INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

CHAIRE DE RAFFINAGE ET DE PETROCHIMIE

ANALYSE TECHNIQUE

TRAVAUX DE LABORATOIRE

BOUMERDES-1977

INSTITUT NATIONAL DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

CHAIRE DE RAFFINAGE ET DE PETROCHIMIE

A N A L Y S E T E C H N I Q U E

TRAVAUX DE LABORATOIRE POUR LES ELEVES DE LA SPECIALITE "SYNTHESE PETROCHIMIQUES"

PAR; LIOUCHINE M.

GAZAROV T.

ZAVODTCHENKO S.

B O U M E R D E S - 1 9 7 7

TABLE DES MATIERES

PAGE N°

1. Réfraction molaire.....

2. Détermination des composés non-saturés.....

3. Détermination des alcools .....

4. Détermination des groupes aldéhyde.....

5. Détermination de masse moléculaire des polymères.....

6. Température de fusion.....

7. Détermination du chlore dans des composés organique.....

8. Indice d'acidité.

Indice de saponification. Indice d'ester.....

P R E F A C E

L'entreprise industrielle moderne ne peut pas atteindre les indices technico-économiques élevés sans organisation du contrôle technique de la production, qui est effectué en visant la prévention du rebus et pour assurer la qualité des produits.

L'analyse technique joue un rôle exceptionnel surtout dans l'industrie chimique. Les méthodes de l'analyse technique doivent assurer l'éxactitude nécessaire pour le procédé technologique donné, donner les résultats réproductibles, être non-complexes et assez rapides. Le. choix de n'importe quelle méthode est conditionné par la sénsibilité éxigée, la vitesse nécessaire de détermination et la nécessité d'automatisation de l'analyse.

Dans le système d'analyse technique les méthodes chimiques sont fondamentales. A l'heure actuelle grace à leurs technique assez simples et exactitudes elevées, ces méthodes chimiques n'ont pas perdu leur importance.

Ces travaux de laboratoire ont pour but de donner des connaissances pratiques aux éleves, d'approfondir des connaissances théoriques reçues au cours des conférences.

T R A V A I L N°1. R É F R A C T I O N M O L A I R E

=oOo=

DÉTERMINATION DE MASSE MOLÉCULAIRE.

Les méthodes de détermination de masse moléculaire sont fondées sur la diminution de température de congélation du solvant. Ces méthodes sont employées pour les substances liquides et solides, ayants des masses moléculaires 1500 – 2000 au plus, qui sont solubles dans les solvants utilisés. La solubilisation ne doit pas s'accompagner d'une dissociation ou d'association d'une substance ainsi que son interaction chimique avec un solvant. Les méthodes notées sont basées sur le fait que les solutions se gelent aux températures plus basses, que le solvant pur. Pour les solutions diluées la diminution de température de congélation est proportionnelle à la concentration de solution

$$\Delta t = K \cdot C \qquad (1)$$

ou

K – coefficient de proportionnalité

C – concentration de la substance, exprimée en mole pour 1000g de solvant.

La grandeur K est une caractéristique de solvant appelée la diminution molaire de températures de congélation ou la constante cryoscopique. Les valeurs de diminution molaire de température de congélation des certains solvants sont exposées dans le tableau

Constante cryoscopique K de certains solvants

N°	Solvant	K	$T_{congélation}$ °C
1	eau	1,86	0
2	benzène	5,1	5,5
3	acide acétique	3,9	16,6
4	naphtalène	7,1	80,1
5	cyclohexanol	42,5	24,7
6	camphre	37,40	176,180

La précision de détermination de masse moléculaire est conditionnée par la grandeur K et par l'exactitude de mésurage de la température de congélation plus est grande la valeur Δt, Plus la température doit être mésurée. Quand la diminution de la température de congélation est de l'ordre de 0,2–0,3 degré, on utilise le thérmométre de Beckman.

Dans l'équation (1) C est exprimé par le nombre de moles de substance dissoute contenues dans 1000g de solvant.

Détermination de l'indice de réfraction des liquides.

L'indice de refraction est l'une des constantes importantes des liquides, il peut être critérium de pureté de substance, qui est plus solide que la température d'ébullition .

D'après l'indice de refraction de liquide on peut calculer la refraction molaire :

$$M R_D = \frac{n^2 - I}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

ou

n – l'indice de refraction

M – la masse moléculaire de substance

d – la densité relative.

La valeur de refraction molaire de substance pour une certaine longueur d'onde de lumière ne depend pas pratiquement de la température et peut être changée faiblement avec l'echangement d'état d'agrégat.

C'est pourquoi elle peut être considérée comme la constante caractéristique d'une substance donnée. Pour les substances organiques on peut envisager assez exactement la refraction molaire comme la grandeur additive et calculer comme la somme des incréments, se rapportants aux atomes, qui entrant dans la composition d'une molecule (refraction atomique) aux groupes des atomes et aux liaisons (refraction des liaisons) :

$$M R = \sum m R_a$$

ou

m – quantité des atomes ou celle des liaisons de ce type dans la molécule.

R_a – grandeur de refraction atomique ou celle de refraction des liaisons. Les valeurs des incréments de certains atomes et liaisons, sont exposés dans le tableau.

