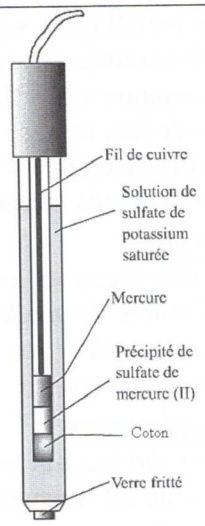
Principe : on fait réagir tous les ions H^+ suivant une réaction qui forme quantitativement du diode que l'on dose en suite.
En milieu acide, l'ion iodate IO_3^- peut oxyder l'ion iodure I^- en diode I_2.
Trouvez les valeurs de $E°_1$ et $E°_2$ des couples rédox IO_3^-/I_2 à pH=0 et I_2/I^-.
Ecrivez la demi équation électronique relative au couple IO_3^-/I_2.
Donnez l'expression du potentiel de ce couple en fonction de $E°_1$, du pH et des concentrations.
Montrez que l'iodate oxyde les ions iodure à pH=0 mais qu'il ne le fait pratiquement pas à pH=7.
Cherchez dans la littérature le diagramme potentiel-pH de l'iode et représentez-le sur votre cahier de laboratoire.
Ecrivez la réaction bilan de l'oxydation des ions iodure par les ions iodate en milieu acide.
En présence d'un excès d'ions iodate et iodure par rapport aux ions hydronium, le nombre de moles d'iode formé est proportionnel à la quantité d'acide présente initialement. Il suffit alors de doser l'iode classiquement par le thiosulfate.

4) Dosage des ions chlorures par la méthode de Charpentier Volhard.

Principe : réaction de Cl- avec un excès connu d'ion Ag+ puis dosage de cet excès (dosage en retour) par les ions thiocyanate en présence de Fe^{3+}.
L'équivalence est repérée par l'apparition d'une coloration rouge.
Ecrivez les réactions successives mises en jeu lors de ce dosage.
Expliquez l'apparition de la coloration rouge à la fin du dosage.

Mode opératoire :
Dans la burette KSCN 0,1 mol/L
Dans le bécher : 10 mL de la solution de chlorure de sodium à 0,1 mol/L.
5 ml d'acide nitrique 6 $mol.L^{-1}$
20 mL de nitrate d'argent 0,1 $mol.L^{-1}$.
1 mL de solution saturée d'alun de fer (140 g/L)
Dosez l'excès d'ion argent par le thiocyanate de potassium jusqu'à l'équivalence. Relevez le volume versé. La coloration disparait ensuite. Pourquoi ?
Trouvez dans la littérature les produits de solubilité du chlorure d'argent et du thiocyanate d'argent.
Proposez à l'enseignant une méthode permettant d'éviter cette décoloration. Cherchez dans la littérature d'autres protocoles expérimentaux pour le dosage de Chapentier Volhard.
Calculez le titre en ions Cl^-.
Pourquoi ajoute-t-on de l'acide nitrique et non un autre (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) ?

Autre méthode
Le dosage de **Mohr** permet aussi de doser les ions chlorures.
Cherchez dans la littérature un mode opératoire.
Attention à l'utilisation du chromate de potassium (Voir la fiche produit).
On ne manipule pas le solide, mais on peut lors de cette manipulation utiliser quelques gouttes d'une solution très diluée (déjà préparée) avec les précautions adéquates.
A part consigne du B.O., on ne fait pas ce dosage.

l'électrode au calomel saturée (ECS de potentiel 0,25V à 25°C) est gainée en rouge et est conservée dans une solution de KCl saturée.	
l'électrode au sulfate mercureux (ESM de potentiel 658 mV à 25°C) est gainée en bleu (ou possède un point bleu peint sur son enveloppe pour les plus anciennes). Elle est conservée dans une solution de sulfate de potassium saturée.	

Millivoltmètres et pHmètre :

pour mesurer une f.e.m., il suffit de relier les deux bornes d'un millivoltmètre aux deux électrodes en respectant la polarité, aucun étalonnage n'est nécessaire.
Pour la mesure d'un pH, l'appareil convertit une ddp en pH. Cette conversion s'effectue à l'aide d'un circuit analogique comprenant deux potentiomètres réglables.
Les câbles en provenance des électrodes se branchent à l'arrière des appareils. Pour les divers appareils du laboratoire, cherchez la notice d'utilisation et regardez les branchements sur le panneau arrière.

