

TECHNIQUE ET PRECISION D'UN DOSAGE

TECHNIQUE ET PRECISION DES DOSAGES

On vous demandera la plus grande précision dans la façon d'effectuer vos mesures de volumes et vos pesées. Cette séance de travail doit vous permettre de vous situer par votre résultat dans l'éventail des mesures qui seront obtenues autour de la mesure correcte, celle que l'on peut espérer réaliser avec l'appareillage utilisé.

Voyez dans le fascicule "Notices Techniques" les chapitres concernant l'évaluation des résultats, le nombre de chiffres significatifs à considérer, les erreurs dues à la lecture et à la construction même des instruments. Un calcul d'erreur sera effectué pour chaque mesure. Si votre résultat se trouve en dehors des limites acceptables, un plus grand soin devra être porté à la pratique du dosage, à l'utilisation correcte des appareils de mesure.

Pour cela, avant chaque séance, vous lirez les annexes (n° 1 utilisation des balances et n° 2 : la verrerie).

Vous suivrez chaque geste de l'assistant qui vous en fera la démonstration préalable.

Vous ferez ensuite plusieurs essais jusqu'à obtenir une mesure correcte. Un dosage se termine par la lecture d'un volume versé par la burette. Reproduire le dosage jusqu'à obtenir deux ou trois résultats concordants à 0,1 cm³ près.

Dosage du fer ferreux par le permanganate de potassium

Observez attentivement le matériel mis à votre disposition : becher, erlen meyer, pipette de 10 cm³, burette de 25 cm³, fiole jaugée de 100 cm³, éprouvette ; voyez comment ces instruments sont jaugés ou gradués.

. Principe de dosage : On réduit KMnO₄ par FeSO₄ en milieu acide. La théorie détaillée de ce dosage sera abordée dans la 3e série de manipulations. Ici, nous nous efforcerons simplement d'obtenir le résultat volumétrique le plus précis possible.

. Trouvez un protocole de dosage : sachant que :

- Vous préparerez une solution de sel ferreux à 0,02 mole/litre en pesant la quantité convenable de cristaux (voir l'étiquette des flacons).
- Le permanganate (violet) est décoloré au cours de sa réduction. Lorsque tout le sel ferreux sera oxydé, la 1e goutte en excès de KMnO₄ (solution aqueuse) va teinter la solution en rose.

$$n = CV = \frac{m}{M}$$
$$m \Rightarrow C$$

TECHNIQUE D'UN DOSAGE VOLUMETRIQUE

Un dosage consiste à neutraliser exactement une liqueur par une autre dont le titre est connu. Afin de réaliser le dosage avec le maximum de précision, opérer de la façon suivante :

- placer dans la burette l'une des solutions (généralement celle de titre connu).
- Verser dans l'erlenmeyer un volume connu, mesuré à la pipette, de l'autre solution.
- Rincer le col de l'erlenmeyer d'un jet de pissette afin d'entraîner les dernières gouttes de solution qui peuvent encore accrocher aux parois.
- Ajouter ensuite, si nécessaire, les autres réactifs.
- Verser goutte à goutte, la liqueur de la burette dans l'erlenmeyer en manoeuvrant, de la main gauche, le robinet de la burette. Imprimer de la main droite un mouvement giratoire à l'erlenmeyer, afin d'agiter constamment son contenu.

On verse ainsi la liqueur titrante jusqu'à l'apparition dans l'erlenmeyer, du phénomène qui indique la fin du dosage.

- Faire plusieurs essais : Le premier, grossier, consiste à verser goutte à goutte la liqueur titrante dans la liqueur à titrer jusqu'à ce qu'une goutte de liqueur titrante versée entraîne le virage.

- Les 2 autres, plus précis, et dont on devra seulement tenir compte seront réalisés en versant la liqueur titrante tout d'abord goutte à goutte, jusqu'à une valeur voisine de celle déterminée par le dosage précédent. Ensuite on ajoutera non plus des gouttes mais des fractions de gouttes que l'on écrasera contre le col de de l'erlenmeyer et que l'on entrainera par un jet de pissette. Ces deux essais ne devront pas différer de plus de 1/10e de ml.

- La solution de H_2SO_4 qui vous est donnée sert à apporter les ions H^+ nécessaires à la réaction. Cette solution acide sera utilisée en grand excès.
- Indiquer pour chaque réactif, quel est l'instrument de mesure à choisir pour mesurer le volume, selon la précision souhaitée.

N.B. : L'avantage de l'éprouvette est de pouvoir manipuler avec moins de risques des produits dangereux ou corrosifs. Mais elle ne peut convenir que si le volume à mesurer ne demande pas une grande précision.

- Appelez l'assistant pour discuter du mode opératoire avant de commencer le dosage

Un premier essai révèle qu'un réactif est nettement plus concentré que l'autre, quel peut être l'inconvénient de cet état de fait ?

Remède ? Effectuer un premier calcul d'erreur sur la normalité.

L'amélioration apportée, reprendre le dosage. A quel moment doit-on ralentir l'écoulement de la burette en fonction du premier résultat ? Comment avez-vous procédé pour améliorer le protocole du dosage ?

Y-a-t-il de nouvelles sources d'erreurs ?

.Donner le résultat après plusieurs essais, en faisant la moyenne entre 2 ou 3 dosages très précis. Avez-vous décelé la fin du dosage à la goutte près ?

.Effectuer le calcul d'erreurs sur la normalité.

.Combien de fois avez-vous rectifié de vous-même une faute de manipulation ?

Rappelons quelques définitions :

1°)

Un équivalent gramme est la quantité, en grammes d'une substance dont l'action chimique équivaut à celle d'un atome gramme (ou d'un ion gramme) d'hydrogène lors de la réaction considérée

. Cas des acides :

1er exemple : soit l'équation chimique suivante

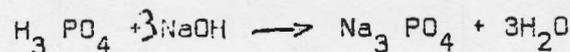


1 ion gramme d'hydrogène de l'acide réagit avec 1 ion hydroxyde OH de la potasse KOH.

1 molécule gramme d'acide chlorhydrique HCl (qui libère 1 ion-gramme hydrogène) a une action chimique équivalente à celle d'un ion gramme hydrogène.

l'équivalent gramme de l'acide chlorhydrique est égal à une molécule gramme HCl soit 36,5 g.

2ème exemple :

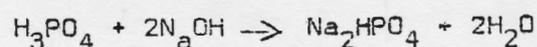


3 ions-grammes d'hydrogène ont réagi avec 3 ions hydroxydes

1 molécule gramme H_3PO_4 a au cours de cette réaction une action chimique équivalente à 3 ions grammes d'hydrogène.

1/3 de molécule gramme H_3PO_4 auront une action chimique équivalente à 1 ion gr. d'hydrogène. Au cours de cette réaction l'équivalent gramme de l'acide phosphorique est égal à 1/3 de molécule gramme de H_3PO_4 soit $(1/3 \times 98) \text{ g} = 32,66 \text{ g}$.

3ème exemple :



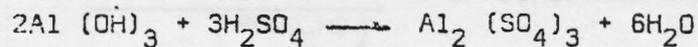
1 molécule gramme H_3PO_4 a une action chimique équivalente à 2 ions-grammes d'hydrogène.

1/2 molécule gramme de H_3PO_4 ont une action chimique équivalente à 1 ion-gramme d'hydrogène.

Au cours de cette réaction l'équivalent gramme de l'acide phosphorique est égal à 1/2 molécule gramme de H_3PO_4 soit $(1/2 \times 98) \text{ g} = 49 \text{ g}$.

Cas des bases :

Etant donné qu'un ion-gramme OH^- réagit avec un ion-gramme d'hydrogène et qu'il est de ce fait équivalent à ce dernier, on trouve de manière analogue l'équivalent gramme des bases :



2 molécules grammes d'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ ont une action chimique équivalente à 6 ions-grammes OH^- . $2/6 = 1/3$ de molécule gramme d'hydroxyde d'aluminium A ont une action chimique équivalente à 1 ion-gramme OH^-

Donc l'équivalent gramme de l'hydroxyde d'aluminium pour cette réaction est égal à 1/3 de molécule gramme

soit $(1/3 \times 78) \text{ g} = 26 \text{ g}$.

Remarques :

Acidité réelle et acidité potentielle

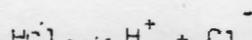
On appelle acidité réelle la quantité d'ions hydronium effectivement présents dans la solution. Cette acidité est exprimée par le pH

on appelle acidité potentielle la quantité totale d'hydrogène ionisable c'est à dire pouvant être captée par une base.

Exemple :

1°) soit une solution d'acide chlorhydrique contenant 0,1 d'acide par litre.

L'acide chlorhydrique en solution dans l'eau est pratiquement totalement dissocié en ions :

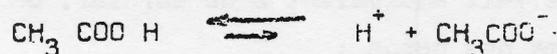


Le nombre d'ions-grammes H^+ présent dans 1 l de cette solution est égal à 0,1 : c'est l'acidité réelle. Le pH est égal à 1.

Dans ce cas tout l'hydrogène ionisable étant effectivement ionisé l'acidité potentielle est égale à l'acidité réelle donc à 0,1 ion gramme H^+ par litre.

2°) Considérons une solution d'acide acétique dans l'eau contenant également 0,1 mole d'acide par litre.

L'acide acétique dans l'eau est très peu dissocié suivant l'équilibre



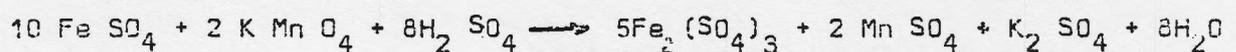
auquel on attribue une constante $K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

K_a étant égal à $1,78 \cdot 10^{-5}$ pour l'acide acétique.

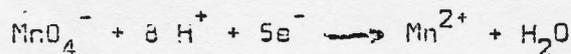
Le nombre d'ions-grammes H^+ présents effectivement dans 1l de solution est cette fois égal à $1,33 \cdot 10^{-3}$: c'est l'acidité réelle ; le pH est égal à $pH = -\log 1,33 \cdot 10^{-3} = 2,876$.

Si l'acide acétique était totalement dissocié 1l de la solution considérés aurait libéré 0,1 ions-grammes H^+ ; il s'agit là de l'acidité potentielle de l'acide acétique.

Considérons l'équation chimique suivante :



l'oxydant $KMnO_4$ (ou plus précisément l'anion MnO_4^-) est réduit suivant :



On constate donc que la molécule $KMnO_4$ gagne 5 électrons c'est-à-dire autant qu'ils pourraient en capter 5 ions H^+

1 ion-gramme d'hydrogène a une activité chimique équivalente à 1/5 de molécule de $KMnO_4$ soit $(1/5 \times 158)g$.

$\text{équivalent gramme d'oxydation} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{nombre d'électrons fixés}}$

Au cours de la réaction considérée les 5 électrons captés par MnO_4^- lui

ont été cédés par le fer contenu dans le sulfate ferreux suivant l'équation de réduction



1 mole de sulfate ferreux cède 1 électron. Donc l'équivalent-gramme du sulfate ferreux est égal à 1 molécule gramme soit 152 g.

$$\text{équivalent gramme de réduction} = \frac{\text{masse molaire}}{\text{nombre d'électrons cédés}}$$

Remarques :

- . au cours d'une réaction d'oxydo-réduction le nombre d'électrons fixés par l'oxydant doit être égal au nombre d'électrons cédés par le réducteur.
- . il faut bien distinguer les équivalents grammes d'oxydation (ou de réduction) des équivalents grammes d'échange.



le fer n'a pas été oxydé, mais l'équivalent gramme d'échange de FeSO_4 est égal à 1/2 molécule gramme.

2°) NORMALITE : Nombre d'équivalents-grammes contenus dans un litre de solution

Dans le cas d'un dosage acide-base (ou d'oxydo-réduction) le point d'équivalence sera atteint lorsque, au sein de la solution, on aura mis en présence autant d'équivalents grammes d'acide (ou d'oxydant) que d'équivalents grammes de base (ou de réducteur).

Soient par exemple :

N_1 : la normalité de l'acide

V_1 : le volume d'acide versé

N_2 : la normalité de la base

V_2 : le volume de base versé

Au point d'équivalence le nombre d'équivalents d'acide versé doit être égal au nombre d'équivalents de base versé.

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

DISTILLATION FRACTIONNEE

LA DISTILLATION DES LIQUIDES

La distillation (d'usage aussi courant au laboratoire que dans l'industrie) est une opération destinée

- soit à la purification d'un corps
- soit à la séparation de plusieurs corps dont les points d'ébullition peuvent même être très voisins.

Elle procède en deux temps :

- 1° Les corps à traiter, généralement un liquide ou un mélange de liquides, sont introduits dans une enceinte où ils se vaporisent.
- 2° Les vapeurs produites sont entraînées vers une seconde enceinte, refroidie, où se produit la condensation.

Le ou les corps extraits de la seconde enceinte constituent le distillat.

La conduite d'une distillation est tributaire des lois de la vaporisation :

- un liquide bout quand sa pression maximale de vapeur est égale à la pression exercée sur sa surface libre.
- la pression maximale de vapeur d'un corps est fonction croissante de sa température.

