

Anne-Sophie Bernard | Sylvain Clède | Matthieu Émond
Hélène Monin-Soyer | Jérôme Quérard

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES EN **CHIMIE**

CLASSES PRÉPAS ET CONCOURS

TRAVAUX PRATIQUES

4^e édition

DUNOD

l'intel

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

© Dunod, 2023

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-085840-8

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface

La chimie est une science qui s'intéresse à la description de la matière et de ses transformations, qu'elle analyse en termes moléculaires, mécaniques ou physiques. Depuis toujours, l'approche expérimentale et les techniques associées sont au cœur de cette discipline. Il est loin aujourd'hui, le temps où l'alchimiste gardait scrupuleusement ses recettes, et chaque chimiste est convaincu qu'il est fondamental de communiquer sur la pratique expérimentale. Cet ouvrage *Techniques expérimentales en chimie* explique en mots simples, précis et convaincants ce qu'il faut savoir sur les méthodes et techniques utilisées au laboratoire de chimie. Son organisation en fiches, construites sur un même modèle, en rend l'utilisation très pratique et l'index détaillé donne un accès aisé à des informations ciblées.

La progression du livre est pertinente, avec un début sur les considérations de sécurité, les risques et les questions transversales sur la mesure des incertitudes, notions souvent mal comprises et explicitées ici de manière théorique rigoureuse, avant de passer en revue méthodes et techniques de chimie générale, analytique et organique. Les auteurs prennent la peine de décrire la verrerie de base et d'en expliquer la spécificité, ce qui en permettra le bon usage : on y apprendra pourquoi l'erlenmeyer a un col étroit, on maîtrisera la notion de verrerie in et ex, essentielle mais si rarement enseignée... Les gestes canoniques du laboratoire, illustrés dans des schémas clairs, sont discutés et justifiés avec soin : on sait par exemple qu'on ne met pas la verrerie jaugée à l'étuve, mais ce livre nous rappellera ou nous apprendra pourquoi.

La première partie de chaque fiche présente les principes d'une technique, avec des définitions rigoureuses : l'étudiant ne pourra plus ignorer la différence entre dosage direct, indirect et en retour ou qu'une électrode est une demi-pile... La mise en œuvre pratique est ensuite décrite en étapes simples, en avertissant des écueils possibles. La section « *Et concrètement à la paille* » peut être réalisée en travaux pratiques et offre une illustration expérimentale qui permettra aux élèves une meilleure appropriation de la présentation théorique. Une dernière rubrique « *Pour aller plus loin* » incite à l'observation directe et au questionnement. Pourquoi le noir de platine est-il noir ? Peut-on faire des mesures de potentiel en milieu organique ? Pourquoi l'électrode de verre est-elle sensible au pH et quelles limites en déduit-on quant à son utilisation ? Pourquoi l'entraînement à la vapeur est-il adapté à la purification de produits fragiles ? En marge du texte, tout au long des fiches, on trouve des remarques qui ouvrent sur des notions complémentaires, historiques ou qui apportent des précisions : pourquoi ne peut-on pas utiliser plus de 20 % de méthanol avec un support de silice ? Pourquoi doit-on nettoyer un banc Kofler sans aller vers la zone chaude ? Peut-on utiliser de la pierre ponce pour réguler l'ébullition dans une distillation sous pression réduite ?

Autant de questions que les candidats aux concours des grandes écoles, du CAPES ou de l'agrégation, peuvent se voir poser, à l'écrit comme à l'oral, pour sonder leur niveau de compréhension des phénomènes : il s'agit de savoir si les réponses faites sont simplement livresques ou si elles traduisent une maîtrise en profondeur. J'ai toujours été fascinée, au cours de mes études et au-delà, par la multitude de notions qui se manifeste au laboratoire de chimie lors des opérations les plus simples. Ce livre en est l'illustration en ne se contentant pas d'énoncer les règles d'un savoir-faire : il les explicite, les justifie et pose ainsi toutes les bases pour la maîtrise d'une bonne pratique de laboratoire raisonnée et durable.

L'équipe de rédacteurs est un groupe de chimistes agrégés, professeurs en classes préparatoires, qui ont tous enseigné au niveau de la préparation à l'agrégation, à la fois aux spécialistes de chimie mais aussi de physique. Ils sont donc rompus à l'enseignement en travaux pratiques dans le contexte exigeant des concours : leur discours est tout à la fois rigoureux et accessible au non spécialiste.