Montage :

La pile dont on mesure la f.e.m. peut être réalisée dans un ou deux récipients. Dans tous les cas, le type de verrerie utilisée sera un bécher de taille suffisante pour que l'on puisse y introduire les 2 électrodes et le cas échéant l'extrémité d'une burette.
L'électrode de référence (souvent l'électrode au calomel) peut être protégée par une allonge de protection.
Les électrodes doivent être fixées par leur partie plastique, doivent être à la même hauteur, et ne doivent pas être touchées un barreau aimanté (s'il y en a un).
Quand on utilise deux récipients, ils doivent être reliés par un pont conducteur. Une solution rapide mais peu élégante consiste à imbiber du papier filtre plié avec une solution de KNO_3

❖ IV) Techniques de base de la chimie organique

RECOMMANDATION S TRES IMPORTANTES

Ne JAMAIS utiliser les solvants volatils (*) à proximité d'une flamme ou source de chaleur.
Éther diéthylique, toluène, xylène, éther de pétrole, chloroforme, solvants chlorés éthanol et autres alcools

En cas d'incendie sur la paillasse, étouffer la flamme avec un chiffon humide.

Pour chauffer on utilise soit un chauffe ballon électrique (environ 400°C max en fonction du modèle), soit le bain Marie (max 100°C), le bain d'huile (max 200-250°C), ou le bec électrique (max 800°C). Dans le cas du chauffage au bain Marie, on utilise soit des cristallisoirs en Pyrex, soit une « casserole »métallique (en aluminium pour la rotation du barreau aimanté).

La verrerie rodée doit être légèrement graissée pour éviter les grippages et assuré l'étanchéité. Une fois la manipulation terminée, on élimine la graisse des rodages avec un papier essuie-tout imbibé d'acétone.

Utilisez la verrerie adéquat et avec des volumes adaptés (on ne dépasse pas la moitié de la contenance du récipient).

En général, lors des synthèses organiques, on utilise au maximum 5g de produit. On peut assez souvent travailler avec 2 ou 3g de produit.

Les montages doivent être stables. Les systèmes de chauffage sont surélevés sur des supports élévateurs boy. Il faut pouvoir descendre le système de chauffage si la réaction s'emballe ; on utilise donc des pinces et des supports pour maintenir la verrerie en différents endroits. Attention, le montage doit conserver une faible amplitude de mouvement et on ne doit donc pas serrer trop fort les pinces. Les doigts des pinces doivent être recouverts de caoutchouc.

Bibliographie :

Chimie organique expérimentale, M. Blanchard et al. Hermann ed.
Chimie organique expérimentale, M. Chavanne et al. Modulo ed.
A textbook of practical organic Chemistry, Vogel, Longrnans ed.

1) LE REFLUX

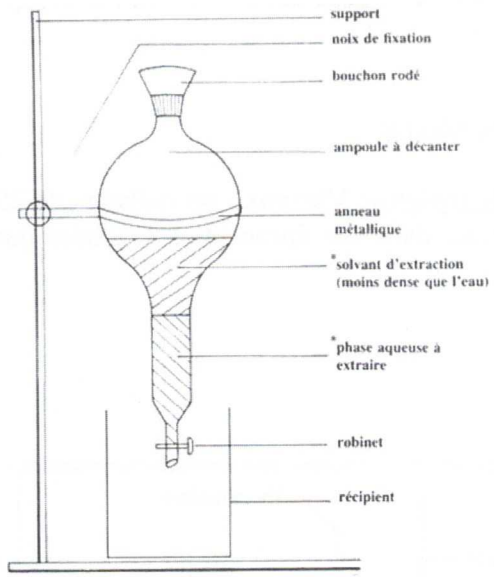
Il permet la réalisation d'une réaction à température constante, la température de reflux du solvant voisine de sa la température d'ébullition. On consomme ainsi peu de solvant. De plus le chauffage permet d'accélérer la réaction.

Le reflux est l'état d'équilibre thermique obtenu lorsque le mélange est en ébullition et que les vapeurs dégagées se condensent sur les parois froides d'un réfrigérant qui surmonte le ballon. Le corps qui distille est généralement le solvant est constamment recyclé.

Le chauffage est réglé de sorte que les vapeurs ne dépassent pas la moitié de la hauteur du réfrigérant la solution est agitée magnétiquement au moyen d'un agitateur magnétique chauffant si le chauffage s'effectue au bain marie. Si ce n'est pas le cas, on introduit quelques grains de pierre ponce pour réguler l'ébullition.