En conséquence, en considérant l'action :

- soit de la quantité d'énergie calorifique transmise à un corps considéré à l'état liquide
- soit de la pression exercée sur sa surface libre
- soit des deux facteurs conjugués

il est possible de contrôler l'allure de vaporisation de ce corps et, le cas échéant, d'en conduire la distillation dans les conditions optimales.

A partir de ces considérations préliminaires, on distinguera :

- 1° la distillation simple sous pression atmosphérique
- 2° la distillation fractionnée sous pression atmosphérique
- 3° la distillation simple ou fractionnée sous pression réduite
- 4° l'hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau (opération qui s'adresse à certains mélanges de corps non miscibles).

MANIPULATION

DISTILLATION FRACTIONNEE

I. PRINCIPE : DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Soit A et B deux corps purs, formant en toutes proportions un mélange parfaitement homogène. Par convention on considérera toujours que, sous une même pression, la température d'ébullition T_A du corps A est supérieure à la température d'ébullition T_B du corps B. (A et B ne forment pas d'azéotrope).

Supposons alors que, dans une chaudière, où la pression est maintenue constante, on porte à ébullition un mélange bien défini de deux corps A et B : $s_1\%$ de A et $s_2\%$ de B dans 100 parties de mélange. L'expérience montre que le liquide commence toujours à bouillir à la même température T , généralement comprise entre T_A et T_B ($T_B < T < T_A$). De plus et toujours vers la pression maintenue constante, quand on change les proportions relatives $s_1\%$ de A et $s_2\%$ de B dans le mélange, l'expérience montre aussi que la température du début de l'ébullition T :

- demeure invariable pour chaque mélange
- évolue d'un mélange au suivant (en général, elle diminue lorsque s_2 croît, ce qui revient à dire qu'elle varie dans le même sens que s_1 , tout en demeurant comprise entre T_A et T_B).

On peut représenter graphiquement ce phénomène par la courbe I suivante. Cette courbe d'équilibre ainsi obtenue permet de connaître les températures de début d'ébullition de tous les mélanges possibles de A et B. (figure 1-courbe I).

Considérons maintenant un mélange bien défini des deux corps A et B, dans sa phase vapeur et refroidissons-le afin de provoquer sa condensation, nous voyons que sa température de début de condensation, appelée point de rosée, est toujours invariable. Cependant, elle prend une valeur T' , supérieure à la température de l'ébullition T du même mélange (en général $T_B < T < T' < T_A$). L'expérience montre, au surplus, que cette température T' de rosée varie en même temps que les proportions relatives s_1 et s_2 des deux corps A et B dans le mélange, comme cela se produit pour les températures T de début d'ébullition en phase liquide. Il est donc possible de construire la courbe de rosée II en repérant le point de rosée de divers mélange A-B.

INTERPRETATION DES COURBES :

Admettons que les vapeurs, contenues dans la partie haute de la chaudière, soient maintenues à la température T, de début d'ébullition du mélange des deux corps purs A et B dans les proportions de :

$$s_1\% \text{ du corps A et } s_2\% \text{ du corps B.}$$

Dans ces conditions, le graphique de la figure 1 montre que le point M, figuratif du mélange en phase liquide, correspond au point M'₁ d'un autre mélange en phase vapeur de la courbe de rosée, phase vapeur qui va progressivement prendre comme composition

$$s'_1\% \text{ de A avec } s'_1 < s_1$$

$$s'_2\% \text{ de B avec } s'_2 > s_2$$

La phase vapeur s'enrichit ainsi en corps B le plus volatil en même temps qu'elle s'appauvrit en corps A.

a) la distillation simple : si l'on refroidit la vapeur représentée par le point M'₁ à une température inférieure à t, on obtiendra un liquide de composition s'₁ et s'₂ en A et B respectivement. On aura alors opéré une distillation simple.

b) la distillation fractionnée : si l'on refroidit la vapeur représentée par le point M'₁ à une température t on obtiendra le mélange de proportion s'₁ et s'₂ en début d'ébullition (point M₁). Ce mélange en début d'ébullition donne une vapeur dont le point représentatif sera l'intersection de la courbe de rosée et de l'horizontale t. (point M'₂).

Le graphique montre clairement que la phase vapeur va à nouveau s'enrichir en corps B, c'est à dire le plus volatil.

On conçoit aisément que par refroidissements judicieux et successifs de la phase vapeur, cette dernière finira par renfermer uniquement le corps B (A, le moins volatil, retournant par condensation dans la partie basse de la chaudière).

Cas particulier : azéotropie :

Il arrive que, pour certains corps purs capables de former des mélanges homogènes en toutes proportions, les deux courbes d'ébullition commençante et de rosée possèdent un point commun où la tangente est d'ailleurs la même (figure 2 et 2bis).

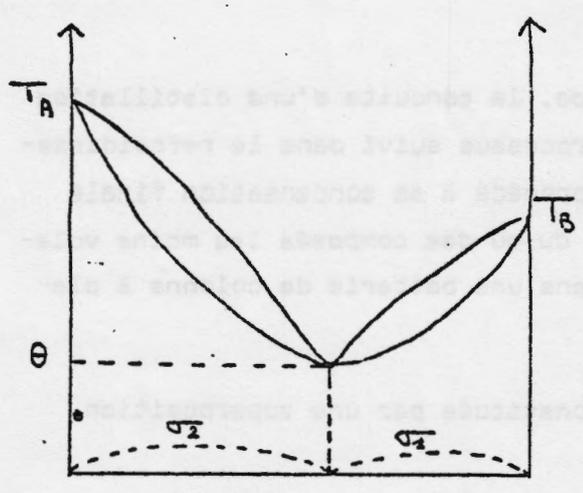


Figure 2

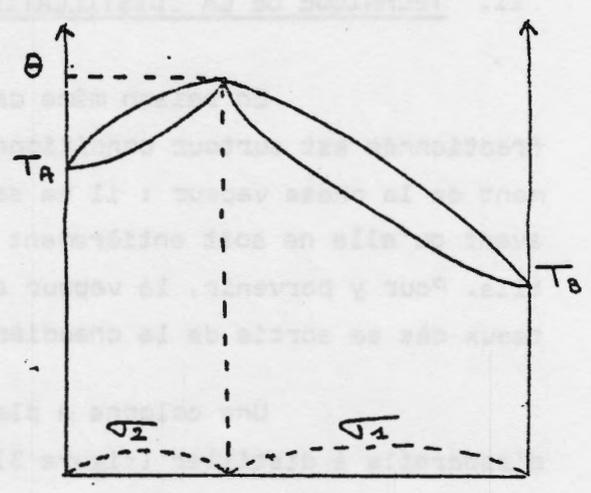


Figure 2 bis

De tels mélanges se comportent exactement comme le ferait un corps pur du point de vue des lois de l'ébullition, sous réserve qu'ils soient dans les proportions relatives de : $\sigma_1\%$ du corps A et $\sigma_2\%$ du corps B. Pour cette proportion, la distillation fractionnée ne permet pas de séparer les composants A et B. Les mélanges qui y répondent sont appelés azéotropes.

L'exemple le plus courant d'azéotropie se rencontre dans la rectification industrielle des moûts conduisant à la production de l'éthanol ou alcool ordinaire (azéotrope : 96% éthanol, 4% eau]. L'alcool absolu ne peut être obtenu par distillation. Pour l'obtenir il faut recourir à d'autres moyens (par ex. traitement de l'azéotrope par chaux vive).

II. TECHNIQUE DE LA DISTILLATION

En raison même de son principe, la conduite d'une distillation fractionnée est surtout conditionnée par le processus suivi dans le refroidissement de la phase vapeur : il ne saurait être procédé à sa condensation finale avant qu'elle ne soit entièrement débarrassée du ou des composés les moins volatils. Pour y parvenir, la vapeur est admise dans une batterie de colonne à plateaux dès sa sortie de la chaudière.

Une colonne à plateaux est constituée par une superposition d'appareils à distiller (figure 3).

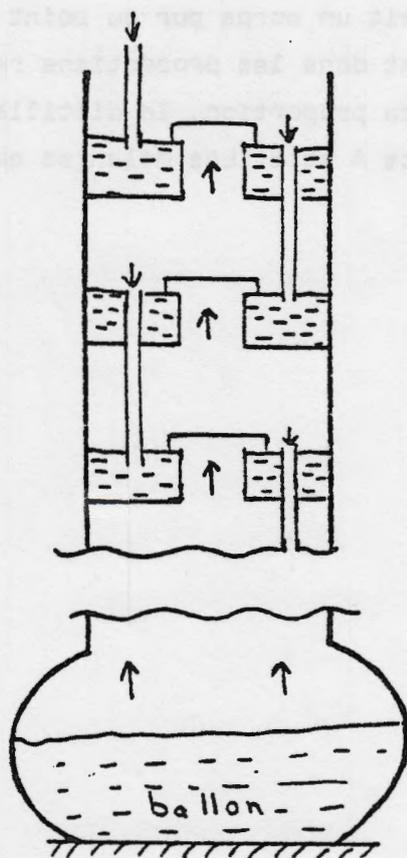


Figure 3

On place le produit à distiller dans le ballon. A l'ébullition il donne un liquide m_1 et une vapeur m_2 qui vient barboter dans le premier plateau et s'y condenser. Ce nouveau liquide m_2 bout et émet des vapeurs de composition m_3 . Les phénomènes décrits pour le premier plateau se reproduisent dans le deuxième plateau. On voit donc que d'étage en étage, le liquide s'enrichit en constituant B tandis que le ballon recueille, par l'intermédiaire des trop-pleins le liquide le plus riche en A. Cette description est très schématique et l'on conçoit que les points M, M_1, M_2, M et M_1 se déplacent sur le diagramme au cours de la distillation. L'énergie calorifique nécessaire à ces ébullitions successives est apportée par la vapeur elle-même ce qui rend indispensable l'isolement thermique des colonnes.

1) Principe de fonctionnement

Soit à distiller un mélange benzène toluène. Le benzène bout à 80°C , le toluène à 110°C . La courbe de distillation est représentée ci-après à l'envers pour la placer en face d'un croquis de colonne à distiller et permettre une meilleure compréhension du phénomène.

Entre 80°C et 110°C, les phases liquides et gazeuses ont une composition variable. La distillation est réglée de manière à obtenir à hauteur de la tubulure latérale de la colonne à distiller une température de 80° à laquelle se condense une vapeur de composition v_0 qui est du benzène pur.

A une température plus haute, c'est à dire plus bas et dans la colonne à distiller, les phases liquides et vapeurs ont respectivement les compositions I_2 et V_2 et ainsi de suite.