Les refractions atomiques et refractions des liaisons

Atome ou liaison	R_a	Atome ou liaison	R_a
Hydrogène	1,100	Azote dans les amines aliphatiques primaires	2,322
Carbone	2,418	–"– secondaires	2,499
Fluor	0,997	–"– tertiaires	2,840
Chlore	5,967	dans les nitriles	3,118
brome	8,865	–"– imides	3,776
iode	13,900	une double liaison C = C	1,733
Oxygène : dans l'hydroxyle	1,525	une triple liaison C = C	2,398
–"– le groupe de carbonyle	2,211		
–"– l'éther	1,643		
soufre dans les thioalcools	7,690		

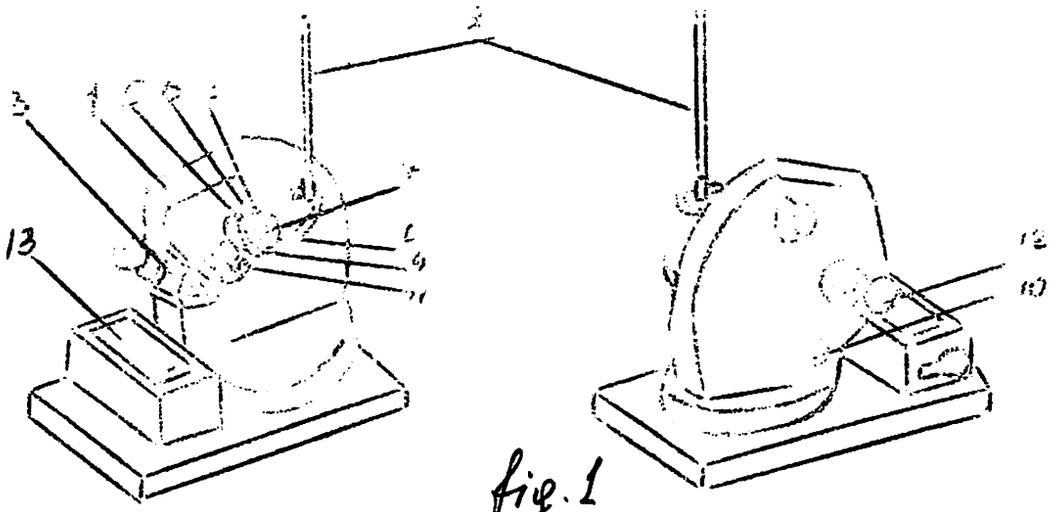


fig. 1

Description du refractometre

ИРФ-22

1-Corps; 2-tête de mesure; 3-lunette;
4-tuyaux en caoutchouc; 5-8-raccords;
9-thermometre; 10-11-bouton;
12-miroir de la clarification;
13-échelle du tambour

La détermination de la refraction molaire joue un grand rôle dans l'identification d'un corps. La réfraction molaire constitue de plus une vérification de la validité de formule de structure : si la réctification molaire calculée sur la base d'une formule de structure (par la somme de réfractions atomiques et des incréments) coincide avec la valeur trouvée expérimentalement (ou s'en approché) c'est une confirmation valable de l'exactitude de la formule adoptée pour le corps. Pour la détermination de l'indice de réfraction des liquides dans le laboratoire on utilise le plus souvent le réfractomètre Abbé. En tenant compte de la valeur de l'indice de réfraction qui depend de la température, on le designe par n^t , ou t – température, à laquelle le mésurage est effectué. Au fur et à mesure que la température s'élève l'indice de refraction diminue (0,0004 pour chaque degré).

Le réfractomètre est un appareil précis et coûteux; c'est pourquoi il doit être employé avec toute précaution nécessaire. Supposons que dans G grammes de solvant on ait dissous g grammes d'une certaine substance dont on cherche a déterminer la masse moléculaire M. Cela signifie que G grammes de solvant contiennent $\frac{g}{M}$ moles de soluté est que pour 1000 grammes de solvant, on a $g \frac{1000}{M.G}$ moles de substance dissoute, c'est-à-dire que

$$C = \frac{g.1000}{M.G} \qquad (2)\ M = K\frac{g.1000}{\Delta t.G}$$

Cette égalité permet en utilisant un solvant ayant une constante cryoscopique connue, de déterminer la masse moléculaire de la substance dissoute par la mésure de Δ T, puisque toutes les autres grandeurs de la rélation sont connues. L'appareil représenté (fig 2) permet de faire les déterminations expérimentales de masse moléculaire par la méthode cryoscopique.

On introduit dans le récipient (1) une masse déterminée de solvant. Le récipient (3) est rempli d'un mélange réfrigérant dont la température est inférieure de quelques degrés à la températures de congélation du solvant, Une large éprouvette (2) enveloppe d'une couche d'air le récipient (1) et garantit son refroidissement plus lent et plus uniforme. La température est mésurée par un thermomètre (4). On détermine la température de congélation du solvant pur contenu dans le récipient (1) tout en agissant sur les deux agitateurs (6) et (5). Puis, par l'orifice lateral (7), on introduit dans le récipient (1) une quantité pesée de la substance dont on cherche à déterminer la masse moléculaire. Après avoir bien mélangé on refroidit de nouveau et on mesure la température de congélation. En définitive, on trouve G (masse du solvant), g (masse de la substance dissoute), T_1 (température de congélation du solvant pur), t_2 (température de congélation de la solution).

Nous en déduisons l'abaissement du point de congélation :

$$T = t_1 - t_2$$

et nous trouvons, grâce à l'équation (2), la masse moléculaire cherchée.

Exemple. Soit à déterminer la masse moléculaire de l'éthylbenzène sachant qu'une solution benzenique contenant 0,1212g de l'éthylbenzène pour 20g de benzène se gèle à t_2 = 2,828 ; le benzène se gèle à t_1 = 3,120

Dans ce cas T = 0,292 , donc :

$$M = \frac{0,1212.5,1.1000}{20.0,292} = 106$$

Cette valeur coïncide parfaitement avec la masse moléculaire théorique de l'éthylbenzène.