3) EXTRACTION

L'extraction consiste à transférer de façon aussi sélective que possible une espèce chimique d'une phase à une autre.
La phase à laquelle on aboutit est généralement un liquide dans lequel le composé recherché est soluble. La phase de départ peut être soit un mélange solide (extraction solide-liquide) soit plus fréquemment une solution (extraction liquide-liquide).
L'extraction liquide-liquide s'effectue dans une ampoule à décanter que l'on pose sur un support.
Il convient de ne pas confondre ampoule à décanter et ampoule à brome.
On introduit la phase à extraire et le solvant d'extraction (non miscibles) avec un entonnoir.
On agite l'ampoule après l'avoir bouchée et avoir refermé le robinet.
On élimine la surpression en ouvrant le robinet de temps en temps, le robinet étant dirigé vers le haut sous la hotte (éviter les voisins).
On décante et on sépare les phases.
Si le volume de solvant dont on dispose est limité, il est préférable de réaliser l'extraction en plusieurs fractions successives plutôt qu'en une seule fois. (Ceci est facilement démontrable. Essayez)



**l'ordre des solvants dépend des densités (ici on a le cas le plus classique)*

Manipulation (Ref : Chavanne, chimie organique expérimentale))

Extraction de l'acide propanoïque d'une solution aqueuse par de l'éther.
Dosez par titrage l'acide propanoïque 1,0 mol.L^{-1} par la soude 0,5 mol.L^{-1} (prendre une prise d'essai de 10 mL mettre la soude dans la burette). Quel indicateur utilisez-vous ? Pourquoi ?
Déduisez la masse d'acide dans 50 mL de solution.

Extraction simple :

Introduisez 50 mL de solution et 105 mL d'éther diéthylique dans une ampoule à décanter. Réalisez l'extraction.
Dosez l'acide restant dans la phase aqueuse. Prendre une prise d'essai de 20 mL de solution.
Calculez la masse d'acide extraite puis le coefficient de partage. K= Corga/Caqueux

Synthèse de l'aspirine

Préparation et recristallisation de l'aspirine.

Mode opératoire :

Dans un erlenmeyer, on place :
5 g d'acide salicylique,
7 mL d'anhydride acétique
2 gouttes d'acide sulfurique concentré.
Equipez l'erlenmeyer d'un réfrigérant à air (tube en verre d'une vingtaine de cm). Chauffer au bain Marie et agiter pendant 10 à 15 mn vers 60°C.
Laisser refroidir. Ajouter en agitant 40 mL d'eau environ. Refroidir dans un bain glacé. Filtrer sur Büchner.
Ecrivez le bilan de la réaction.
Ecrivez le mécanisme détaillé de la réaction.
A quoi sert l'acide sulfurique ?

Nous allons montrer que l'aspirine obtenue contient des impuretés qui peuvent être éliminées par recristallisation.
Solution d'aspirine non purifiée :
Placez environ 1/3 des cristaux d'aspirine dans un peu d'eau et agiter 5 mn.

Test des phénols (au chlorure ferrique Fe^{3+})

Dans la bibliographie, cherchez le test permettant de caractériser les phénols.
Filtrez et ajoutez 2 gouttes d'une solution de $FeCl_3$ à 10% dans le filtrat.
Prenez un portoir de tube à essais
Dans un tube à essai, placez une pointe de spatule d'acide salicylique dans une solution de chlorure ferrique. Ce tube représente le test positif.
Dans un autre tube à essai, introduisez quelques millilitres d'une solution de chlorure ferrique. Ce tube représente le test négatif.
Dans un dernier tube à essai, placez une pointe de spatule d'aspirine non recristallisée dans une solution de chlorure ferrique.
Observez et concluez.
A quoi est due la coloration observée ?
Ecrivez le bilan de la réaction correspondante.

Recristallisation

Placez les 2/3 d'aspirine *restant*s dans un erlenmeyer, et recouvrez par quelques mL d'un mélange eau–éthanol (60-40). Chauffez jusqu'à ébullition. Si tout le solide n'est pas dissout rajouter une petite portion de solvant. Porter de nouveau à ébullition. Quand tout est dissout, laisser refroidir lentement à température ambiante.
Filtrer la solution froide sur Büchner.
Prélevez la moitié des cristaux recristallisés et les introduire dans un peu d'eau. Agitez et ajoutez 2 gouttes de $FeCl_3$ dans le filtrat.
Concluez ?