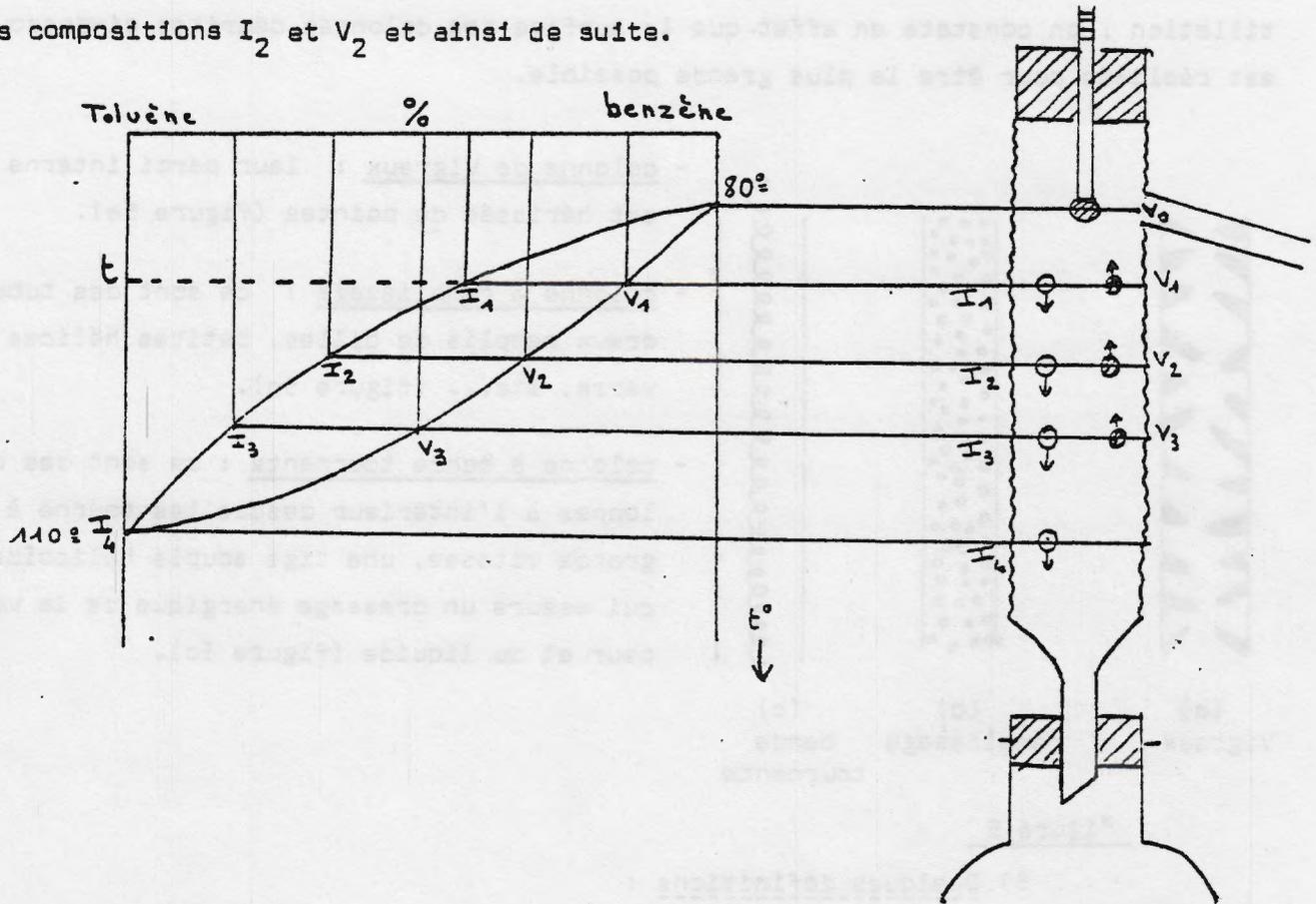


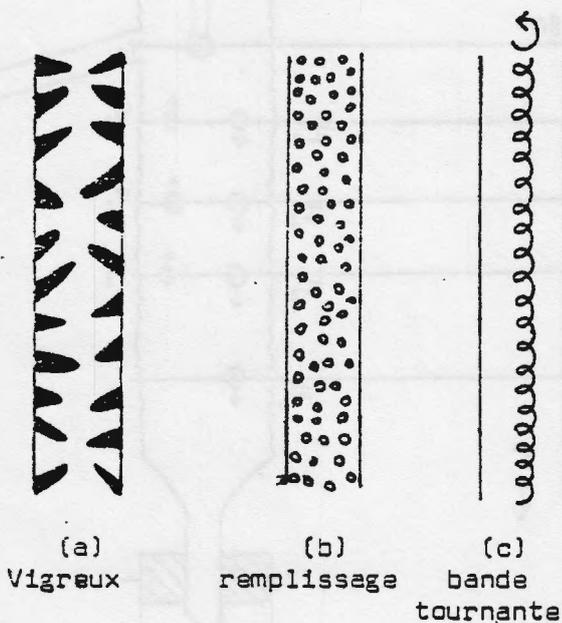
Figure 4

Enfin à la base de la colonne, à 110°C, il se condense un liquide de composition I_4 qui retombe dans le ballon, c'est le toluène pur.

Si l'appareil à distiller est mal réglé, c'est à dire si l'on obtient à hauteur de la tubulure latérale une température t_x le produit de condensation ne sera plus du benzène pur, mais une phase vapeur de composition v_x .

2) Différents types de colonnes à distiller :

Les colonnes à plateaux ne sont utilisées que dans l'industrie, pour le fractionnement du pétrole brut par exemple, car elles nécessitent l'emploi de quantités importantes de liquide. Au Laboratoire, on utilise d'autres types de colonnes fonctionnant sur le même principe ; toutes sont conçues pour assurer le meilleur contact possible entre la vapeur et le liquide de condensation en équilibre : c'est la condition essentielle d'une bonne distillation ; on constate en effet que la surface des colonnes décrites ci-dessous est réalisée pour être la plus grande possible.



- colonne de Vigreux : leur paroi interne est hérissée de pointes (figure 5a).
- colonne à remplissage : ce sont des tubes creux remplis de billes, petites hélices de verre, etc... (figure 5b).
- colonne à bande tournante : ce sont des colonnes à l'intérieur desquelles tourne à grande vitesse, une tige souple hélicoïdale qui assure un brassage énergique de la vapeur et du liquide (figure 5c).

Figure 5

3) Quelques définitions :

La puissance d'une colonne à distiller s'évalue en nombre de plateaux théoriques. Ainsi une colonne de Vigreux ne dépasse pas un plateau théorique, tandis que des colonnes à bande tournante ou à remplissage peuvent atteindre 10 à 15 plateaux théoriques.

Deux colonnes ont le même degré de séparation quand elles permettent d'obtenir, à partir d'un mélange identique, des échantillons de même pureté ; de ces deux colonnes, la plus fine est celle qui donne la quantité maximale de produit pur.

4) Questions :

Donnez une définition d'un mélange azéotropique.
Donnez quelques exemples d'azéotropes à maximum et à minimum. Quelle conséquence l'existence d'un azéotrope entraîne-t-elle pour la séparation du mélange A-B par distillation ?

5) REMARQUES A LIRE AVANT TOUTE DISTILLATION :

1°- Introduire de la pierre ponce dans le ballon à distiller. Elle fournira tout au long de la distillation de très petites bulles de gaz, régularisant ainsi l'ébullition.

2°- La cuve du thermomètre doit se trouver juste en dessous du niveau de la tubulure latérale.

3°- Choisir un mode de chauffage approprié au liquide à distiller en tenant compte des remarques suivantes :

a) la bec bunsen s'emploie seulement pour des produits non inflammables ou bien avec précaution pour de petites quantités de produit inflammable mais ayant un point d'ébullition élevé.

ex : eau, CCl₄, aniline, nitrobenzène.

NE JAMAIS CHAUFFER DE L'ETHER AVEC UN BEC BUNSEN

Eviter d'allumer un Bec Bunsen à proximité d'un liquide inflammable.

b) Le Bain-Marie : s'emploie par exemple pour: éther, sulfure de carbone, méthanol, éthanol.

c) Le bain d'huile ou de paraffine sera utilisé pour le benzène et bien d'autres produits.

d) Le chauffe-ballon électrique : est la métho de chauffage présentant le plus de sécurité et c'est celle qui sera donc le plus utilisée. S'emploie pour tous les liquides.

4°) Avant de commencer à distiller, vérifier que tout l'appareil est correctement monté : les différentes pièces doivent joindre correctement, les récepteurs doivent être en place, et l'eau circuler dans le réfrigérant. Remarquer que chacun des appareils à distiller possède une ouverture (près des récepteurs) qui le met en contact avec la pression atmosphérique au cours du chauffage.

5°) Il ne faut pas chauffer trop rapidement pour ne pas "emballer" la distillation.

Un bonne vitasse de distillation doit permettre de recueillir à peu près une goutte par seconde.

- repérer les "paliers" de distillation et récupérer les fractions passant sur un palier dans un même récepteur.

Les fractions distillant avant le palier sont appelées "têtes" de distillation.

Les fractions passant après, sont appelées "queues" de distillation.

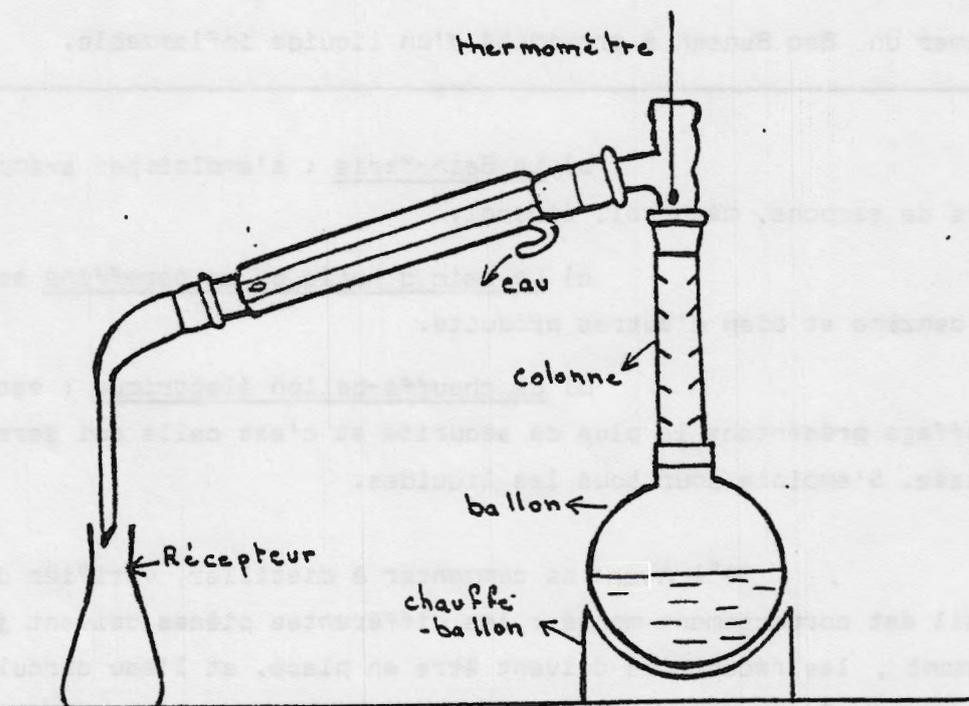
III. DISTILLATION SIMPLE

Elle est réalisée seulement quand le produit pur et les impuretés ont des points d'ébullition nettement différents (au moins 50° d'écart).

Ex : l'aniline E = 184°
760
chloroforme " = 61°

Dans un premier temps, on recueille le chloroforme, on change le récepteur quand la température s'élève, on recueille l'aniline.

Appareillage :



Tout appareil à distiller est constitué de quatre parties distinctes.

- la bouilloire où le liquide est vaporisé par chauffage
- la colonne : c'est la partie principale d'un appareil à distiller ; dans le cas de la distillation simple, elle est très courte et peu élaborée.

- le réfrigérant où la vapeur est recondensée sous forme liquide.
- le récepteur.

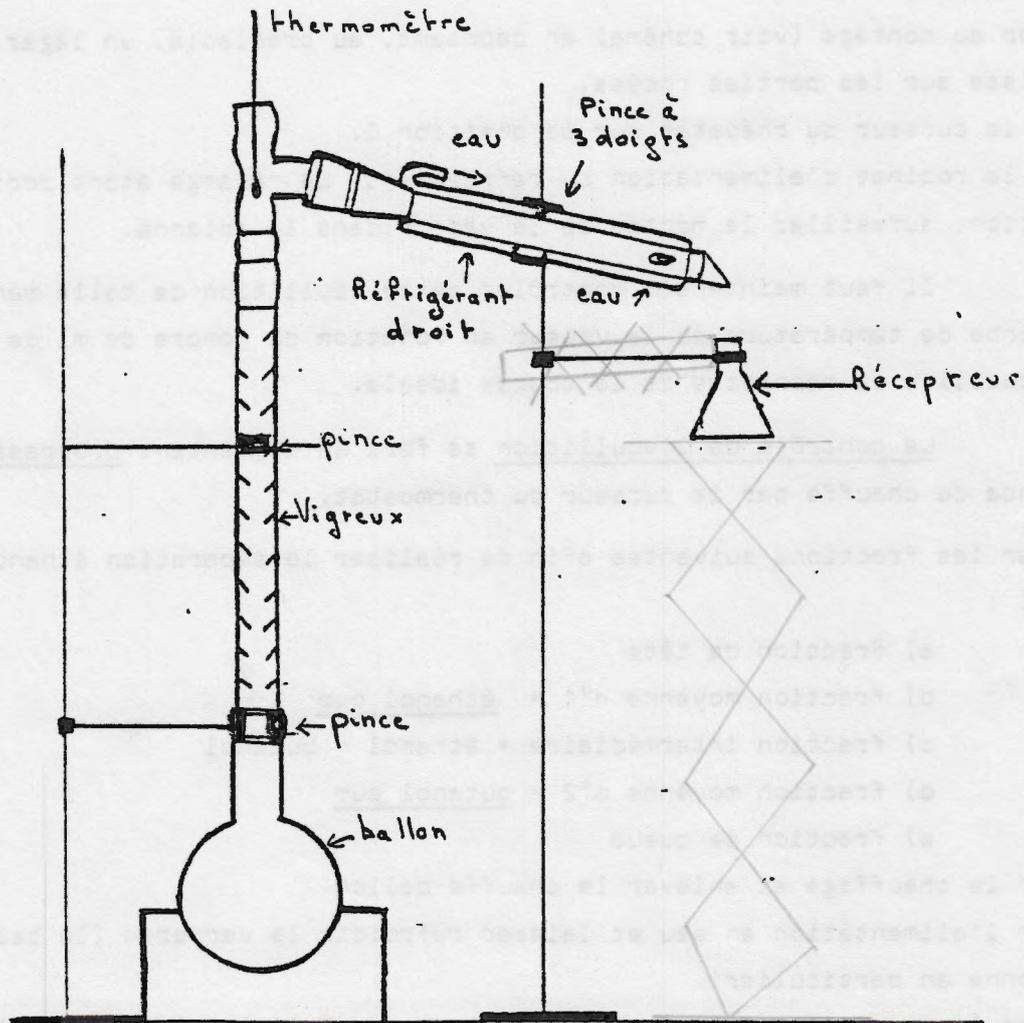
IV. DISTILLATION FRACTIONNEE SOUS LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

A- Description de la colonne utilisée en Travaux Pratiques

Le réfrigérant est l'appareil dans lequel circule de l'eau froide qui sert à condenser la vapeur issue de la colonne.

