

Références sciences

Manipulations de chimie CAPES / Agrégation

L'indispensable des techniques
de laboratoire

Jérôme Blondeau



Collection Références sciences

dirigée par Paul de Laboulaye
paul.delaboulaye@editions-ellipses.fr

Retrouvez tous les livres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr



ISBN 9782340-017849
©Ellipses Édition Marketing S.A., 2017
32, rue Bague 75740 Paris cedex 15



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 une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Ce livre reprend les techniques de base les plus utilisées lors d'un montage à l'agrégation de chimie. Tout chimiste soucieux de dépasser le simple niveau d'exécutant alchimiste doit connaître ces techniques.

En effet le jury de l'agrégation de chimie est là pour évaluer la pertinence de chacune des manipulations présentées mais surtout pour vérifier que ce que vous faites est compris. Il attache une grande importance à la maîtrise de ces techniques et cela permet de pouvoir ensuite plus se concentrer sur l'intérêt particulier qu'elles présentent dans les manipulations que vous présentez.

Bien sûr le but de ce livre n'est pas de former des spécialistes. D'autres ouvrages bien plus complets sont d'ailleurs à recommander pour ceux qui souhaiteraient posséder des connaissances exhaustives sur ces techniques.

L'idée de cet ouvrage est plutôt de les passer en revue pour que les étudiants agrégatifs trouvent ici le minimum indispensable à connaître sur celles-ci.

Cette lecture s'adresse à des étudiants agrégatifs ou passant le CAPES, mais peut également s'adresser à toute personne faisant de la chimie expérimentale à un niveau licence, master ou doctorat. Les personnes qui côtoient les laboratoires de chimie ainsi que les techniciens de laboratoire seront également intéressées par cet ouvrage.

Table des matières

Chapitre 1 La sécurité au laboratoire de chimie	9
Chapitre 2 Du bon usage de la verrerie	15
Application : Dilution d'une solution d'acide éthanoïque	18
Chapitre 3 Le Banc Köfler	23
Chapitre 4 La chromatographie	25
Partie A - CPV Chromatographie en phase vapeur	26
Application : Détermination des proportions d'isomères de mononitration du toluène par la méthode de l'étalon interne	29
Partie B - CCM Chromatographie sur couche mince	36
Application : Réduction du (+)-camphre en isobornéol et bornéol	37
Partie C – Chromatographie sur colonne de gel	41
Application : Extraction des pigments d'épinards : le β -carotène et la chlorophylle	42
Partie D - Chromatographie à échange d'ions	44
Application : Séparation d'un mélange d'ions nickel II et d'ions cobalt II sur une résine échangeuse d'ions	46
Partie E - Chromatographie d'exclusion stérique	49
Application : Séparation des protéines et du lactose contenues dans le lait	49
Chapitre 5 La spectrométrie	51
Partie A – La spectrométrie infrarouge	53
Application : Loi de Hooke Influence de la masse, de l'effet électronique et de la constante de force	56
Partie B – La spectrophotométrie ultraviolet – visible	63
Application : Détermination de la structure de complexe du cobalt	67
Chapitre 6 La balance de Gouy	73
Application : Synthèse et propriétés magnétiques du complexe $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	76
Chapitre 7 La distillation	79
Partie A Distillation simple	79
Partie B Distillation fractionnée	81
Partie C L'hydrodistillation	83
Application : Extraction du limonène des écorces d'oranges par hydrodistillation	84
Chapitre 8 L'appareil de Soxhlet	87
Application : Cétolisation de l'acétone	88
Chapitre 9 Appareil de Dean Stark	91

