

TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES  
EN **CHIMIE**

CLASSES PRÉPAS ET CONCOURS

Tout le catalogue sur  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)



A. - S. BERNARD | S. CLÈDE | M. ÉMOND | H. MONIN-SOYER | J. QUÉRARD

TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES  
EN **CHIMIE**


CLASSES PRÉPAS ET CONCOURS

TRAVAUX PRATIQUES

3<sup>e</sup> édition

DUNOD

*l'intégrale*

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>		<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

© Dunod, 2012, 2018

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-078106-5

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. 3352 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Préface

## de la troisième édition

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'erenmeyer 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. Les sections « *Et concrètement à la paille* » peuvent être réalisées en travaux pratiques et offrent 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 blanc 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, CPGE, CAPES ou 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 manifestent 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, pour certains 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 ce contexte exigeant du 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 du département de chimie de l'ENS Paris (Ulm).*

# Préface

## *des deux premières éditions*

C'est avec plaisir que j'ai accepté d'écrire la préface de cet ouvrage !

Le livre des *Techniques expérimentales en chimie* s'adresse principalement aux élèves des classes préparatoires aux grandes écoles.

Il est à mon avis original en ce sens qu'il ne présente pas une liste de manipulations mais qu'il s'intéresse essentiellement aux remarques générales concernant les manipulations, qui sont classées par fiches bien individualisées pour en faciliter la lecture. On trouve en annexe de chaque fiche un « Pour aller plus loin » concis et fort utile !

Parmi les points généraux que j'ai appréciés, je citerai – en particulier – la présentation des pictogrammes de sécurité, des mentions de dangers (H) et des conseils de prudence (P) mis à jour conformément aux dernières recommandations de fin 2010, mais aussi la fiche sur les incertitudes expérimentales présentée de manière synthétique et qui aborde bien l'aspect statistique des résultats des mesures en travaux pratiques sur lequel on insiste maintenant de plus en plus.

Parmi les remarques plus ponctuelles que j'ai aimées voir dans ce livre, j'indique seulement ici celles qui sont souvent des questions difficiles pour les élèves :

- la définition rigoureuse de l'équivalence dans un dosage direct ;
- la différence simplement expliquée entre les dosages indirect et en retour ;
- la fiche « thermodynamique » sur l'utilité des extractions multiples avec un calcul simple utilisant le coefficient de partage ;
- la différence entre une distillation hétéroazéotropique et un entraînement à la vapeur, présentée à partir d'une analyse rigoureuse du diagramme binaire liquides non miscibles-vapeur ;
- la définition précise du point éclair ; *etc.*

Par ailleurs j'insiste sur la clarté des conseils pour les gestes les plus simples notamment sur les quantités de réactifs à considérer dans une manipulation, les recommandations générales d'utilisation des appareils de pH-métrie, conductimétrie, spectrophotométrie, les conseils sur les protocoles en chimie organique (indiquant avec précision le rôle des pinces et noix dans les montages) et enfin le soin à apporter pour « faire une belle chromatographie » sur colonne ou sur couche mince.

En conclusion, je suis convaincu que cet ouvrage sera utile aux élèves pour préparer l'épreuve de travaux pratiques aux concours des grandes écoles mais aussi pour les étudiants préparant les concours de recrutement de l'Éducation nationale.

Je le recommande vivement et je crois qu'il devrait figurer parmi les ouvrages de la bibliothèque des laboratoires d'enseignement de chimie !

*Jean-Pierre FOULON,  
ancien professeur de chimie en PC\* au lycée Henri IV de Paris.*



# Introduction

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 basé 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'en suit une présentation du calcul d'incertitudes 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 paillese ?** » : afin de mettre à profit les informations contenues dans la fiche, un exemple de manipulation réalisable en séance de T.P. et utilisant la technique considérée est présenté. Les résultats sont exploités comme l'expérimentateur est amené à le faire au laboratoire. En particulier, les calculs d'incertitudes sont réalisés 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 basée 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 agrégations 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 T.P. 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.

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

*Nous tenons à remercier particulièrement Clotilde POLICAR et Jean-Pierre FOULON qui ont accepté de préfacer cet ouvrage; Xavier BATAILLE et David CHAPÉLIER qui ont accepté de relire notre manuscrit.*

*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 gaz ;
- $A_{(aq)}$  signifie que l'espèce A est en solution dans un solvant aqueux ;
- $A_{(org)}$  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 :

- $\bullet$  pour une fixation ferme de type pince trois-doigts ;
- $\circ$  pour une fixation lâche de type pince trois-doigts ;
- $\blacksquare$  pour une fixation ferme de type pince plate ;
- $\star$  pour un clip de sécurité.