Le liquide est ensuite recueilli dans le ballon récepteur. La température d'ébullition est contrôlée au moyen d'un thermomètre placé à la tête de la colonne.

Les différents éléments du montage sont raccordés au moyen de joints rodés, cylindriques ou sphériques. L'étanchéité de ces joints est assurée par de la graisse.



B- Manipulation

Nous allons procéder à la distillation fractionnée d'un mélange binaire, homogène, non azéotropique.

Composition du mélange :

Ethanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ $E_{b760} = 78^\circ \text{C}$ 77 → 79

n-butanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ $E_{b760} = 117^\circ \text{C}$ 116 → 118

- 1) Laver la verrerie en utilisant la pissette d'acétone ; nettoyer les parties rodées avec du papier filtre imbibé d'acétone ; laisser sécher quelques instants.
- 2) Introduire 100 ml du mélange à distiller dans le ballon de 250 ml ; y ajouter 5 à 6 grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition (voir distillation simple).
- 3) Procéder au montage (voir schéma) en déposant, au préalable, un léger film de graisse sur les parties rodées.
- 4) Placer le curseur du rhéostat sur la position 0.
- 5) Ouvrir le robinet d'alimentation du réfrigérant. Le mélange étant porté à ébullition, surveiller la montée de la vapeur dans la colonne.

Il faut maintenant contrôler cette ébullition de telle manière que la courbe de température de la vapeur en fonction du nombre de ml de distillat recueillis se rapproche de la courbe idéale.

Le contrôle de l'ébullition se fera en augmentant progressivement la puissance de chauffe par le curseur du thermostat.

- 6) Prélever les fractions suivantes afin de réaliser la séparation éthanol / butanol :

- a) fraction de tête 4
- b) fraction moyenne n°1 = éthanol pur 2
- c) fraction intermédiaire = éthanol + butanol 5
- d) fraction moyenne n°2 = butanol pur
- e) fraction de queue

- 7) Arrêter le chauffage et enlever le chauffe-ballon
- 8) Arrêter l'alimentation en eau et laisser refroidir la verrerie (le ballon et la colonne en particulier).
- 9) Démonter l'appareil, et laver la verrerie froide à l'acétone ou à l'alcool, puis à l'éther.

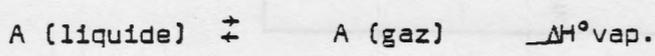
- 10) Mesurer la pression atmosphérique.

- 11) Noter les points d'ébullition limites et le poids de chaque fraction de distillation. (les récepteurs auront été tarés avant la distillation)
- 12) Mesurer l'indice de réfraction n_D^{20} de chaque fraction.
- 13) Comparez vos résultats aux constantes physiques de l'éthanol et du n-butanol, données par la livre "Handbook of Chemistry".
- 13) Calculez le rendement en ces deux produits de la distillation, sachant que le mélange initial contenait 60% d'éthanol.
- 14) Ne jetez pas les distillats après la manipulation, laissez-les sur la paillasse.

V. DISTILLATION FRACTIONNEE SOUS PRESSION REDUITE

A- Rappels théoriques

Les équilibres entre deux phases d'un même composé, soit



sont monovariants : $v = c + 2 - \varphi = 1 + 2 - 2 = 1$

(voir le cours). Ce qui signifie si l'on fixe la pression, la température (d'ébullition par exemple dans l'exemple ci-dessus du corps pur A) est déterminée et vice-versa.

L'équation de Clapeyron reliant la température à la pression de la phase gazeuse pure en équilibre avec la phase liquide pure, s'écrit :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ} \text{vap}}{T \Delta V} \quad (1)$$

où ΔV est la différence, à la pression P et à la température T considérées, entre le volume molaire de la phase gazeuse et celui de la phase liquide :

$$\Delta V = V(A, \text{gaz}) - V(A, \text{liq.}) = V_g - V_l$$

En négligeant le volume molaire du liquide devant celui de la vapeur, $\Delta V = V_g$

Il vient :
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ} \text{vap.}}{T V_g}$$

En supposant la phase gazeuse parfaite :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H^{\circ} \text{vap.}}{RT^2}$$

Soit encore :

$$\boxed{\frac{d \text{Log } P}{dt} = \frac{\Delta H^{\circ} \text{vap.}}{RT^2}} \quad (2)$$

L'intégration de l'équation (2) que l'on peut faire entre deux limites, par exemple, de la température T (où le corps pur a une tension de vapeur P) à la température d'ébullition $T_{éb}$ (où il a une tension de vapeur de 1 atm.) donne :

$$\text{Log } P = \frac{\Delta H^{\circ} \text{vap.}}{R} \left[\frac{1}{T_{éb}} - \frac{1}{T} \right] \quad (3)$$

($T_{éb} \rightarrow P = 1$)

En admettant que $\Delta H^{\circ} \text{vap.}$ soit une constante (ce qui est vrai si les variations de T et de P ne sont pas très grandes) l'équation (2), par intégration permet de tracer la courbe $\text{Log } P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui permet d'atteindre la valeur de l'enthalpie de vaporisation ΔH° .

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cste} \quad (4)$$

Pratiquement on utilise le logarithme décimal de P :

$$\log P = - \frac{\Delta H^{\circ}}{2,3 \times 2} \cdot \frac{1}{T} + \text{Cste.}$$

(P en mm Hg, T en °K, R = 2 cal. mole⁻¹. degré⁻¹)

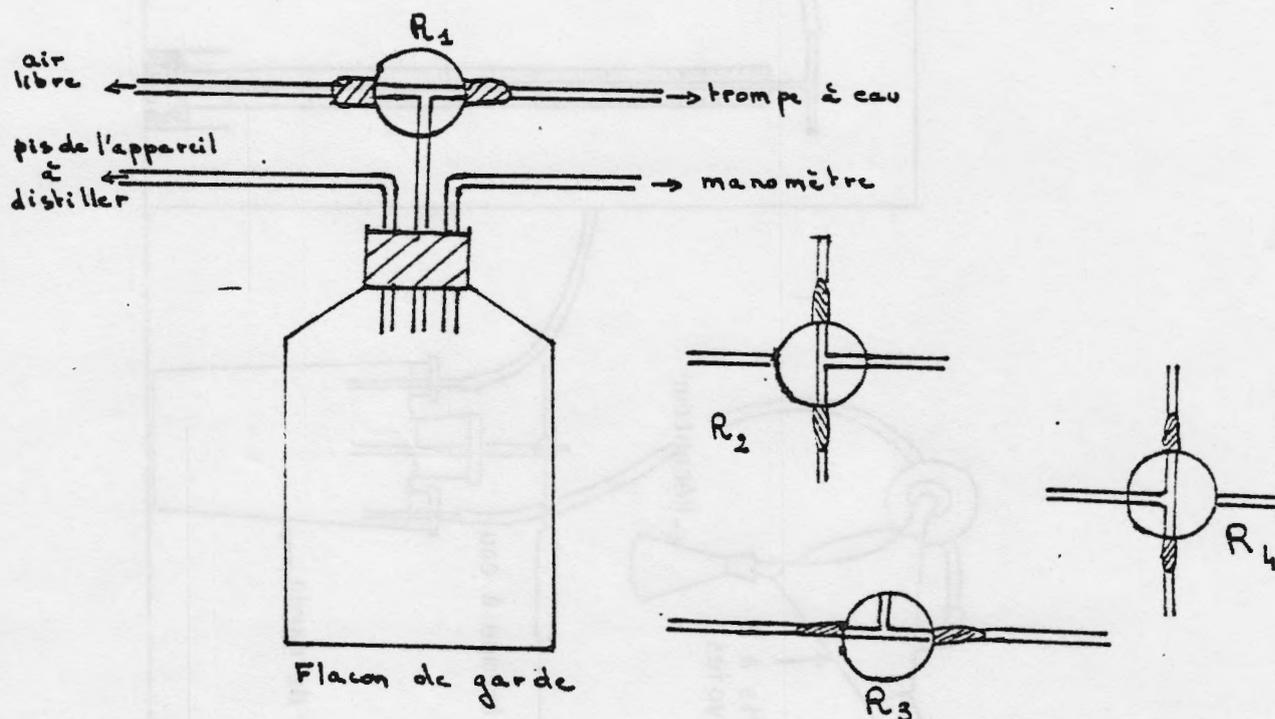
Application : On donne les valeurs suivantes, déterminées expérimentalement de la pression de vapeur du benzène à l'équilibre avec le liquide pour différentes températures :

T (°K)	299	321	340	350	362
P (mm Hg)	100	250	500	700	1 000

- a) Tracer la courbe $P = f(T)$ et déterminer la température d'ébullition du benzène sous la pression atmosphérique.
- b) Tracer la courbe $\log_{10} P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et calculer l'enthalpie de vaporisation du benzène.

B - MANIPULATION : Purification de l'éthylène-glycol commercial par distillation

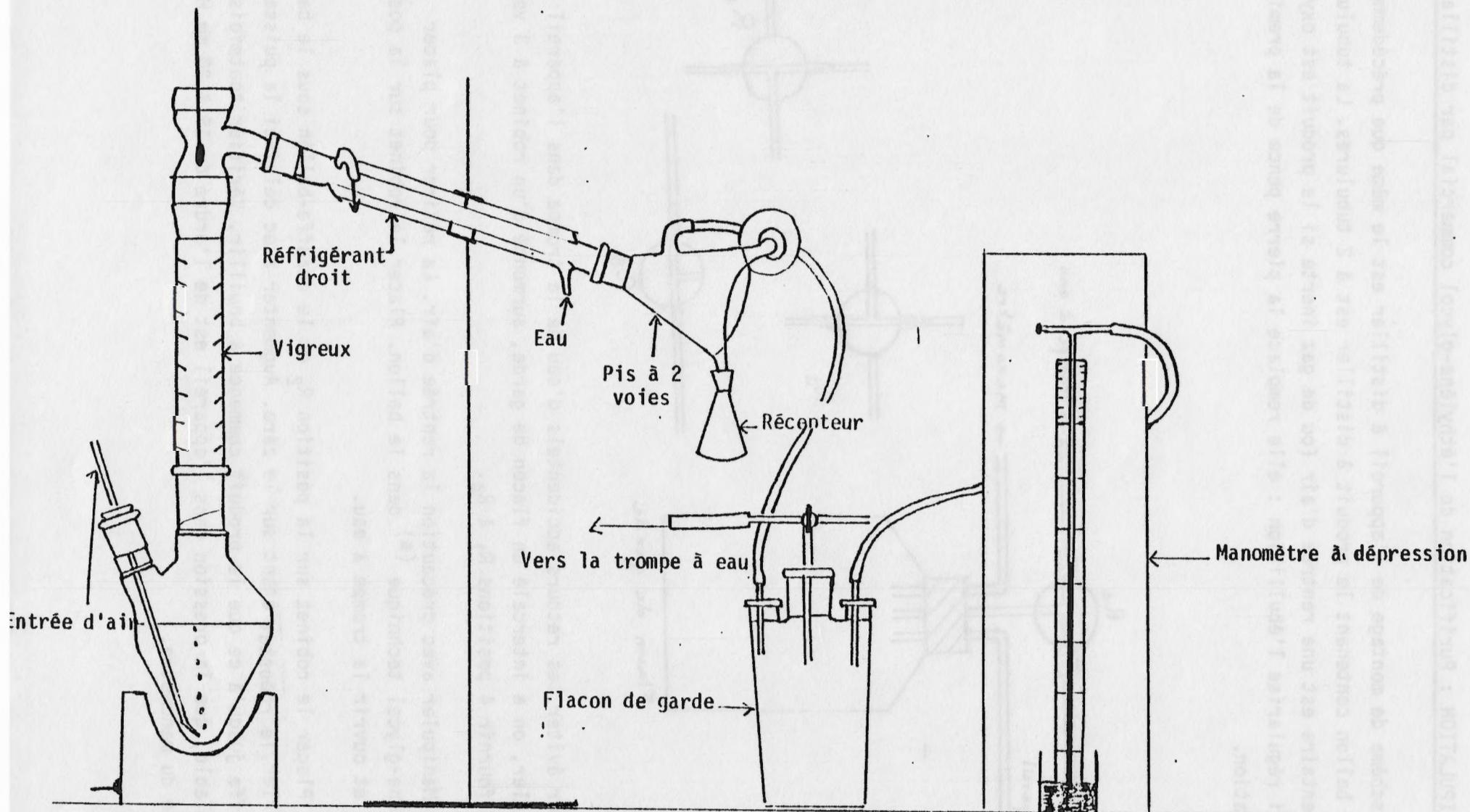
Le schéma de montage de l'appareil à distiller est le même que précédemment, mais le ballon contenant le produit à distiller est à 2 tubulures. La tubulure supplémentaire est une rentrée d'air (ou de gaz inerte si le produit est oxydable) qui régularise l'ébullition : elle remplace la pierre ponce de la première manipulation.