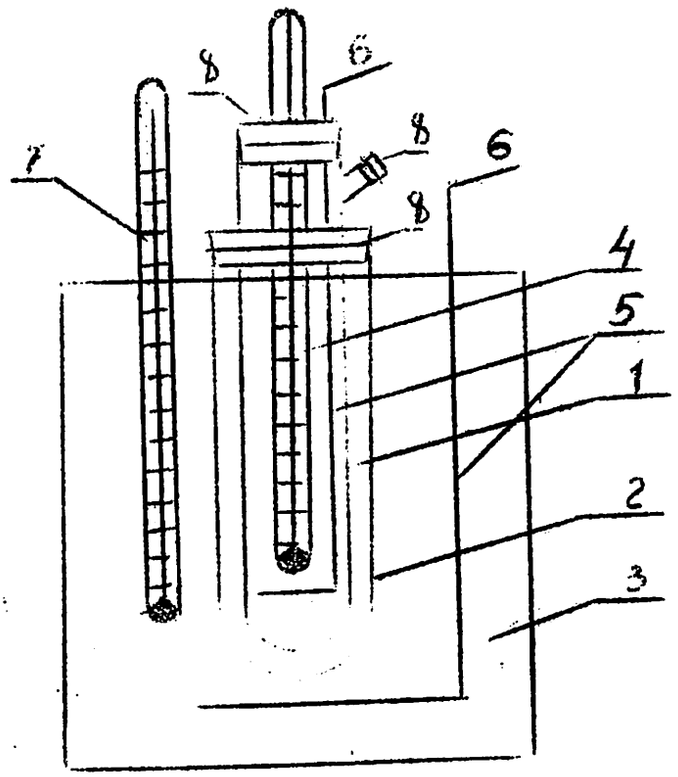


fig. 2

Appareil pour la determination de la masse moleculaire à l'aide de la methode cryoscopique

1-Eprouvette muni d'un col;
2-eprouvette exterieure;
3-bain thermostatique;
4-thermometre de Beckmann;
5-6-agitateurs; 7-thermometre;
8-bouchons.

Citons l'exemple de l'hexadiène - 1,5., ayant un indice de réfraction, une densité relative et masse moléculaire de :

$$n_D^{20} = 1,4044 \; ; \quad d_4^{20} = 0,6880 \; ; \quad M = 82,16.$$

et une réfraction molaire de

$$MR_D = \frac{1,4044^2 - 1}{1,4044^2 + 2} \cdot \frac{82,16}{0,6880} = 29,12$$

Calculons MR_D à partir des réfraction atomiques

C_6	2,418 x 6	=	14,508
H_{10}	1,100 x 10	=	11,000
double liaison	1,733 x 2	=	3,466
			28,974

La différence entre les valeurs de la réfraction molaires obtenues expérimentalement et à partir des réfractions atomiques est égale à 0,15 ; cela signifie que la substance étudiée a, en effet, la structure supposée.

TRAVAIL N°2 DETERMINATION DES COMPOSES NON-SATURES

Détermination de l'indice de brome des composés non-saturés

L'indice de brome montre la quantité de grammes de brome, qui s'additionne aux 100 grammes de corps à analyser. Pour la bromuration on utilise la solution constitutée par le bromide et le bromate de potassium ($5\ KB_2 + K\ B_2O_3$) ou celle de brome en l'alcool méthylique, saturée par le bromide de sodium, car le brome pur est assez volatil et d'autre part, il donne les réactions de substitution. Dans ce cas, le brome entre dans la composition d'un corps moléculaire avec le bromide de sodium ($NaB_2 \cdot B2_2$) ; c'est pourquoi il ne provoque aucune réaction supplémentaire de substitution et d'oxydation.

Cette méthode de bromuration est utile pour la détermination des doubles liaisons des alcools, des aldehydes, des cétones, des éthers, des esters et des acides. La presence des phénols empêche la détermination des doubles liaisons.

Réactifs.

- solution de 0,1N $B2_2$. ON sature 1 l de l'alcool méthylique sec par le bromide de sodium (un excès de bromide de sodium, qui n'est pas dissous, n'empêche pas la détermination) et on ajoute aux 3 ml. de brome, ce qui correspond environ 0,8 grammes
- solution de 0,1N $Na_2\ S_2\ O_3$
- solution de KJ à 10 %
- solution d'amidon à 1 %

Mode operatoire

On prend dans la fiole conique 0,2 grammes d'échantillon, pris à 0,0002g près, on ajoute par la pipette 25 ml de solution de brome, on bouche la fiole et on la garde dans l'obscurité pendant 30 min. On ajoute ensuite 10 ml de solution d'iodide de potassium à 10 %, on mélange la fiole et on titre de l'iode dégagé par la solution de 0,1N $Na_2\ S_2\ O_3$ en presence de l'amidon jusqu'à disparition de couleur bleu de la solution. On fait parallèlement le titrage de contrôle. On calcule l'indice de brome d'arpès la formule :

$$i.b. = \frac{(V_1 - V_2).\ 0{,}008\ .\ 100.\ K}{g}$$

où

V_1 – quantité de solution de 0,1N $Na_2\ S_2\ O_3$, dépensée pour le titrage de contrôle (ml).

V_2 – quantité de solution de 0,1N $Na_2\ S_2\ O_3$, dépensée pour la réaction avec de l'iode (ml).