# *Sommaire*

<b>1</b>	<b>Sécurité au laboratoire</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Risque chimique</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Présentation des résultats et incertitudes</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Verrerie</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Pesée</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>Dosages et titrages</b>	<b>43</b>
<b>7</b>	<b>Titration colorimétrique</b>	<b>49</b>
<b>8</b>	<b>Potentiométrie</b>	<b>55</b>
<b>9</b>	<b>Électrolyse</b>	<b>63</b>
<b>10</b>	<b>pHmétrie</b>	<b>67</b>
<b>11</b>	<b>Conductimétrie</b>	<b>73</b>
<b>12</b>	<b>Spectrophotométrie UV-visible</b>	<b>79</b>
<b>13</b>	<b>Calorimétrie</b>	<b>85</b>
<b>14</b>	<b>Déroulement d'une synthèse</b>	<b>93</b>
<b>15</b>	<b>Chauffage à reflux</b>	<b>99</b>
<b>16</b>	<b>Appareil de Dean-Stark</b>	<b>103</b>
<b>17</b>	<b>Appareil de Soxhlet</b>	<b>107</b>
<b>18</b>	<b>Filtration et essorage</b>	<b>109</b>
<b>19</b>	<b>Extraction liquide/liquide</b>	<b>113</b>
<b>20</b>	<b>Séchage d'une phase organique</b>	<b>121</b>
<b>21</b>	<b>Évaporateur rotatif</b>	<b>123</b>
<b>22</b>	<b>Chromatographie sur couche mince</b>	<b>127</b>

<b>23 Détermination d'une température de fusion</b>	<b>133</b>
<b>24 Réfractométrie</b>	<b>137</b>
<b>25 Polarimétrie</b>	<b>143</b>
<b>26 Chromatographie sur colonne</b>	<b>149</b>
<b>27 Recristallisation</b>	<b>157</b>
<b>28 Distillation</b>	<b>161</b>
<b>Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)</b>	<b>171</b>
<b>Coefficients de Student</b>	<b>176</b>
<b>Tableau de miscibilité des solvants usuels</b>	<b>177</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>178</b>
<b>Index</b>	<b>180</b>

# Sécurité au laboratoire

Travailler dans un laboratoire de chimie expose à des **risques** dus aussi bien aux **produits chimiques** potentiellement toxiques qu'au **matériel spécifique**. Il faut ainsi avoir conscience des risques encourus et tout faire pour **protéger les autres et soi-même**, tout en gardant en tête que le danger peut venir d'autrui.

La lecture précise des modes opératoires de T.P. et la compréhension globale des phénomènes mis en jeu permettent généralement de prévenir certaines erreurs de manipulation entraînant des situations à risque.

## Une question de bon sens

Le simple fait d'entrer dans un laboratoire de chimie impose le **respect strict de certaines règles** :

- Ne pas fumer, manger, boire ou mâcher de chewing-gum.
- Ne pas encombrer le sol avec divers sacs, cartables, *etc.* En particulier, laisser dégagés les allées et les chemins d'accès vers les sorties de secours.
- Ne pas encombrer la paillasse avec classeurs, trousse, *etc.*
- Ne pas courir.
- Ne pas utiliser de téléphone portable.
- Ne pas porter à la bouche ou au visage ses mains, son stylo, *etc.*
- Ne pas goûter ou sentir les produits chimiques.
- Ne pas manipuler seul.
- Ne pas faire des essais de manipulation sans avertir l'enseignant.
- Ne pas jouer avec le matériel.
- Manipuler debout.

Il faut de plus **se laver les mains** régulièrement pendant un T.P. et systématiquement avant de sortir, temporairement ou définitivement, du laboratoire.

## La tenue du chimiste

L'entrée dans un laboratoire de chimie nécessite une tenue adaptée :

- Un **pantalon** couvrant les jambes et des **chaussures plates fermées** pour minimiser les zones de peau exposées en cas de projections.
- Les **cheveux longs attachés**.
- Pas de bague, bracelet, montre.
- **Pas de lentilles de contact** qui peuvent être attaquées par les solvants volatils.