Pour éviter les retours accidentels d'eau de la trompe dans l'appareil à distiller, on a intercalé un flacon de garde, surmonté d'un robinet à 3 voies pouvant fournir 4 positions R_1 à R_4 .

1) Manipuler avec précaution la rentrée d'air. La retirer pour placer l'éthylène-glycol technique (*) dans le ballon. Placer le robinet sur la position R_1 et ouvrir la trompe à eau.

2) Placer le robinet sur la position R_2 et le chauffe-ballon sous le ballon à distiller, le rhéostat étant sur le zéro. Augmenter avec celui-ci la puissance de chauffe jusqu'à ce que le produit commence à bouillir. Vérifier toutefois, au préalable, que la pression dans l'appareil est de l'ordre de 15 à 20 mm Hg à l'aide du manomètre.



3) Séparer les deux fractions: tête puis fraction moyenne d'éthylène glycol "pur".

Ce composé bout à 198°C/760 mm Hg.

Noter les points d'ébullition sous pression réduite des diverses fractions : la fraction moyenne doit correspondre, si la pression est constante au cours de la distillation à un palier parfait.

4) Enlever le chauffe-ballon, laisser refroidir la verrerie. Placer le robinet sur la position R_3 et fermer la trompe à eau.

5) Faire rentrer l'air dans l'appareil, très lentement, en plaçant très progressivement, le robinet dans la position R_4 .

Ne jamais démonter l'appareil ou enlever un récepteur avant cette opération, tout le montage est en dépression avant 5.

6) Mesurer l'indice de réfraction n_D^{20} de l'éthylène-glycol pur.

7) Nettoyer la verrerie froide et la ranger.

(*) C'est la qualité commerciale la moins pure, la distillation améliorera sa pureté.

MESURES DES CONSTANTES PHYSIQUES DES
COMPOSES CHIMIQUES

31

1

MESURES DES CONSTANTES PHYSIQUES
DES COMPOSES CHIMIQUES

Un composé chimique est caractérisé par un certain nombre de valeurs numériques qui lui sont propres : ce sont les constantes physiques (point de fusion, point d'ébullition, densité, indice de réfraction, tension superficielle, viscosité...). Ces constantes physiques sont des critères de pureté faciles à mettre en oeuvre.

I - MESURE DE LA DENSITE D'UN LIQUIDE

La densité est le rapport de deux masses occupant le même volume. C'est un nombre sans dimension.

La densité d'un liquide à la température $t^{\circ}\text{C}$ est le rapport de la masse d'un certain volume de ce liquide à la masse du même volume d'eau à la température t .

L'unité généralement utilisée pour le volume est le millilitre (ou cm^3) qui est défini par le volume occupé par 1g d'eau à la température de densité maximale (4°C). La densité d'un liquide à $t^{\circ}\text{C}$ sera exprimée par rapport à celle de l'eau à 4°C , et représentée par le symbole :

$$d_4^t \quad (\text{exemple : } d_4^{20} = 1,0832).$$



Fig. 1

La mesure d'une densité se fait à l'aide d'un pycnomètre (figure 1), flacon jaugé muni d'un bouchon rodé composé de deux volumes reliés par un tube capillaire.

1) Le pycnomètre vide, parfaitement propre et sec, est pesé dans son support avec précision sur la balance Sartorius (poids P) au $1/10$ mg. Nettoyer le pycnomètre au papier Joseph et le tenir avec ce papier selon les consignes fournies précédemment (voir "la Pesée").

Réaliser plusieurs pesées et lire les poids après équilibre thermique du pycnomètre dans le compartiment de pesée.

2) Enlever le pycnomètre de la balance après avoir bloqué le plateau. Le remplir avec le liquide étudié. Pour cela, réaliser à l'atelier de travail du verre un tube capillaire (figure 2) pouvant entrer jusqu'au fond du pycnomètre,

mais pas trop fin pour ne pas empêcher la montée du liquide lorsque ce tube sera utilisé comme compte-gouttes. Celui-ci (tube et poire caoutchouc) doit être parfaitement propre et sec, et la base du capillaire ne doit pas présenter d'aspérités de verre pouvant rester au fond du pycnomètre lors du remplissage (faire une coupe régulière avec l'ongle).

On remplira le pycnomètre au-dessus du trait repère.

Ce procédé permet de pouvoir éliminer les bulles d'air qui pourraient se former lors du remplissage, il suffit de les aspirer à l'aide du compte-gouttes, et de compléter le remplissage puisque, lors de cette aspiration, le liquide présent au-dessus de la bulle, dans le capillaire du pycnomètre, va descendre.

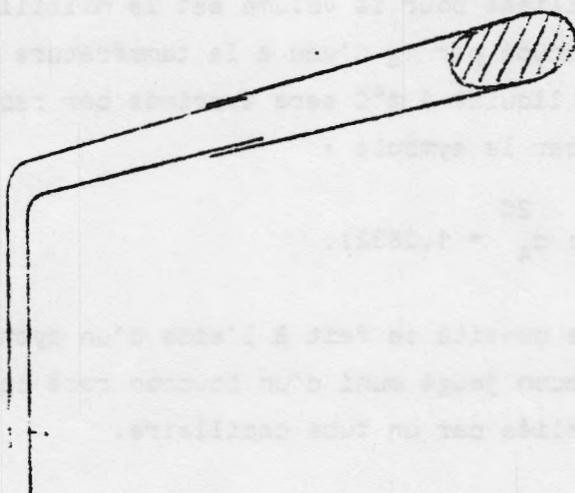


Fig. 2

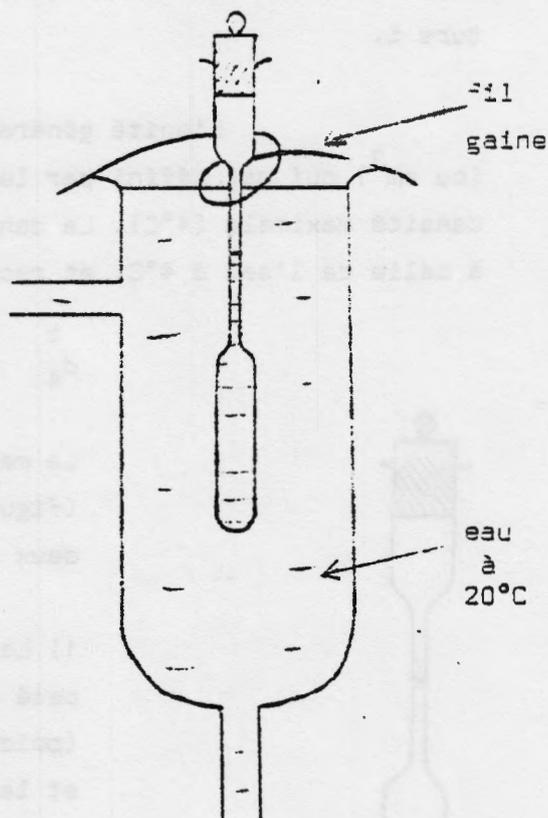


Fig. 3

PRECAUTIONS

a) Le capillaire compte-gouttes ne doit être ni en verre trop mince risquant de se briser lors du remplissage, ni en verre trop épais conduisant à un diamètre intérieur du capillaire insuffisant pour le passage du liquide.

b) Le diamètre du capillaire compte-gouttes doit être tel qu'il ne puisse coincer dans le capillaire du pycnomètre, et tel qu'il permette d'atteindre

le fond du pycnomètre.

c) Ne pas briser le capillaire compte-gouttes dans le pycnomètre

4) Enlever à l'aide d'un tortillon de papier Joseph très serré le liquide qui dépasse le trait de repère. Celui-ci doit coïncider avec le bas du ménisque. Attendre quelques instants et vérifier le niveau.

5) Enlever l'eau des parois externes du pycnomètre (sans le renverser); et le sécher au papier Joseph.

6) Peser le pycnomètre plein . Soit P' le poids obtenu. Réaliser, comme pour P , plusieurs pesées.

7) Extraction du liquide du pycnomètre : utiliser le même capillaire compte-gouttes que précédemment.

8) Lavages du pycnomètre

-cas d'un liquide organique : laver à l'éther sec,

-cas de l'eau ou d'une solution aqueuse : laver à l'eau distillée, puis à l'alcool.

9) Séchage du pycnomètre

Poser le pycnomètre à plat sur une feuille de papier Joseph. Introduire jusqu'au fond un capillaire propre et sec, et aspirer pendant 10 mn. Placer ensuite le pycnomètre dans un dessiccateur.

PRECAUTION

Un pycnomètre ne peut être séché à chaud, toute dilatation provoquant une variation de son volume.

10) Détermination du volume du pycnomètre

Remplir le pycnomètre comme précédemment, avec de l'eau distillée ($d_4 = 1,0000$). Déterminer le volume du pycnomètre à l'aide du tableau de variation de la densité de l'eau en fonction de la température (tableau I).

Tableau I : Variation de la densité de l'eau avec la température.

<u>T°C</u>	<u>Correction</u>
15	- 0,0010
16	0,0011
17	0,0013
18	0,0014
19	0,0016
20	0,0018
21	0,0021
22	0,0022
23	0,0025
24	0,0027
25	0,0030

11) Vous mesurerez la densité (d_4^{20}) des liquides proposés.

II - MESURE DE L'INDICE DE REFRACTION

Vous mesurerez l'indice de réfraction des deux composés liquides.
Pour l'utilisation du réfractomètre d'Abbe(voir annexe 5) .

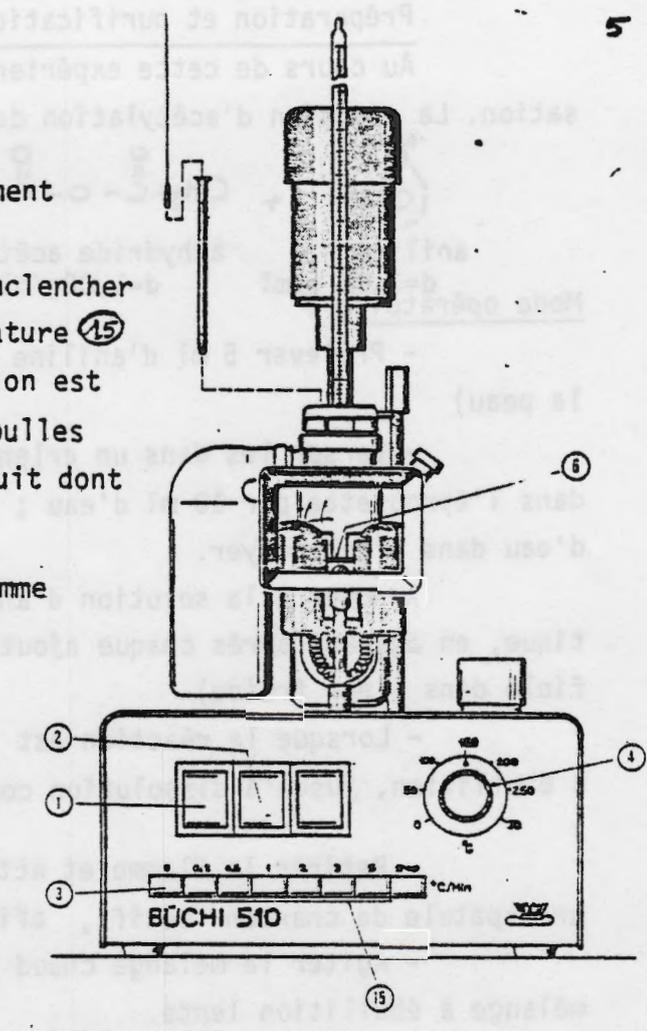
III - MESURE DU POINT D'EBULLITION

Déterminer les points d'ébullition des deux composés liquides à l'aide de l'ébulliomètre "Buchi 510"

Mode d'emploi de l'ébulliomètre :

- Introduire le liquide à examiner (5 à 10mm) dans un tube ad hoc
- Plonger l'extrémité épaisse du capillaire à ébullition dans l'échantillon
- Placer le tube sur la plaquette porte-échantillons ⑥
- Déclencher les programmes de température en appuyant la touche "0" ③
- Enclencher l'interrupteur principal ① et l'éclairage ②
- A l'aide du potentiomètre à valeur de consigne ④ fixer la température de l'huile à 10°C env. au-dessous du point d'ébullition attendu. Si le point d'ébullition approché est inconnu, procéder à une mesure d'orientation.

- Attendre que la température consignée soit atteinte. Le capillaire laisse échapper lentement et régulièrement de petites bulles d'air.
- Quand la valeur de consigne est atteinte, enclencher le programme choisi d'accroissement de température (15) et observer l'échantillon. Le point d'ébullition est atteint lorsque le capillaire émet un jet de bulles rapide et continu. Faire un essai avec un produit dont on connaît la température d'ébullition.
- Après la détermination, déclencher le programme de température en actionnant la touche "0" (3).