0,008 – quantité de brome; correspondante à 1 ml de solution de 0,1N $Na_2\ S_2O_3$ (g).

K – coefficient de correction pour la solution de 0,1N $Na_2\ S_2\ O_3$

g – poids d'échantillon (g).

Détermination des composés non saturés dans les produits liquides par la solution constituée de bromide et de bromate de potassium.

La méthode est fondée sur l'addition du brome, dégagé par la solution de bromide et de bromate de potassium sous l'effet de l'acide, par la double liaison des composés non-saturés. On transforme un excés du brome en qualité équivalent de l'iode, qu'on trouve par le titrage, en utilisant la solution d'hyposulfite de sodium.

$$KBr\,O_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3\,H_2O.$$

$$R - CH = CH_2 + Br_2 = R - CHBr_2 - CH_2\,Br$$

$$Br_2 + 2KJ = J_2 + 2KBr$$

$$J_2 + 2Na_2S_2\,O_3 = Na_2\,S_4\,O_6 + 2Na\,J$$

Réactifs et équipement

- l'acide acétique glaciale ou le tétraclorure de carbone (on utilise les solvants notés au cours de l'analyse des produits riches en hydrocarbures non-saturés)
- 0,1N solution de bromide et de bramate de potassium (pour obtenir 0,1N solution on ajoute 2,8 g. de $KBr\,O_3$ et 10 - 11g. de KBr à 1 l de l'eau).

Le facteur F et le titre T d'une solution préparée sont établies d'une manière suivante : on verse 10 ml. de cette solution de la burette dans la fiole conique et ensuite on ajoute par la pipétte 5 ml d'une solution de l'iodide de potassium et 10 ml de l'acide chloridrique. On bouche la fiole et dans deux minutes on titre l'iode dégagé par la 0,1N solution de l'hyposulfite de sodium. A la fin de titrage on ajoute 1ml de solution d'amidone. On juge de la fin de réaction d'après la disparition de couleur bleue. On fait le calcul selon les formules :

$$F = \frac{a.\,F_1}{10}\;;\quad T = \frac{a.\,F_1.\,79{,}92}{10.10.\,1000}\;;$$

ou

a - volume de la solution de $Na_2S_2\,O_3$ en ml.

F_1 - facteur de la solution de $Na_2\,S_2\,O_3$

79,92 - le poids moléculaire du brome

Mode operatoire

En cas de l'analyse des produits ayants une moindre quantité des composés non - saturés on prend 0,5 - 0,6 ml d'échantillon par la pipétte dans la fiole au préalable pesée, avec 10 ml d'une solution de 5 N C l. On la pèse encore une fois. Au cas contraire, on prend 0,2 - 0,5g d'échantillon dans la fiole, remplie de 10 ml de CH_3 COOH ou de CCl_4. On utilise les balances analytiques on ajoute 10 ml de la solution de NH_4Cl. (ou de H_2 SO_4) Après l'échantillonnage on refroidi le contenu de fiole par l'eau froide et ensuite on ajoute de burette la solution de bromide et de bromate de potassium jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune indisparaissante au cours de l'agitation, on bouche la fiole par le bouchon et on la garde dans l'obscurité pendant 3 min. On ajoutè 5 ml. d'une solution de KJ et on titre de l'iode dégagé par la solution de 0,1N Na_2 S_2 O_3 en presence de l'anidon jusqu'à disparition de couleur. On calcule le pourcentage de composé non- saturé d'après la formule (en % massique)

$$X = \frac{(aF - b F_1) \cdot 0{,}008 \cdot M \cdot 100}{g \cdot 79{,}92 \cdot n}$$

ou

a - le volume de la solution de KB_2 et de KB_2 O_3, pris en éxcés au cours de de titrage (en ml.)

F - facteur de la solution de KB_2 et de KB_2 O_3

b - le volume de la solution de 0,1N Na_2 S_2 O_3, depensé pour la réaction avec de l'iode (ml).

F_1 - facteur de la solution de Na_2 S_2 O_3

0,008 - quantité de brome, correspondante à 1 ml de 0,1N Na_2 S_2O_3 (g).

M - poids molèculaire de composés non - saturé

g - échantillon de composé analysé (g)

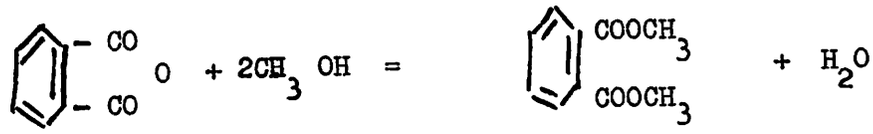
79,92 - poids atomaire de brome

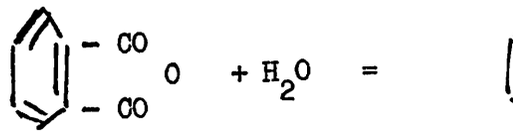
n - quantité des atomes de brome, additionnée à une molecule de composé non - saturé.

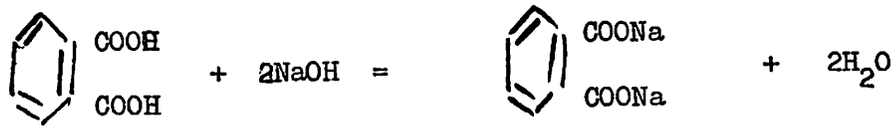
TRAVAIL N°3. DETERMINATION DES ALCOOLS

Détermination des alcools par l'anhydride phtalique.