Application : Synthèse de l'éthanoate de benzyle par déplacement d'équilibre	94
Chapitre 10 L'extraction liquide-liquide	99
Application : Extraction du diiode	
Détermination du coefficient de distribution	104
Chapitre 11 Filtration, essorage et lavage	109
Application : Réaction de Hörner – Wadworth – Emmons	112
Chapitre 12 La recristallisation	115
Application : Synthèse de la 2,4-dinitrophenylhydrazine par substitution nucléophile aromatique	117
Chapitre 13 La polarimétrie	119
Application : Etude cinétique de la mutarotation du glucose	121
Chapitre 14 La réfractométrie	127
Application : Détermination de la composition d'un mélange propanol / cyclohexane	129
Chapitre 15 Les dosages	133
Chapitre 16 Titrage colorimétrique	139
Application : Choix d'un indicateur coloré pour le titrage du vinaigre blanc par la soude	141
Chapitre 17 La potentiométrie	145
Application : Titrage potentiométrique à deux électrodes de platine à intensité imposée faible	149
Chapitre 18 La pHmétrie	153
Application : Titrage de la teneur en acide orthophosphorique du Coca- Cola®	155
Chapitre 19 La conductimétrie	159
Application : Solvolysé du chlorure de tertio-butyle	161
Chapitre 20 Méthode non stationnaire en électrochimie	167
Partie A – Voltampérométrie cyclique	167
Application : Etude du mécanisme de la production de la tyrosine suivie de son oxydation à partir de la thyronine	170
Partie B - Chronoampérométrie	174
Application : Détermination du coefficient de diffusion du ferrocène dans différents solvants	175
Chapitre 21 Méthode stationnaire en électrochimie	179
Partie A - Voltampérométrie sur électrode tournante	179
Application : Obtention d'un régime stationnaire	180
Partie B - Polarographie	184
Application : Dosage des ions zinc II par l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA)	185
Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P)	191

Potentiels standard d'oxydoréduction à 25°C	197
Constante d'acidité (pKa)	199
Indicateur coloré de pH	203
Constante d'acidité (pKa) en chimie organique	205
Bibliographie	207
Index	209

Chapitre 1 La sécurité au laboratoire de chimie

Ce premier chapitre sera consacré à la sécurité en laboratoire. C'est un chapitre important que tout chimiste doit maîtriser. En effet travailler au sein d'un laboratoire de chimie nécessite de connaître les risques dus aux produits qu'on manipule mais aussi aux matériels utilisés. Il faut aussi savoir se protéger.

A – Règle de base à respecter

Certaines règles de base doivent être respectées dès l'entrée dans un laboratoire de chimie. Cette liste n'est pas exhaustive mais regroupe les principales règles à respecter.

- ne pas fumer.
- ne pas boire ou manger, y compris des chewing-gums.
- ne pas encombrer le sol, les allées et les issues de secours avec des affaires tel que des sacs.
- ne pas encombrer les paillasses. Elles doivent être dégagées et bien rangées et nettoyées.
- ne pas manipuler seul.
- ne pas manipuler en dehors des heures de travail.
- quand une manipulation dangereuse est mise en œuvre, avertir les collègues susceptibles de circuler dans le laboratoire où elle a lieu.
- ne pas pipeter à la bouche.
- ne pas mettre ses mains à la bouche.
- bien nettoyer ses mains régulièrement.
- effectuer un inventaire régulièrement.
- prévoir des stockages particuliers en fonction de chaque type de produit (acide, base, solvants...)
- ne pas stocker une quantité trop importante de produit dans le laboratoire.
- ne rien jeter à l'évier, mais récupérer tous les produits dans des bidons de récupération adaptés à chaque type de produit.

B – En cas d'urgence

Avant toute manipulation, le chimiste doit se renseigner sur les coordonnées utiles en cas d'urgence tel que :

- **les numéros d'appel d'urgence (Appel d'urgence européen : 112, Pompiers : 18, SAMU : 15).**
- **infirmierie.**
- **agent responsable de la sécurité et de l'hygiène au travail.**
- **centre anti-poisons.**

Il est nécessaire également d'apprendre, en suivant des formations spécifiques, à se servir des extincteurs, à utiliser un masque à gaz, un rince œil, une couverture anti-feu ou tout autre matériel d'urgence.

Lors d'un accident, il faut impérativement respecter un ordre bien précis d'intervention :

- 1- **se protéger,**
- 2- **protéger la victime et les autres personnes présentes,**
- 3- **appeler les secours.**

La douche

A utiliser lors d'une brûlure ou de projection de produit chimique, il faut se déshabiller. Elles sont situées à l'entrée des laboratoires.

Le rince œil

A utiliser en cas de projection de produit dans les yeux. Si il n'y a pas de rince œil, mettre l'œil de la personne sous l'eau du robinet pendant environ 20 minutes.

La couverture anti-feu

A utiliser dans le cas où une personne prend feu. Plaquer la personne sur le sol tout en la recouvrant de la couverture pour étouffer le feu. Il ne faut pas utiliser d'extincteur sur une personne.

C – Protection individuelle

La tenue du chimiste

Le chimiste doit avoir une tenue en accord avec la pratique de la chimie.