IV - MESURE DU POINT DE FUSION D'UN COMPOSE SOLIDE

Cette détermination est rapide, aisée et reproductible, c'est le critère de pureté le plus utilisé. Une substance solide présente un point de fusion net, (le passage de l'état solide à l'état liquide se fait sur un intervalle de température de 0,5° à 1°C; un produit impur fond mal sur un intervalle de plusieurs degrés en passant par une forme pâteuse intermédiaire)

La mesure peut se faire avec divers appareils (appareil de Thiële, banc de Kofler...)

Un produit solide peut être purifié par recristallisations successives.

Le produit à cristalliser doit être très soluble dans le solvant à chaud et peu soluble à froid, la proportion minimum généralement admise étant 5 : 1

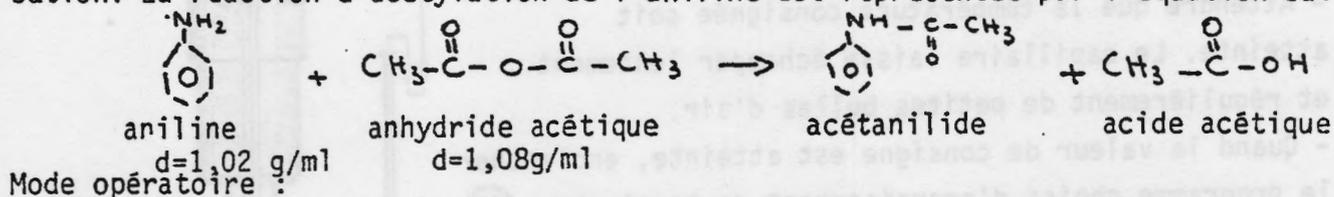
Le solvant a également pour rôle d'éliminer les impuretés ; celles-ci doivent être :

- ou très peu solubles, auquel cas elles s'éliminent par filtration,
- ou très solubles, auquel cas elles se maintiendront dans la solution même

à froid

Préparation et purification de l'acétanilide:

Au cours de cette expérience le produit sera préparé et isolé par cristallisation. La réaction d'acétylation de l'aniline est représentée par l'équation suivante :



Mode opératoire :

- Prélèver 5 ml d'aniline à l'aide d'une éprouvette (éviter le contact avec la peau)

- Verser les dans un erlenmeyer de 250 ml, entraîner les traces d'aniline dans l'éprouvette par 10 ml d'eau ; répéter ceci jusqu'à l'addition totale de 25 ml d'eau dans l'erlenmeyer.

Ajouter à la solution d'aniline, par petites portions, 10 ml d'anhydride acétique, en agitant après chaque ajout (on peut accélérer la réaction en agitant la fiole dans l'eau froide)

- Lorsque la réaction est terminée ajouter 100 ml d'eau et porter la solution à ébullition, jusqu'à dissolution complète de (l'huile).

- Retirer la flamme et attendre que la solution ne bout plus pour ajouter une spatule de charbon actif , afin de clarifier la solution.

- Agiter le mélange chaud pendant quelques secondes, puis maintenir le mélange à ébullition lente.

- Chauffer à ébullition 50 ml d'eau dans un bēcher pour le lavage du précipité.

- Filtrer votre solution à l'aide d'un buchner que vous avez préalablement tiédi en y ayant versé quelques millilitres d'eau chaude. (Si des cristaux se déposent sur le filtre, ajouter un peu d'eau chaude afin de les dissoudre).

- Terminer la cristallisation en agitant la fiole dans un bain de glace, durant quelques minutes puis recueillir les cristaux sur buchner (Rincez-les avec un peu d'eau froide).

- Laisser sécher vos cristaux, soit à l'air, soit dans l'étuve (~60°C).

Questions :

1 - Quel est le poids des cristaux obtenu. Quel est le rendement de la réaction

2 - Quel est le point de fusion des cristaux d'acétanilide (pour l'utilisation du banc de Koeffler, voir notice d'utilisation annexe n° 8). Comparez, à la température de fusion donnée par le "Handbook of Chemistry".

-GRAVIMETRIE

GRAVIMETRIEI - PRINCIPE DE L'ANALYSE GRAVIMETRIQUE

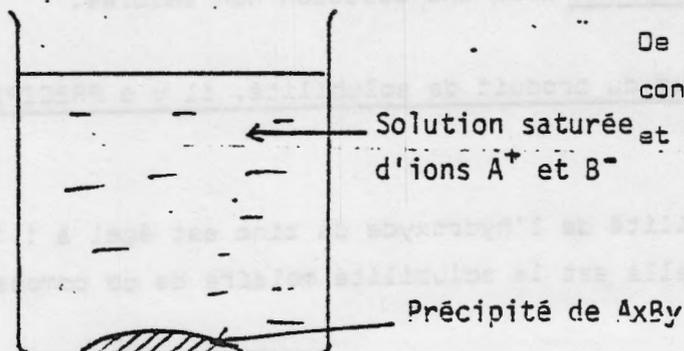
En général, la teneur en élément d'une substance à étudier est définie au cours de l'analyse gravimétrique par le poids du précipité obtenu après précipitation de cet élément sous forme d'une combinaison insoluble. D'autres méthodes, telles que la distillation ou la calcination de la substance sont souvent appliquées pour doser des composants volatils (H_2O , CO_2 ...).

La méthode de précipitation qui sera examinée ci-après d'une façon plus détaillée est l'une des plus importantes.

Par cette méthode on introduit dans la solution par un procédé quelconque une prise d'essai, et l'élément à doser est précipité sous forme d'un composé difficilement soluble. Ce précipité est séparé par filtration, soigneusement lavé, séché (ou calciné), et pesé exactement. La teneur en élément à doser est exprimée en pourcentage. Parmi toutes ces opérations, la plus importante est la précipitation, dont dépend la précision du résultat de l'analyse. Elle peut s'accompagner de phénomènes connexes (formation d'une solution colloïdale, coprecipitation de corps étrangers, précipitation non quantitative de l'élément à doser, etc.) qui peuvent fausser complètement les résultats. L'analyste devra donc, en premier lieu, pour éviter ces causes d'erreurs, approfondir la théorie du processus de précipitation, et réaliser ces opérations très soigneusement.

II - PRODUIT DE SOLUBILITE (rappel des cours)

Au contact d'une solution saturée de ses ions à température donnée, une substance cristalline engendre un équilibre dynamique reliant la vitesse de dissolution aux taux de précipitation.

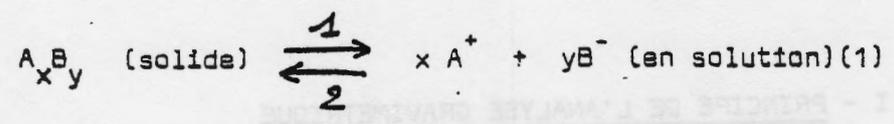


De ce système hétérogène résulte une constante appelée produit de solubilité et désigné par les symboles K_s ou K_{ps} .

Solution saturée
d'ions A^+ et B^-

Précipité de A_xB_y

Soit l'équilibre entre un solide peu soluble A_xB_y et ses ions A^+ et B^- dans une solution saturée :



Expression de la loi d'action de masse appliquée à cet équilibre hétérogène :

$$K_s = [A^+]^x \cdot [B^-]^y \quad (2)$$

On peut aussi écrire que la vitesse de précipitation V_2 est égale à la vitesse de dissolution V_1 au point de saturation de la solution ; V_1 est une constante à température donnée, $V_1 = K_1$, et V_2 peut être exprimée en fonction de la concentration molaire des ions, selon les principes de la cinétique :

$$V_2 = K_2 [A^+]^x \cdot [B^-]^y$$

A l'équilibre : $V_1 = V_2$

$$K_1 = K_2 [A^+]^x \cdot [B^-]^y$$

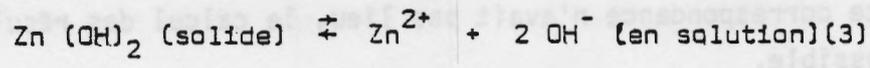
$$\frac{K_1}{K_2} = [A^+]^x \cdot [B^-]^y$$

On retrouve l'équation 2 en posant $K_1/K_2 = K_s$

La notion de produit de solubilité ne s'applique qu'aux solutions saturées du sel, le produit des concentrations des ions en solution pouvant prendre toute valeur inférieure à K_s pour une solution non saturée.

Au-delà de la valeur du produit de solubilité, il y a PRECIPITATION DU SEL

Exemple : Le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc est égal à 1.10^{-17} à la température ambiante. Quelle est la solubilité molaire de ce composé ?



$$K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

Lors de la dissolution, 1 mole de Zn (OH)₂ donne 1 ion-gramme Zn²⁺ et 2 ions-grammes OH⁻. Soit S la solubilité molaire, il vient :

$$[\text{Zn}^{2+}] = S \quad [\text{OH}^-] = 2S$$

donc : $K_s = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 1.10^{-17}$

d'où : $S = 1,36 \cdot 10^{-6}$

C'est-à-dire que si l'opération introduit une quantité de Zn(OH)₂ inférieure à S (par litre de solution), cette quantité sera entièrement soluble ; s'il introduit une quantité supérieure à S, une partie égale à S sera dissoute, l'excès précipitera.

Remarque : Les lois du déplacement des équilibres s'appliquent à l'équilibre (1), et en particulier l'introduction dans la solution du sel AxBy d'ions A⁺ ou B⁻ provoque un déplacement de cet équilibre vers la gauche, c'est à dire une précipitation du sel. (voir le cours, "Effet d'ion commun").

III - CONDITIONS A EXIGER DU PRECIPITE LORS D'UNE ANALYSE GRAVIMETRIQUE

1) Le précipité doit posséder une solubilité suffisamment faible (K_s et S peu élevés), sinon il est impossible d'obtenir une précipitation complète de l'élément à doser.

2) La structure du précipité doit permettre une filtration et un lavage de cristaux. Les précipités à cristaux assez gros sont les plus commodes car ils n'obstruent pas les pores du filtre, et à cause de leur faible surface n'adsorbent pas d'impuretés qui sont facilement éliminées par lavage.

Les précipités amorphes sont peu recommandés en analyse gravimétrique.

3) La condition la plus importante que doit remplir le précipité est la correspondance exacte de sa composition à sa formule chimique. Il est clair que si cette correspondance n'avait pas lieu, le calcul des résultats de l'analyse serait impossible.

Or beaucoup de précipités obtenus au cours de l'analyse ne satisferont pas à cette exigence. Par exemple, le précipité d'hydroxyde de fer ne correspond pas exactement à la formule $Fe(OH)_3$ car il contient une quantité variable d'eau, et il serait plus exact d'écrire la formule $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Lors de la calcination du précipité cette eau est éliminée et il se forme alors une combinaison correspondant rigoureusement à la formule Fe_2O_3 .

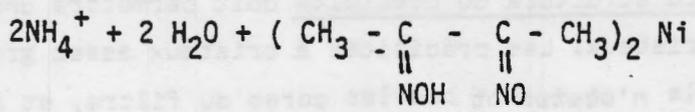
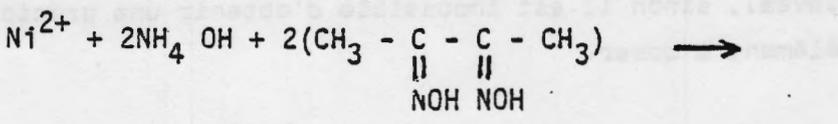
La stabilité chimique d'un précipité doit être suffisante, toute décomposition lente, même partielle, rend le dosage impossible, puisqu'il n'y a plus de correspondance exacte de sa composition à sa formule chimique.

4) Enfin, il est avantageux que la teneur en élément à doser d'un précipité soit la plus petite possible étant donné que les erreurs de dosage se répercuteront moins sur le résultat de l'analyse. Par exemple, une erreur de même valeur absolue commise lors du dosage gravimétrique de précipités de $BaCrO_4$ et de Cr_2O_3 , se répercutera sur la teneur en chrome trouvée 3,5 moins dans le premier cas (1mg de Cr_2O_3 contient 0,7 mg de Cr, et 1 mg de $BaCrO_4$ contient 0,2 mg de Cr).

IV. MANIPULATION

1) Principe : Nous nous proposons de déterminer le pourcentage de nickel (II) dans un échantillon solide soluble dans l'eau.

Le nickel (II) forme avec le diméthylglyoxime (DMG) un composé de coordination très peu soluble dans l'eau. La réaction mise en jeu est la suivante :



précipité rouge

De la pesée du précipité de diméthylglyoxime on en déduira la quantité de nickel présente dans l'échantillon..

Le mode exact de liaison de la DMG avec le nickel a été établi de manière certaine après une étude structurale effectuée par diffraction des rayons X (1). Les résultats essentiels de cette étude (cf. figure 1) sont les suivants :

- 1°/ L'environnement du nickel est plan carré correspondant à une structure dsp^2 .
- 2°/ Ce sont quatre atomes d'azote qui cèdent leur doublets électroniques au nickel (liaison de coordination) et qui se disposent aux sommets d'un carré légèrement distordu.
- 3°/ Des liaisons hydrogène intramoléculaires du type $OH \cdots O$ sont présentes dans ce complexe.