Cette méthode est fondée sur l'intéraction des alcools et l'anhydride phtalique avec la formation des ésters, sur la saponification d'un éxcès d'anhydride phtalique aussi bien sur le titrage de l'acide phatalique par la solution d'alcali.







On détermine par le titrage contrôle la quantité d'alcali, pris pour le titrage d'anhydride phtalique et d'après la difference trouvée on calcule la quantité d'anhydride phtalique, transformé par l'interaction avec les alcools.

Le mélange phtalant doit être preparé chaque jour en quantité indispensable pour le travail par la dissolution d'anhydride phtalique dans la pyridine $C_6 H_5N$ distillée dans le rapport 1 :20 (volumique)

Réactifs et équipement

- anhydride phtalique
- phenolphtaleine
- solution de 0,5 N KOH
- fioles coniques (250 ml) - 2
- refrigérants à boules - 2
- pipéttes (1 et 10 ml) gradués - 2
- bain - marie - 1

Mode opératoire

On pòse sur les balances analytiques la fiole conique sèche avec le bouchon de caoutchouc. On prend 1g d'échantillon à analyser, on bouche la fiole et on la pòse encore une fois. On ajoute dans la fiole 10 ml de mélange phtalant, on adjoint la fiole au refrigérant et on la plonge dans le bain - marie rempli de l'eau bouillante pour une heure. Après on sépare la fiole du réfrigérant, on verse 25 - 30 ml de l'eau chaude pour l'hydrolyse d'un éxcès d'anhydride phtalique, on méle et on titre immédiatement par la solution de KOH en presence de phénolphtaleine vers l'apparition de couleur rose. En même temps on fait le titrage contrôle, en utilisant les mêmes quantités des réagents à l'exception d'échantillon. On calcule le pourcentage de l'alcool isoamylique selon la formule (en % massique)

$$X = \frac{(a - b)\ F.\ C\ .\ 100}{g}$$

ou

b - volume de la solution de 0,5 N KOH, qui est depensé pour le titrage d'échantillon (ml)

F - facteur de la solution de 0,5N KOH

g - poids d'échantillon (g)

c - quantité de l'alcool correspondant à 1 ml de 0,5N KOH (g); pour l'alcool isoamylique C = 0,044

T R A V A I L N°4. D E T E R M I N A T I O N DES G R O U P E S

A L D E H Y D E

Détermination du groupe aldéhyde (formaldéhyde)

par iodométrie

Cette méthode est fondée sur l'oxydation de l'aldéhyde par l'iode jusqu'à l'acide correspondant d'après le schéma :

$$HCHO + J_2 + 3\ NaOH = HCOONa + 2\ NaJ + 2H_2O$$

Mode opératoire

Réactifs :

- La solution de 0,1N J_2 (13g d'iode cristallin est dissoute dans la solution, constituée de 36 g. d'iodure de potassium et de 50 ml d'eau; on dilue la solution obtenue par de l'eau jusqu'à 1 litre.
- solution de 1N NaOH
- solution de 1 N H_2SO_4
- solution de 0,1N $Na_2S_2O_3$
- solution de l'amidon à 1 %

On prend environ 1g de produit à analyser pris à 0,0002g près, dans la fiole de mésure de 100 ml et on ajoute de l'eau distillée jusqu'à repère. Après avoir mélangé le contenu de fiole on prend par la pipette 5 ml de solution préparée dans la fiole à bouchon à l'émeri ; on ajoute 20 ml de solution de $0,1NJ_2$, 10 ml de solution de 1N NaOH; on les mèle et on les garde dans l'obscurité pendant 10 min. Ensuite on ajoute 11 ml de solution de $1NH_2SO_4$ et on titre de l'iode dégagé par la solution de 0,1N $Na_2S_2O_3$ en présence de l'amidon jusqu'à disparition de couleur bleue . On calcule le pourcentage d'aldéhyde (formaldéhyde) selon la formule suivante (en % massique)

$$X = \frac{(V_1 \cdot K_1 - V_2K_2) \cdot 0,0015 \cdot 100 \cdot 100}{5 \cdot g}$$

où

V_1 - volume de la solution de 0,1N J_2, pris au cours de l'échantillonage (ml).

V_2 - volume de la solution de 0,1N $Na_2S_2O_3$ dépensé pour le titrage (ml).

g - échantillon d'aldéhyde (formaldéhyde) (g)

0,0015 - quantité de formaldéhyde correspondant à 1 ml de solution de $0,1NJ_2$ (g)

K_1 - coefficient de correction pour la solution de $0,1NJ_2$

K_2 - coefficient de correction pour la solution de 0,1N $Na_2S_2O_3$.

TRAVAIL N°5. DETERMINATION DE MASSE MOLECULAIRE DES POLYMERES

Masse moléculaire des polymères

La masse moléculaire des polymères est une des caractéristiques fondamentales des polymères. Les polymères répresentent un mélange de macromolécules ayant les masses moléculaires diffirentes, c'est pourquoi on détermine la masse moléculaire moyenne Il existe quelques méthodes de détermination de masse moléculaire des polymères qui sont assez théoriquement argumentées et pratiquement élaborées. La méthode viscosimétrique est fondée sur l'équation de Staudinger

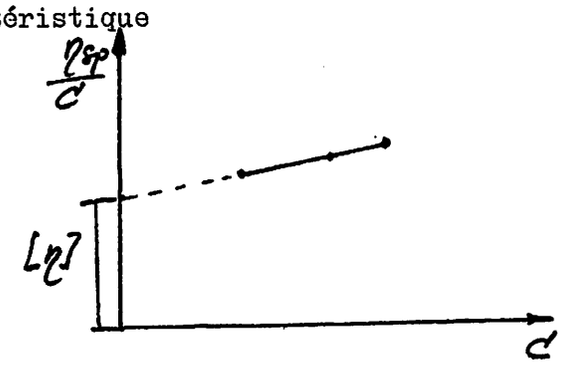
$$[\eta] = K \cdot M^a$$

où $[\eta]$ – viscosité caractéristique ; $[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$

η_{sp} – viscosité spécifique

K et „a" – constantes pour le système „ polymères – solvant " à la température notée.