En bref, un livre à mettre entre toutes les mains, qui donne les moyens d'aimer la chimie en asseyant ses bases rationnelles.

*Pr. Clotilde POLICAR,
Directrice des études sciences de l'ENS-PSL.*

Sommaire

1	Sécurité au laboratoire	9
2	Risque chimique	13
3	Mesures et incertitudes	17
4	Verrerie	27
5	Pesée	35
6	Dosages et titrages	39
7	Titrage colorimétrique	45
8	Potentiométrie	51
9	Électrolyse	59
10	pHmétrie	63
11	Conductimétrie	69
12	Spectrophotométrie UV-visible	75
13	Calorimétrie	83
14	Déroulement d'une synthèse	91
15	Chauffage à reflux	97
16	Appareil de Dean-Stark	101
17	Appareil de Soxhlet	105
18	Filtration et essorage	107
19	Extraction liquide/liquide	111
20	Séchage d'une phase organique	119
21	Évaporateur rotatif	121
22	Chromatographie sur couche mince	125

23 Détermination d'une température de fusion	131
24 Réfractométrie	135
25 Polarimétrie	141
26 Chromatographie sur colonne	147
27 Recristallisation	155
28 Distillation	159
Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)	169
Incertitude-type par la méthode de Monte-Carlo à l'aide de GUM_MC	174
Régression linéaire avec Python – z-scores et incertitudes	176
Coefficients de Student	180
Tableau de miscibilité des solvants usuels	181
Abaques pression-température	182
Évolution de la température d'ébullition de solvants avec la pression	183
Bibliographie	184
Index	186

Avant-propos

Cet ouvrage décrit des techniques expérimentales utilisées tant en chimie analytique qu'en chimie organique. Présenté sous forme de fiches pour une utilisation facilitée, il permet d'aborder indépendamment chaque technique, pour compléter ou consolider des acquis.

Étant fondé sur la pratique expérimentale, cet ouvrage débute par des fiches concernant la sécurité et le risque chimique (incluant la réglementation CLP pour les produits chimiques). S'ensuit une présentation du calcul des incertitudes-types, qui est indissociable de la mesure d'une grandeur physique. Il aborde ensuite des techniques expérimentales de chimie générale et analytique, puis de chimie organique.

Outre quelques fiches généralistes comme celles décrivant la verrerie et le déroulement global d'une synthèse organique, chaque technique est détaillée spécifiquement. Le « **principe de la technique** » est explicité en s'appuyant sur des fondements théoriques, puis une « **mise en œuvre pratique** » est détaillée point par point.

Le discours s'appuie sur des schémas (verrerie, appareils de mesure, montages expérimentaux, électrodes), des graphiques et des courbes. La réalisation pas à pas de certaines étapes expérimentales est aussi présentée (pipetage à l'aide d'une pipette jaugée, dilution dans une fiole jaugée, utilisation d'une ampoule à décanter, remplissage d'une colonne de chromatographie, *etc.*).

Dans la marge, apparaissent des commentaires sur un point particulier du texte (erreurs à éviter, astuces de manipulation, conseils particuliers, *etc.*) et parfois une brève approche historique (« Un peu d'histoire »).

La plupart des fiches se terminent par deux rubriques supplémentaires :

- « **Et concrètement à la paillasse?** » : afin de mettre à profit les informations contenues dans la fiche, un exemple de manipulation réalisable en séance de TP et utilisant la technique considérée est présenté. Les résultats sont exploités comme l'expérimentateur est amené à le faire au laboratoire. En particulier, le calcul des incertitudes-types est réalisé pour les titrages.
- « **Pour aller plus loin...** » : présentée sous forme de questions, cette rubrique permet d'aborder des notions qui sortent du cadre strict des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles.

Les techniques expérimentales présentées dans cet ouvrage sont celles que doivent connaître les étudiants des classes préparatoires. Leur maîtrise permet d'aborder sereinement l'épreuve de travaux pratiques de chimie des concours d'entrée aux grandes écoles.

Au cours de cette épreuve, le candidat réalise des manipulations de chimie générale et/ou organique au cours desquelles il est amené à suivre et analyser un mode opératoire décrit et/ou à proposer un protocole pour obtenir un résultat dans le cadre d'une démarche d'investigation.