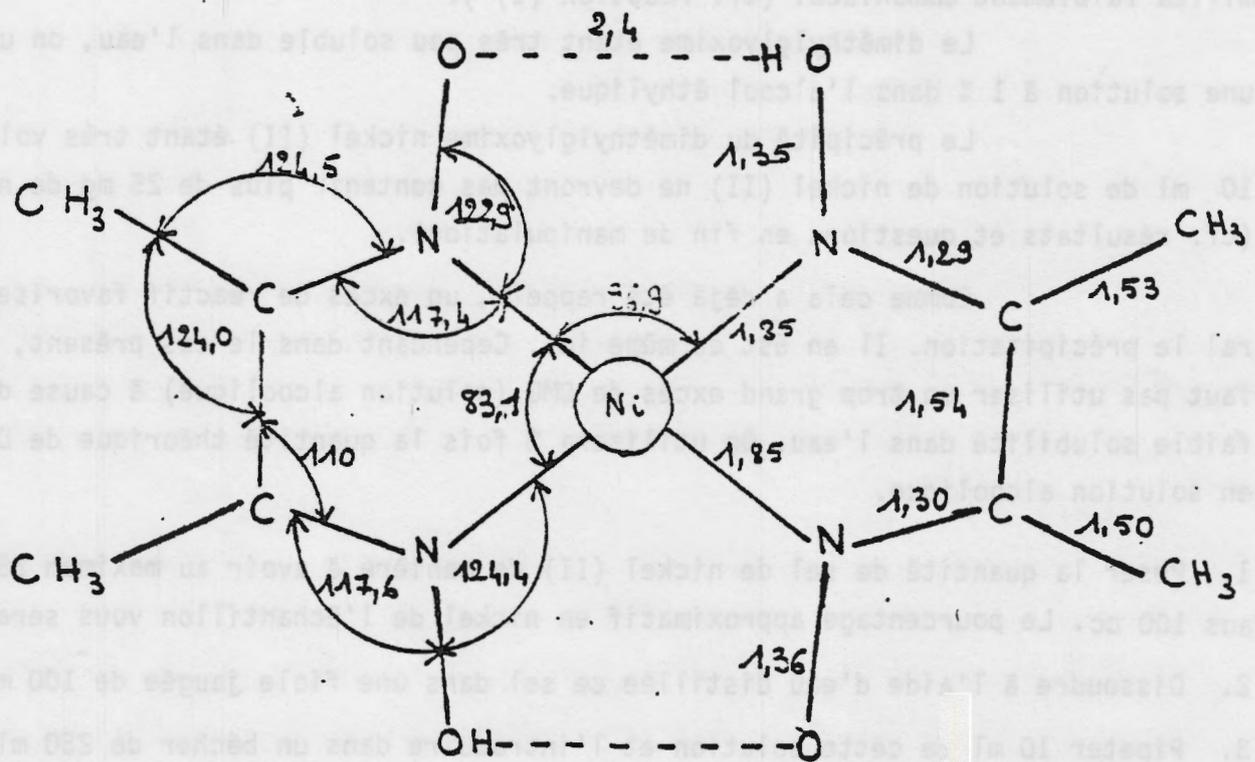


Figure 1 : Structure du diméthylglyoxime nickel (II) (1)

(1) D.E. WILLIAMS, G. WOHLAUER, R.E. RUNDLE, J. Amer. Chem. Soc (1959) 81, 755.

2) Technique :

a) Tarage des verres frittés

- sortir le verre fritté de l'étuve.
- le laisser refroidir dans le bécher disposé à cet effet et dans le dessiccateur pendant 1/4 d'heure.
- le peser sur une balance au 1/10 de mg.

LES PETITS CREUSETS EN VERRE FRITTE SE MANIPULENT TOUJOURS AVEC DES PINCES

b) Préparation du précipité de diméthylglyoxime nickel (II)

La précipitation du diméthylglyoxime nickel (II) s'effectuera en milieu faiblement ammoniacal (cf. réaction (1)).

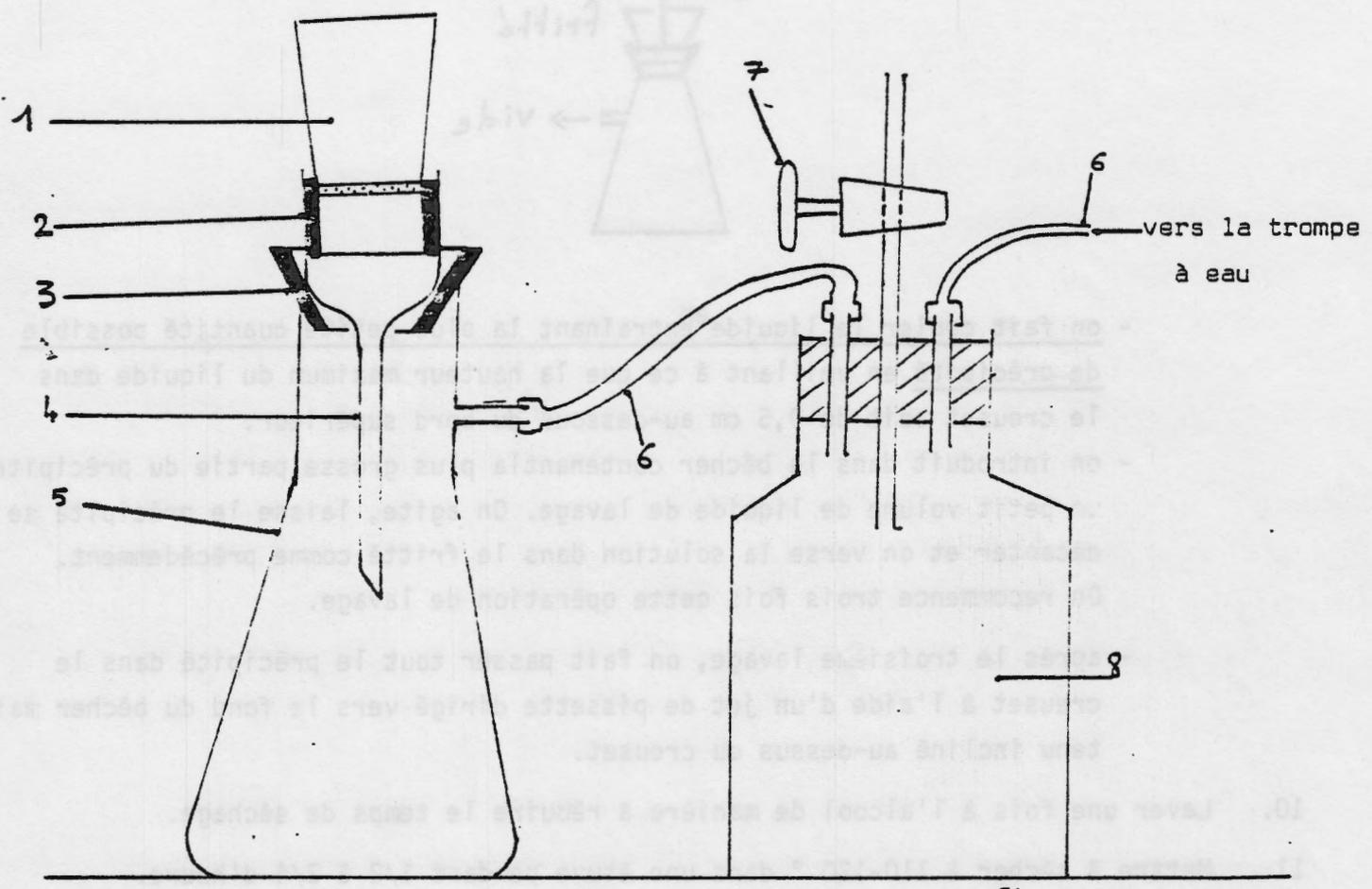
Le diméthylglyoxime étant très peu soluble dans l'eau, on utilisera une solution à 1 % dans l'alcool éthylique.

Le précipité du diméthylglyoxime nickel (II) étant très volumineux, 10 ml de solution de nickel (II) ne devront pas contenir plus de 25 mg de nickel (cf. résultats et questions en fin de manipulation).

Comme cela a déjà été rappelé, un excès de réactif favorise en général la précipitation. Il en est de même ici. Cependant dans le cas présent, il ne faut pas utiliser un trop grand excès de DMG (solution alcoolique) à cause de sa faible solubilité dans l'eau. On utilisera 2 fois la quantité théorique de DMG à 1 % en solution alcoolique.

1. Peser la quantité de sel de nickel (II) de manière à avoir au maximum 250 mg de Ni⁺ dans 100 cc. Le pourcentage approximatif en nickel de l'échantillon vous sera donné.
2. Dissoudre à l'aide d'eau distillée ce sel dans une fiole jaugée de 100 ml.
3. Pipeter 10 ml de cette solution et l'introduire dans un bécher de 250 ml. Ajouter environ 90 ml d'eau.
4. Porter à 80° en vous servant d'un chauffe-ballon.
5. Ajouter la quantité de DMG (solution alcoolique à 1 %) de manière à avoir un excès correspondant à 2 fois la quantité théorique.
6. Rendre faiblement ammoniacal en versant lentement une solution d'ammoniaque 9 N jusqu'à perception de l'odeur ammoniacale.
7. Laisser le précipité se former pendant 1/2 heure.
8. Utiliser ce temps d'attente pour réaliser le montage suivant.

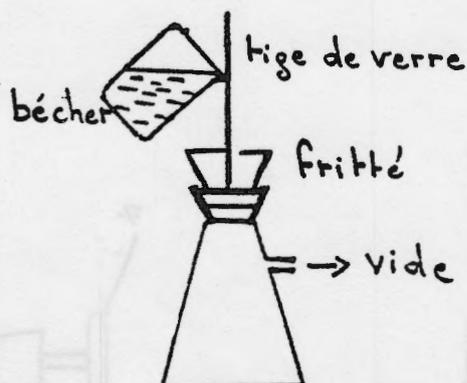
Filtrer et laver le précipité en suivant les recommandations suivantes :
- pour éviter les écasseures, on doit faire couler le filtrat le
long d'une paroi de verre comme cela est illustré sur la figure.



- 1 - Verre fritté
- 2 - Bague cylindrique en caoutchouc
- 3 - Bague conique
- 4 - Tulipe en verre
- 5 - Fiole à vide
- 6 - Tuyau en caoutchouc
- 7 - Robinet permettant de régler le vide
- 8 - Fiole de garde

9. Filtrer et laver le précipité en suivant les recommandations suivantes :

- pour éviter les éclaboussures, on doit faire couler le liquide le long d'une baguette de verre comme cela est illustré sur la figure.



- on fait couler le liquide^{en} entraînant la plus petite quantité possible de précipité en veillant à ce que la hauteur maximum du liquide dans le creuset soit de 0,5 cm au-dessous du bord supérieur.
 - on introduit dans le bêcher contenant la plus grosse partie du précipité un petit volume de liquide de lavage. On agite, laisse le précipité se décanter et on verse la solution dans le fritté comme précédemment. On recommence trois fois cette opération de lavage.
 - après le troisième lavage, on fait passer tout le précipité dans le creuset à l'aide d'un jet de pissette dirigé vers le fond du bêcher maintenu incliné au-dessus du creuset.
10. Laver une fois à l'alcool de manière à réduire le temps de séchage.
11. Mettre à sécher à 110-120 ° dans une étuve pendant 1/2 à 3/4 d'heure.
12. Pesée des verres frittés :
- sortir le verre fritté de l'étuve
 - le laisser refroidir un quart d'heure dans un dessiccateur disposé à cet effet.
13. Peser le fritté plein. Puis le remettre dans le dessiccateur, attendre 10 minutes puis peser de nouveau. Recommencer ces opérations jusqu'à obtenir un poids constant.

RESULTATS ET QUESTIONS

La réaction de formation du précipité de diméthylglyoxime-nickel (II) s'écrit :



$$Ni = 58,71$$

$$C_4H_8N_2O_2 \text{ (DMG)} = 116,12$$

$$\frac{Ni}{Ni (C_4H_7N_2O_2)_2} = 0,2032.$$

Sachant que :

- lors d'un tel dosage on ne désire pas précipiter plus de 25 mg de nickel, soit $\frac{25}{0,2032}$ mg de précipité.
- l'échantillon solide à doser contient environ 20% de nickel (1)
- la solution de diméthylglyoxime utilisée est à 1% (2)

1°) Calculer la masse m_0 maximum de l'échantillon solide contenant du nickel à peser, sachant que cette quantité sera dissoute dans une fiole jaugée de 100 ml et que l'on pipetera 10 ml pour réaliser un dosage.

2°) Calculer le volume v_0 de solution de DMG à utiliser sachant que l'on désire utiliser un excès correspondant à 2 fois la quantité théorique.

-
- (1) x% d'un élément dans un échantillon signifie que l'on a x grammes de cet élément pour 100 g d'échantillon
 - (2) une solution à x% d'un certain corps signifie que l'on a x grammes de ce corps pour 100 g de solution.