Pour déterminer la viscosité caractéristique on prépare des solutions de polymères à concentration différent et on mésure leurs viscosités. D'après les données obtenus on cohstruit le graphique, exprimant l'influence du rapport $\frac{\eta_{sp}}{C}$ en fonction de la concentration „c ". On extrapole la ligne obtenue sur l'ordonnée. Un segment, tranché par cette ligne sur l'ordonnée, correspond à la viscosité caractéristique



Détermination de masse moléculaire de polméthylmétracrylate.

Pour la solution de polyméthylmétacrylate dans le benzène à la température 25°C on a trouvé $K = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$; $a = 0{,}67$; La vitesse découlement des solutions de polymères est établie à un niveau convenable expérimentalement. On considére que pour la solution de polyméthylmétacrylate dans le benzène la concentration optimale est égale à 0,5g de polymère dissous dans 100 ml de benzène.

Equipement.

Le mesurage du temps d'écoulement est effectué par le chronomètre. La viscosité des solutions de polymères est déterminée à l'aide de viscosimétre capillaire d'Ostwald, constitué par un tube en verre en „ " dans la première branche à laquelle est soudé le tube capillaire, comporte deux bombés ellipsoïdes. L'autre branche est munie de l'évasement en bas et raccordée en haut au tube de depart, elle doit être raccordée à un tube en caoutchouc pour l'aspiration de la solution de polymère.

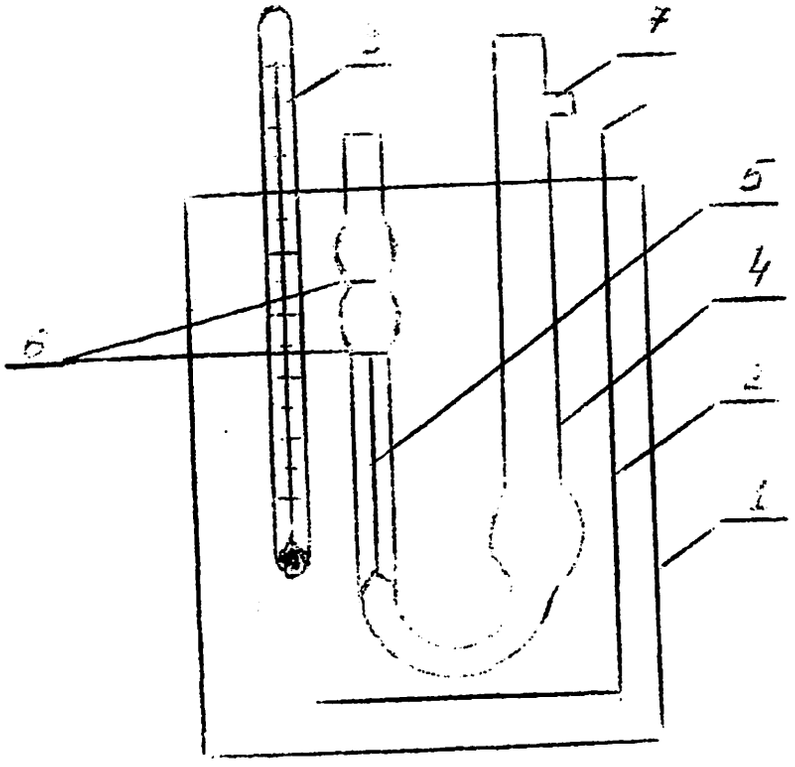


fig. 3.

Appareil pour la détermination de la viscosité à l'aide de viscosimètre capillaire d'Ostwald

1-Thermostat ; 2- agitateur ; 3-thermomètre ;
4-tube large du viscosimètre ;
5-tube capillaire ; 6-repères ;
7-conduite d'aspiration.

Le tube capillaire lui-même porte entre les ellipsoïdes et les repères qui permettent de suivre l'écoulement de la solution de polymère. On place le viscosimétre dans un bain-marie d'un thermostat de façon à ce que le repère supérieure du viscosimétre soit plus bas le niveau de l'eau.

Mode opératoire

Lorsque la température réquise est atteint dans le thermostat, on y maintient le viscosimétre pendant 10 min encore et on aspire la solution examinée, qui est preparée au préalable, dans l'évasement légèrement au-dessus du repère. On observe ensuite la descente de la colonne de liquide dans le capillaire et on mesure à l'aide d'un chronométre la durée d'écoulement du liquide du premiére repère jusqu'au deuxiéme repère. On recommence cinq fois au moins ces opérations et l'on calcule la moyenne arithméthique des résultats obtenus (la différence entre les résultats ne doit pas depasser 0,2 sec). 0,25g d'échantillon de polyméthylmétacrylate, pris à 0,0002g près, sont placés dans la fiole de mesure à 50ml., on ajoute 20 - 25 de benzène cryoscopique et on les mélange jusqu'à dissolution complète ; ensuite le contenu de fiole est dilué par le benzène jusqu'au 50 ml. et on le mélange soigneusement encore une fois. On mesure la durée d'écoulement du solvant (τ_0) et des solutions de polymère (τ_i) à la température notée. D'après ces données on calcule les viscosités relative et spécifique successivement :