Une **lecture attentive du sujet** permet d'avoir une idée générale du déroulement des manipulations et des temps morts. Elle permet de prendre conscience du nombre d'expériences, de leur durée, de leur but et d'**optimiser ainsi la gestion du temps** de l'épreuve.

L'évaluation de l'épreuve est d'abord fondée sur l'**habileté** avec laquelle le candidat manipule les outils courants du chimiste, qu'il doit donc connaître parfaitement. Le jury l'interroge oralement afin qu'il **justifie** pourquoi et comment il réalise une opération. Le jury est attentif au fait que le candidat respecte les **consignes de sécurité** (port des équipements de protection individuelle, manipulation des produits chimiques en adéquation avec leur dangerosité). Une annexe indique pour chaque sujet la toxicité des produits employés.

L'épreuve de travaux pratiques est une épreuve **orale et pratique** où le candidat doit faire preuve d'**autonomie** et d'**adaptation**.

Les étudiants préparant les concours de recrutement de l'Éducation nationale (CAPES et agrégation de physique-chimie), ainsi que les élèves des classes de BTS et d'IUT, y trouveront de précieux conseils pour la préparation de leurs épreuves pratiques de chimie.

Notre expérience d'examineurs de TP de chimie aux concours d'entrée aux Écoles normales supérieures et d'enseignants formant des élèves aux concours de recrutement de l'Éducation nationale nous a montré que souvent les pratiques expérimentales en elles-mêmes, même les plus simples, sont mal maîtrisées par les candidats ayant parfois un bagage théorique important.

Cet ouvrage se veut donc un support pour transposer et compléter à la paillasse des acquis théoriques, afin que la pratique expérimentale soit mieux comprise et donc mieux réalisée en toute sécurité.

La présente édition a été écrite en accord avec les nouveaux programmes des classes préparatoires, notamment en ce qui concerne le traitement des incertitudes-types. Le lecteur pourra ainsi trouver, pour chaque technique de chimie analytique, des calculs d'incertitudes-types menés avec la méthode de Monte-Carlo, soit en utilisant une feuille de calcul Python, soit en utilisant le logiciel libre de droits GUM_MC.

Nous tenons à remercier nos collègues et amis pour la relecture minutieuse des premières épreuves et leurs précieux conseils : Thomas BARILERO, Agnès ÉMOND, Ludovic FOURNIER, Rémi LE ROUX, Anne-Laure CLÈDE, Jean-Baptiste ROTA.

Nous tenons à remercier particulièrement Clotilde POLICAR qui a préfacé cet ouvrage; Xavier BATAILLE, David CHAPELIER et Lucas HENRY qui ont relu notre manuscrit; Jean-Marie BIANSEN qui nous a donné l'autorisation d'utiliser des captures d'écran de GUM_MC.

Merci aussi à Jean-Bernard BAUDIN, Ludovic JULLIEN et Clotilde POLICAR pour leur bienveillance à l'égard de ce projet.

Les auteurs

Notations

Phases des espèces chimiques

La phase dans laquelle se trouve l'espèce chimique considérée est systématiquement indiquée en indice :

- $A_{(s)}$ signifie que l'espèce A est en phase solide ;
- $A_{(l)}$ signifie que l'espèce A est en phase liquide ;
- $A_{(g)}$ signifie que l'espèce A est en phase gazeuse ;
- $A_{(aq)}$ signifie que l'espèce A est en solution dans l'eau ;
- $A_{(org)}$ signifie que l'espèce A est en solution dans un solvant organique.

Équations

- Le symbole $\rightleftharpoons$ se réfère à une réaction chimique à l'équilibre.
- Le symbole $=$ traduit le bilan comptable des espèces chimiques à l'échelle macroscopique.
- Le symbole $\longrightarrow$ est utilisé lors de la présentation d'une étape de synthèse et explicite le sens de la transformation d'une molécule en une autre. Il est souvent accompagné, au-dessus ou en dessous, de données expérimentales telles que le solvant, le catalyseur, un réactif, la température, le temps de chauffage, *etc.*

Fixations dans les montages

Dans les schémas de montage, les fixations et les clips de sécurité sont figurés par les symboles suivants :

- • pour une fixation ferme de type pince trois-doigts ;
- ◦ pour une fixation lâche de type pince trois-doigts ;
- ■ pour une fixation ferme de type pince plate ;
- ★ pour un clip de sécurité.