3°) En adoptant les notations suivantes (et sans en faire intervenir de nouvelles) :

m_0 = masse de l'échantillon solide (pesée à l'aide d'une balance au 1/10 de milligramme)

V = volume de la fiole jaugée (100 ml)

v = volume de la pipette (10 ml)

m_1 = masse du fritté vide }
 m_2 = masse du fritté plein } pesée à l'aide d'une balance au 1/10 de milligramme

($m_2 - m_1$ = masse du précipité)

- a) Ecrire la formule littérale qui exprime le pourcentage x en nickel dans l'échantillon de départ.
- b) Ecrire la formule littérale qui rend compte de l'erreur relative sur x .

4°) Résultats expérimentaux

Préciser le numéro du pillulier contenant l'échantillon dosé

Masse d'échantillon de départ : m_0

Pour le calcul d'erreur, on prendra

$\frac{\Delta V}{V}$ (erreur relative sur la dilution) = $\frac{2,5}{1000}$

$\frac{\Delta v}{v}$ (erreur relative sur le pipetage) = $\frac{5}{1000}$

Δm (erreur absolue lors d'une pesée) = 0,0001g.

Présenter les résultats expérimentaux sur le tableau ayant la forme suivante :

masses en grammes		précipité	Pourcentage x en nickel	erreur relative $\frac{\Delta x}{x}$
fritté vide	fritté plein			

Chaque étudiant du binôme aura effectué au moins deux pesées.

SAPONIFICATION - ESTERIFICATION

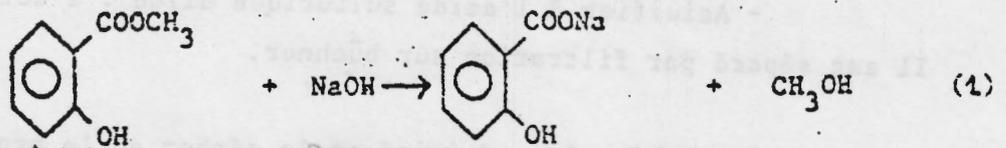
SAPONIFICATION - ESTERIFICATION

Préparation de l'acide salicylique et de l'acide acétylsalicylique ou ASPIRINE

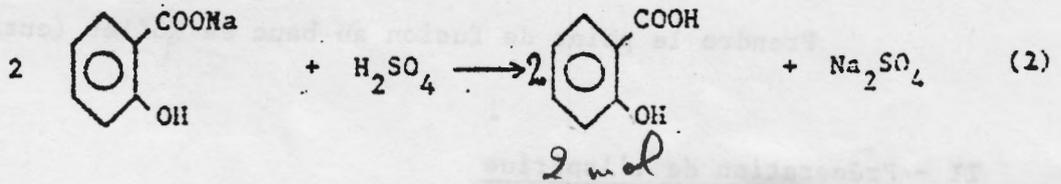
I - Préparation de l'acide salicylique

Le salicylate de méthyle ou "essence de girofle" (bruyère dont il est extrait) est un constituant de pommades et d'huiles pharmaceutiques. (Plusieurs dérivés de ce type sont utilisés dans le traitement des rhumatismes).

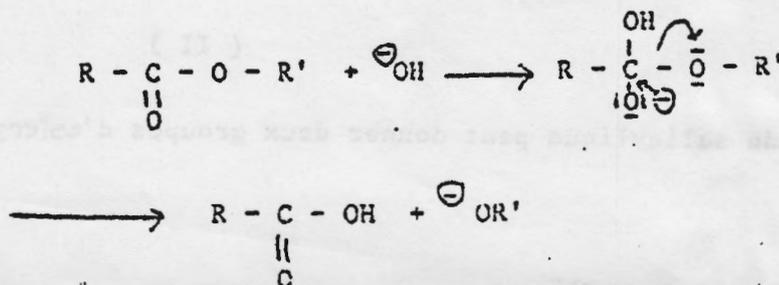
Par saponification, il conduit à l'acide salicylique :



L'acide salicylique (ortho-hydroxybenzoïque) est précipité de son sel de sodium par action de l'acide sulfurique dilué.



Remarque : La réaction 1 qui est une hydrolyse alcaline d'un ester (appelé saponification à cause de ses applications dans la préparation industrielle des savons) s'explique par l'intermédiaire de l'agent nucléophile OH⁻ qui attaque le carbone du groupe carbonyle de l'ester



Quand R COOR' sont des graisses naturelles, les sels de sodium R COO Na constituent des "Savons".

Mode opératoire

1) Réaction 1

- dans un ballon de 250 cm³, mettre 10 g de salicylate de méthyle (Eb. 223°/760) puis une solution de soude (20 g de NaOH dans 100 cm³ d'eau). Placer le réfrigérant vertical sur le ballon et chauffer à reflux pendant 15 minutes. Verser alors la solution chaude dans un béccher de 500 cm³ et refroidir au bain de glace.

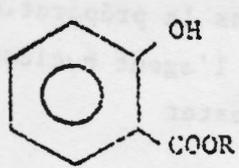
2) Réaction 2

- Acidifier à l'acide sulfurique dilué : l'acide salicylique précipite. Il est séparé par filtration sur büchner.

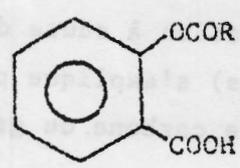
Rassembler le précipité et le sécher en le pressant entre deux feuilles de papier filtre, puis en le mettant dans un béccher à l'étuve. Calculer le rendement global de la manipulation.

Prendre le point de fusion au banc de Köfler (entre 140 et 170°).

II - Préparation de l'Aspirine



(I)

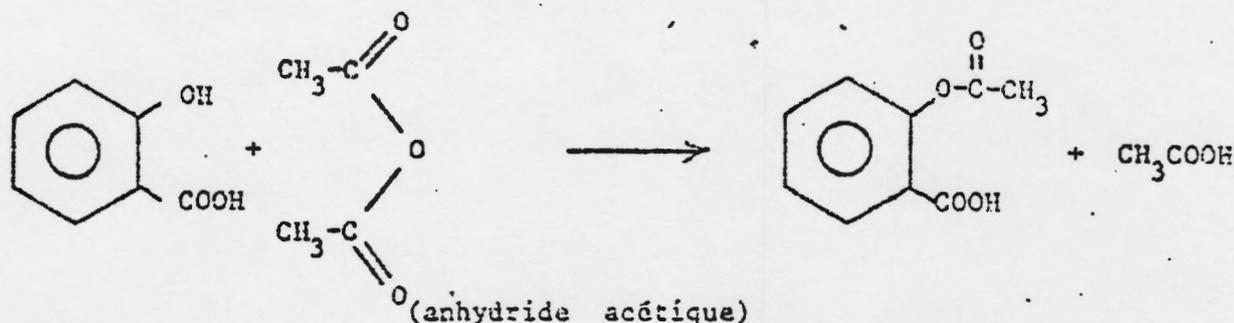


(II)

L'acide salicylique peut donner deux groupes d'esters I et II :

- par action des alcools en milieu acide, il donne les esters carboxyliques (= de la fonction acide) du type I.
- par action des anhydrides d'acide il conduit aux esters phénoliques (= de la fonction phénol) du type II. Le dérivé méthylé (R = CH₃) est l'acide acétylsalicylique ou aspirine, utilisé comme analgésique.

La réaction est la suivante



Mode opératoire

Mettre 5 g d'acide salicylique précédemment préparé et sec et 7,5 g d'anhydride acétique dans un erlenmeyer de 100 cm³. Ajouter 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Bien agiter. Chauffer au bain-marie sans dépasser 60° pendant 15 minutes en agitant avec une baguette de verre. Laisser refroidir en agitant toujours. Ajouter 75 cm³ d'eau, agiter encore et filtrer sur plaque frittée et sous vide. Le précipité ainsi isolé doit être purifié par recristallisation.

Utiliser pour cela le ballon et le réfrigérant initiaux et propres.

- Faire chauffer 15 cm³ d'éthanol dans le ballon et y verser le précipité ci-dessus. Ajouter 40 cm³ d'eau chaude qu'on aura fait chauffer dans un bécher sur le bec de gaz. Si, à ce moment, il y a précipitation, chauffer le mélange jusqu'à complète dissolution. Puis, laisser refroidir lentement : de belles aiguilles doivent apparaître.

Filtrer sur disque fritté, et sécher entre 2 feuilles de papier filtre.

Calculer le rendement.

Le point de fusion de l'aspirine est voisin de 137°, mais le produit commence à se décomposer vers 130°. Cette décomposition peut intervenir lors d'un chauffage trop prolongé avant la recristallisation.

CINETIQUE

2

La relation caractéristique d'une réaction du 2e ordre est :

$$V = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2$$

Intégrons : $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t K dt$. On arrive à :

$$\frac{x}{a(a-x)} = Kt \quad (1)$$

pour $t = T^{1/2}$ on aura par définition $a - x = \frac{a}{2}$

Si nous reportons ces valeurs dans (1), il vient :

$$T^{1/2} = \frac{1}{Ka}$$

On en conclut que dans une réaction du 2e ordre le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la concentration initiale.

1-3- Vérification d'une loi cinétique :

Pour déterminer l'ordre d'une réaction et la constante de vitesse, une méthode expérimentale intéressante est celle de Van't Hoff.

Pour une réaction d'ordre global p et de constante K la définition propose : $V = K C^p$.

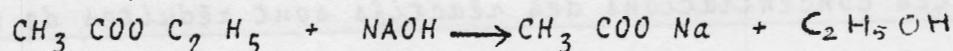
On peut écrire $\log V = p \log C + \log K$

La construction de la droite $\log V = f(\log C)$ permettra de déterminer p et K .

Il suffit de suivre l'évolution de C en fonction du temps, de construire la courbe $C = f(t)$, de tracer des tangentes en plusieurs points. Leur pente est alors $\frac{dC}{dt}$ égale au signe près, à la vitesse de réaction. On trace ensuite la droite $\log \left(-\frac{dC}{dt}\right) = f(\log C)$

II-MANIPULATION

La saponification de l'acétate d'éthyle par la soude est une réaction complète d'ordre 2



L'étude cinétique de cette réaction nécessite la connaissance de l'évolution des concentrations avec le temps. Nous suivrons l'évolution de la concentration en soude.

On peut opérer des prélèvements sur le mélange réactionnel et y doser directement la soude. Mais la réaction évolue dans le prélèvement en cours de dosage ; aussi est-il préférable d'opérer ainsi :

A chaque prélèvement effectué sur le mélange réactionnel, on bloque la réaction de saponification par addition rapide d'un excès connu de HCl. Un dosage en retour de la quantité de HCl non neutralisée conduira par différence à la quantité de soude présente à l'instant du blocage.

II-1- Mode opératoire :

- préparer le matériel du dosage
- burette remplie de NaOH N/100
- préparer les quantités de HCl nécessaires au blocage des divers prélèvements : 4 bechers de 50 cc contenant chacun 10 cc de HCl N/100. Ces bechers seront remplis à nouveau au fur et à mesure
- préparer le mélange réactionnel dans un becher de 500 cm³ :
 - 10 cm³ de NaOH N/5
 - 180 cm³ d'eau
 - ajouter rapidement 10 cm³ d'acétate d'éthyle M/5 et faire démarrer en même temps le chronomètre. Agiter fortement
 - opérer dès que le mélange est homogène (environ 2 minutes) le premier prélèvement de 10 cm³ et placer dans un becher de 100 cm³ ; ajouter rapidement, en repérant le temps, le contenu d'un des bechers de HCl, rincer ce becher et verser l'eau de rinçage dans le prélèvement.

On opérera de la même façon pour les prélèvements ultérieurs qui pourront être effectués à n'importe quel moment, seul le temps du blocage entrant en considération. On prélèvera le maximum d'échantillons pendant les quinze premières minutes. Par la suite on opérera toutes les cinq minutes.

II-2- Compte rendu :

Il sera orienté vers les calculs de $T^{1/2}$ de K et la vérification de l'ordre de la réaction. On présentera le travail sous la forme suivante :

t	v	C

v étant le nombre de cm³ de soude N/100 nécessaire au temps t

C est la concentration correspondante de la soude dans le prélèvement

- a) On donnera un exemple du calcul de C en fonction de v et le raisonnement
- b) Tracer la courbe $C = f(t)$ dont on déduira $T^{1/2}$
- c) Après avoir tracé au moins 5 tangentes à la courbe on dressera le tableau suivant :

t	C	$\frac{dC}{dt}$	$\log_{10} C$	$\log_{10} \left(-\frac{dC}{dt} \right)$
---	---	-----------------	---------------	-------------------------------------------

courbe : $\log_{10} \left(-\frac{dC}{dt} \right) = f(\log_{10} C)$ dont on déduira les valeurs de K et de p, ordre de la réaction¹⁰

- d) On montrera que la relation

$$T^{1/2} = \frac{1}{K_a} \text{ est vérifiée}$$

aux erreurs d'expérience près

- e) Quelles autres méthodes expérimentales pourrait-on utiliser pour suivre cette cinétique ?