$$\eta_r = \frac{\tau_i}{\tau_0} \; ; \qquad \eta_{sp} = \eta_r - 1.$$

TRAVAIL N°6. TEMPERATURE DE FUSION

Température de fusion

On verse dans le capillaire les cristallins du produit à analyser. Ensuite le capillaire est attaché au bout du thermométre avec un élastique de façon qu'il se trouve à côté du bout du thermomètre. On plonge le thermomètre dans une éprouvette qui à son tour est installéedans la seconde,. L'appareil ainsi assemblé est plongé dans un verre d'eau au l'huile (ca depend de la température de fusion prévu). On chauffe le verre avec son contenu à la vitesse de 1°C par minute. On appelle température de fusion celle à laquelle le produit à analyser passe de l'état solide au liquide ou vice versa.

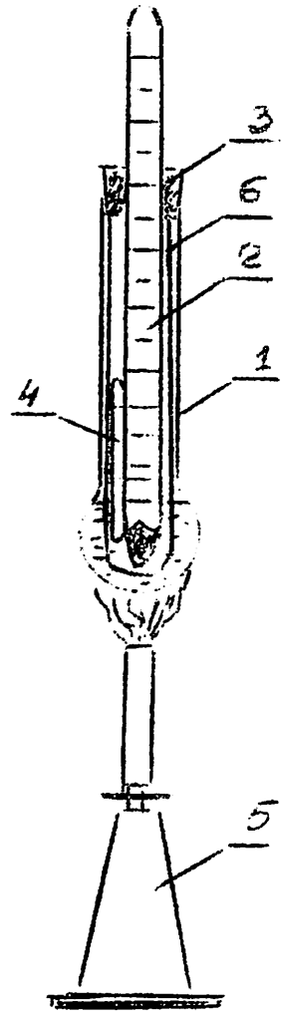


fig. 4
Appareil pour déterminer
la température de fusion

1-Ballon avec un long col ; 2-thermomètre ;
3-bouchon ; 4-capillaire ; 5-chalumeau à gaz ;
6-éprouvette

Détermination de chute de la goutte des produits

' :organiques

Le procédé d'Oubbelodé est utilisé pour déterminer la température de formation de gouttes ou celle de chute de la goutte du produit pâteux, tels que les resines formophénoliques (novolaque). On remplit la capsule en verre de matière essayée et on l'introduit dans le manchon. On y introduit également le thérmomètre. A l'aide d'un bouchon on fixe le thermomètre dans une gaine de 4cm de diamètre. L'appareil ainsi assemblé est plongé dans un verre d'eau où d'huile de vaseline. On réchauffe le verre avec son contenu à la vitesse de 1°C par minute. La température correspondant à l'instant où le produit à analyser commence à sortir de la capsule est consdérée comme celle du début de fusion ou celle de formation de gouttes. L'instant où la goutte se détache de la capsule constitue la température de fusion ou le point de goutte.

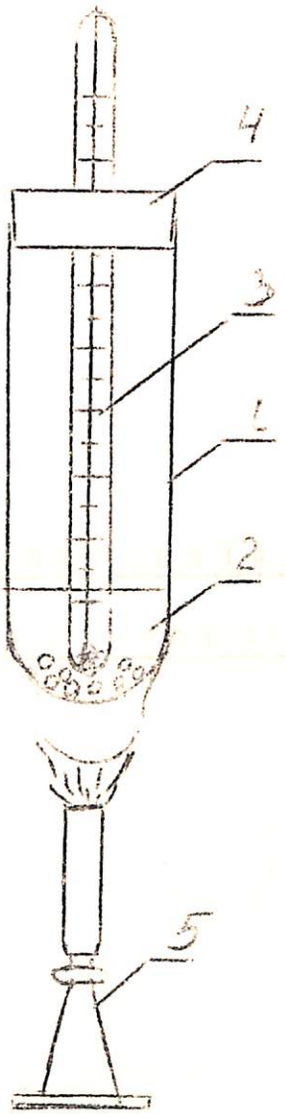


fig. 5.

Appareil pour la détermination de chute de la goutte.

1-Manchon ; 2-capsule en verre ;
3-thermomètre ; 4-bouchon ;
5-chalumeau à gaz.

TRAVAIL N°7. DETERMINATION DU CHLORE

DANS LES COMPOSES ORGANIQUES.

Détermination du chlore dans les composés organiques

Les composés chlorés sont employés largement en qualité semi-produits au cours de synthèse d'une grande quantité des corps organiques, tels que insecticides, caoutchouc synthétique, masses. plastiques, alcools, colorants et beaucoup d'autres.

Détermination du chlore dans le chloroforme par la méthode de saponification.

Le chloroforme est un liquide transparent, sans couleur, volatil. On l'employe dans la médecine, pour la fabrication du pénicilline et en tant que solvant.