Il doit toujours avoir :

- *une blouse en coton fermée.* Les blouses en matières synthétiques ne sont pas suffisamment résistantes au feu et aux produits corrosifs.
- *des chaussures fermées.*
- *les cheveux attachés.*

L'usage de lentilles de contact est déconseillé. En effet de nombreux produits volatils dissolvent les lentilles et provoquent des irritations.

Le matériel de sécurité

Les lunettes

Il faut obligatoirement porter des lunettes de protection ou des sur-lunettes dans un laboratoire de chimie.

Les projections et les explosions ne sont pas prévisibles.

De plus ses incidents peuvent survenir sur une autre paillasse que celle qu'on occupe, c'est pour cela qu'il faut les porter tout le temps et ne jamais les enlever.

Les gants

Les gants doivent être utilisés avec parcimonie.

Souvent les expérimentateurs utilisent des gants lorsqu'il n'est pas nécessaire d'en avoir. Beaucoup de chimistes en portent alors que leur manipulation n'en nécessite pas et sont donc moins précautionneux lors des manipulations.

On les utilise uniquement lors de manipulation de produits *corrosifs et/ou toxiques*. Ils sont à usage unique et doivent être changés régulièrement.

De plus le port de gants est interdit pour taper à un ordinateur, régler des appareils chauffant,...

Il existe deux types de gants principalement utilisés :

- *les gants en latex (blanc)* : à utiliser avec des solutions aqueuses.
- *les gants en nitrile (bleu)* : à utiliser avec des substances organiques.

Pour les retirer sans se mettre du produit sur les mains : il suffit de les retirer en les prenant à la base du gant et en le repliant sur lui-même. Ainsi les produits sont contenus à l'intérieur du gant.

La hotte aspirante ou sorbonne

Les produits nocifs ou toxiques par inhalation doivent être manipulés sous hotte.

Une fois la hotte aspirante en marche, la vitre doit toujours être abaissée le plus bas possible. Seul les bras doivent entrer dans la hotte.

D – Comment lire une étiquette de produit chimique ?

Définitions

Substances : on entend par substance, les éléments chimiques et leurs composés tels qu'ils se présentent à l'état naturel ou tels qu'ils sont obtenus par tout procédé de production contenant éventuellement tout additif nécessaire pour préserver la stabilité du produit et toute impureté résultant du procédé, à l'exclusion de tout solvant pouvant être séparé sans affecter la stabilité de la substance ni modifier sa composition.

Mélanges : mélanges ou solutions composés de deux substances ou plus.

Règlements C.L.P. (Classification, Labelling, Packaging ; règlement (CE) n°1272/2008 modifié)

Le règlement C.L.P. définit les règles européennes de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques.

Cette réglementation est applicable :

- aux substances à partir du 1^{er} décembre 2010,
- aux mélanges à partir du 1^{er} juin 2015.

Le règlement C.L.P. définit **trois principales classes de dangers** :

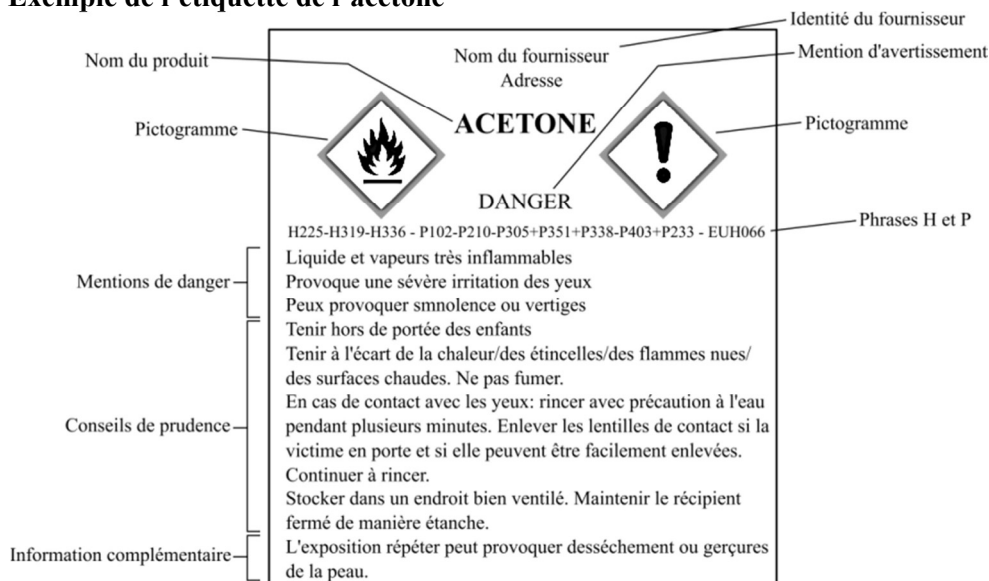
- les classes de *dangers physiques* (Explosibles instables...),
- les classes de *dangers pour la santé* (Toxicité aiguë...),
- les classes de *dangers pour l'environnement* (Dangers pour le milieu aquatique).