Il est saponifie par l'alcali selon l'équation ;

$$CHCl_3 + 4KOH = 3HCl + HCOOK + 2H_2O$$

Réactifs

- solution alcolique de 0,5 NKOH
- solution de 2N HNO_3
- solution de 0,1N Ag NO_3
- solution de 0,1N NH_4 SCN
- solution d'alun de fer et d'ammonium à 40 %

On prend dans la fiole garnie de réfrigerant un échantillon de chloroform (environ 0,2g, pris à 0,0002 près). On ajoute 25 ml de solution alcoolique de KOH et on chauffe le mélange obtenu pendant une heure en utilisant le bain-marie. Ensuite, le mélange est refroidi. On ajoute 3 ml de solution de 2N HNO_3, 25 ml de solution de 0,1N $AgNO_3$, 1 ml. de solution d'alun de fer et d'ammonium à 40 % et on titre un excès de nitrate d'argent par la solution de 0,1N NH_4SCN jusqu'à l'apparition de couleur rouge On calcule le pourcentage de chloroforme d'après la formule suivante

$$X = \frac{(V_1 - V_2 \cdot 0{,}00398 \cdot 100}{g}$$

où

V_1 - volume de solution de 0,1N Ag NO_3 (ml)

V_2 - volume de solution de 0,1N NH_4 SCN, dépensé pour le titrage d'un excès de Ag NO_3 (ml)

0,00398 - quantité de $CHCl_3$, correspondante à 1 ml de solution de 0,1N $AgNO_3$ (g)

g - poids d'échantillon . (g).

TRAVAIL N°8. INDICE D'ACIDITE. INDICE DE SAPONIFICATION. INDICE D'ESTER.

Détermination de l'indice d'acidité

L'indice d'acidité est un nombre de milligrammes de potasse nécessaires à la neutralisation de 1 g d'échantillon. L'indice d'acidité est déterminé pour les graisses, les huiles les resines et les autres substances; il représente la caractéristique de la qualité d'un produit fini.

Réactifs

- alcool éthylique à 95 %
- éther diéthylique
- solution alcoolique de 0,5 N KOH
- solution alcoolique de phénolphtalène à 1 %

Mode opératoire

On dissout 0,2g d'échantillon, pris à 0,0002g. près dans 25 ml d'un mélange, constitué par l'alcool éthylique et l'éther diéthylique dans le rapport 1 : 1 (volumétrique). L'alcool doit être au préalable neutralisé par la solution de 0,1N KOH en presence de phénolphtaleine en qualité d'indicateur Si le corps à analyser n'est pas dissout, on le chauffe dans le bain - marie, en utilisant la fiole avec le réfrigérant, jusqu'à dissolution complète. On ajoute à la solution obtenue 1 ml de solution de phénolphtaleine et on titre par la solution alcoolique de 0,1N KOH jusqu'à l'apparition de couleur rose indisparable pendant 30 sec. On calcule l'indice d'acidité d'après la formule

$$\text{i. a.} = \frac{V \cdot 56,1}{g}$$

où

V - volume de solution de 0,1N KOH, dépensé pour le titrage de l'échantillon (ml).

g - poids d'échantillon (g).

L'indice de saponification et l'indice d'ester

Détermination quantitative des esters est fondée sur la réaction de saponification qui conduit, en résultat, à la formation d'alcool et de sel de potassium :

$$R - COOR_1 + KOH \rightleftharpoons RCOOK + R_1 OH$$

L'indice de saponification correspond à une quantité de milligrammes de KOH, nécessaire pour la neutralisation des esters, contenues dans 1 gramme de corps à analyser. La réaction de saponification se coule en présence d'alcadi. La vitesse de saponification depend aussi bien de la concentration des ions OH dans la solution, que de la température et de la nature d'ester.

Les esters solubles dans l'eau sont assez facilement saponifiés même par la solution aqueuse d'alcali; ceux, qui sont peu solubles, doivent être saponifiés dans le milieu alcoolique. Au cours de la conservation des solutions alcooliques d'alcali, ces dernières changent son titre, c'est pourquoi le coefficient de correction pour eux est établi chaque fois à l'aide de titrage de contrôle

Réactifs.

- solution de 0,5N KOH
- solution de 0,5 NHCl
- solution alcoolique de phémolphtaleine à 1 %

Mode opératoire

1g d'échantillon, pris à 0,0002g près est placé dans la fiole à 250 ml ; on ajoute 25 ml de solution alcoolique d'alcali. On adjoint le réfrigérant à la fiole et on la plonge dans le bain - marie. On chauffe le contenu de fiole jusqu'au bouillissage. Après avoir bouilli pendant 1,5 heures on la refroidit. On détermine la fin de saponification d'après la formation de solution homogène et transparente. On ajoute dans la fiole 1 ml de solution alcoolique de phénolphtaleine et on titre par la solution de 0,5N HCl jusqu'à décoloration. On chauffe parallèlement dans les mêmes conditions 25 ml de solution alcoolique de 0,5N KOH et on titre par la solution de 0,5NHCl (titrage de contrôle). On calcule l'indice de saponification d'après la formules :

$$i.s. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 28,05}{g}$$

où

V_1 - quantité de solution de 0,5N HCl, dépensée pour le titrage de solution de contrôle (ml)

V_2 - quantité de solution de 0,5NHCl, dépensée pour le titrage d'échantillon (ml)

g - poids d'échantillon (g)

28,05 - quantité de KOH, contenue dans 1 ml de solution de 0,5N KOH (mg).

S'il existe le nécessité de déterminer le contenu de l'acide libre, on effectue le titrage en gradins : d'abord, on titre l'acide libre et ensuite on fait la saponification; d'après la quantité d'alcali, dépensée pour la saponification de l'ester neutralisé, on calcule le contenu d'ester dans l'échantillon. Le nombre d'ester correspond à la quantité des milligrammes d'alcali nécessaire pour la saponification des esters, contenues dans 1 g d'échantillon. L'indice d'ester est égale à la difference entre l'indice de saponification et l'acidité.