Le règlement C.L.P. précise également les informations requises sur l'étiquetage des produits :

- **l'identité du fournisseur,**

- le **nom du produit**,
- les **pictogrammes de danger**,
- une **mention d'avertissement**
- les **mentions de danger**,
- les **conseils de prudence**,
- peuvent apparaître également des **informations complémentaires** comme les grandeurs physiques.








Exemple de l'étiquette de l'acétone



Pictogramme de danger

Il représente des dangers particuliers. Sous chaque pictogramme un code SGHXX qui signifie Système Générale Harmonisé.

Pictogramme	Code	Classe de dangers associés
	SGH01	Explosibles instables. Substances et mélanges autoréactifs. Péroxyde organique.
	SGH02	Liquides, gaz et matières solides inflammables. Aérosols. Liquides et matières solides pyrophoriques. Substances et mélanges autoréactifs ou auto-échauffants. Substances et mélanges qui au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Péroxyde organique.

	SGH03	Liquides, gaz et matières solides comburants.
	SGH04	Gaz sous pression.
	SGH05	Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux. Corrosion/irritation cutanée. Lésions oculaires graves/irritation.
	SGH06	Toxicité aiguë.
	SGH07	Toxicité aiguë. Corrosion/irritation cutanée. Lésions oculaires graves/irritation. Sensibilisation cutanée. Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique. Dangereux pour la couche d’ozone.
	SGH08	Sensibilisation respiratoire. Mutagénicité sur les cellules germinales. Cancérogénicité. Toxicité pour la reproduction. Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique ou répétée. Danger par aspiration.
	SGH09	Dangers pour le milieu aquatique – Toxicité aiguë ou chronique.

Mentions de danger (phrase H)

Les mentions de danger émanent des codes SGH. Ils possèdent un code alphanumérique. Il commence toujours par la lettre H suivie de 3 chiffres.

Se reporter au chapitre Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P).

Conseils de prudence (phrase P)

Les conseils de prudence émanent des codes SGH. Ils possèdent un code alphanumérique. Il commence toujours par la lettre P suivie de 3 chiffres.

Se reporter au chapitre Mentions de danger (H) et conseils de prudence (P).

Mention d'avertissement

La mention d'avertissement indique *le degré de dangerosité*. Il existe deux mentions d'avertissement :

- *danger* : pour les dangers sévères,
- *attention*.

E –Retraitement des déchets

Il existe trois grandes catégories de déchets :

- **les déchets inertes** : déblais ou déchets d'origine minérale.
- **les déchets banals** : déchets qui ne sont pas souillés par des substances dangereuses ou toxiques. Ce type de déchets est mis avec les ordures ménagères.
- **les déchets spéciaux** : ils contiennent des produits chimiques.

Les déchets chimiques produits dans un laboratoire font parties des déchets spéciaux.

Il est **indispensable d'étiqueter** chaque verrerie de stockage pour pouvoir à la fin de la manipulation vider les déchets dans le bon bidon.

Dans un laboratoire de chimie, **des bidons de récupération** sont placés en fonction du type de déchets chimiques :

- *les solvants organiques,*
- *les solutions aqueuses acides,*
- *les solutions aqueuses basiques,*
- *les solutions contenant des sels métalliques.*

D'autres bidons peuvent être utilisés pour séparer par exemple les produits toxiques ou encore les produits halogénés.

Des **fûts spécifiques** sont également utilisés pour les *solides non soluble* et tous les *consommables* ayant été en contact avec les produits chimiques.

Les **solides sont solubilisés** dans un solvant organique et sont placés dans le bidon des solvants organiques.

Le **verre cassé** est placé après rinçage dans un fût spécifique.