

La réalisation de ce quatrième module du cours "Chimie et Vie Quotidienne" a été possible grâce à l'impulsion et à l'enthousiasme du Professeur Jean-Claude Bünzli, vice-recteur de l'Université de Lausanne, qui a su créer une structure dynamique de réflexion au sein de la cellule de recherche chargée de son organisation.

Madame Nicole Furer et Monsieur Bernard Weber, auteurs du cours "Approche du Monde de la Chimie", ainsi que Monsieur Jean-Christophe Decker, enseignant au Gymnase, ont participé activement à la cellule de recherche et ont permis, par leurs nombreuses suggestions et leur connaissance des structures d'enseignement dans le Secondaire I, l'élaboration d'un manuel adapté aux besoins des maîtres de sciences.

Monsieur Charles-Phillippe Lienemann, doctorant à l'Institut de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Lausanne, a testé les expériences contenues dans ce manuel, et suggéré de nombreuses modifications pour leur apporter une plus grande clarté.

Monsieur Roger Baudat, du Laboratoire Cantonal (Vaud), et Monsieur Alain Gallusser, de l'Institut de Police Scientifique et de Criminologie de l'Université de Lausanne, ont aimablement contribué à l'élaboration de manipulations présentées dans ce cours.

Madame Monique Baud, du Centre de Perfectionnement et de Formation Complémentaire, a assuré les problèmes de logistique et d'organisation.

Mademoiselle Marylou Tercler, dessinatrice, a conçu et réalisé l'illustration figurant sur la couverture de ce cours, en collaboration avec Monsieur Serge Rodak, qui l'a adaptée aux besoins de la présentation informatique.

Le cours "Chimie et Vie Quotidienne" n'aurait pu être envisagé sans le support financier du Kontaktgruppe für Forschungsfragen (Industries chimiques bâloises) et du Rectorat de l'Université de Lausanne.

QUESTIONNAIRE D'EVALUATION

Nom, Prénom
Quelle est votre formation ?

MODE D'ENSEIGNEMENT

DUREE DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

durée de la présentation de la séance de cours trop long adéquat trop court
durée des expériences de la séance de laboratoire du chapitre 2.....
durée des expériences de la séance de laboratoire du chapitre 3.....

QUALITE DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

	insuffisant	pas très bon	suffisant	bien	excellent
séance de cours : niveau de la présentation	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
laboratoire "ludique" (chapitre 2) : description des manipulations	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
niveau des explications	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
intérêt pour les expériences	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
laboratoire "policier/médical" (ch. 3) : description des manipulations..	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
niveau des explications	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
intérêt pour les expériences	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

QUESTIONS GENERALES

EVALUATION DU SUPPORT ECRIT

présentation générale
facilité à retrouver des informations.....
description des produits (caractéristiques, préparation, toxicité).....

RELATION ENTRE CE COURS ET VOTRE ENSEIGNEMENT

relation avec le cours "Approche du Monde de la Chimie" (Vaud)
niveau par rapport aux matières enseignées au collège

REMARQUES PERSONNELLES

Veillez indiquer ci-dessous vos suggestions et critiques pour l'amélioration de ce cours

QUESTIONNAIRE D'ÉVALUATION

Nom, Prénom

Quelle est votre formation ?

MODE D'ENSEIGNEMENT

DURÉE DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

durée de la présentation de la séance de cours trop long adéquat trop court

durée des expériences de la séance de laboratoire du chapitre 2.....

durée des expériences de la séance de laboratoire du chapitre 3.....

QUALITÉ DES SEANCES DE COURS ET DE LABORATOIRE :

séance de cours : niveau de la présentation insuffisant pas très bon suffisant bien excellent

laboratoire "ludique" (chapitre 2) : description des manipulations

niveau des explications

intérêt pour les expériences

laboratoire "policier/médical" (ch. 3) : description des manipulations..

niveau des explications

intérêt pour les expériences

QUESTIONS GÉNÉRALES

ÉVALUATION DU SUPPORT ÉCRIT

présentation générale

facilité à retrouver des informations.....

description des produits (caractéristiques, préparation, toxicité).....

RELATION ENTRE CE COURS ET VOTRE ENSEIGNEMENT

relation avec le cours "Approche du Monde de la Chimie" (Vaud)

niveau par rapport aux matières enseignées au collège

REMARQUES PERSONNELLES

Veillez indiquer ci-dessous vos suggestions et critiques pour l'amélioration de ce cours

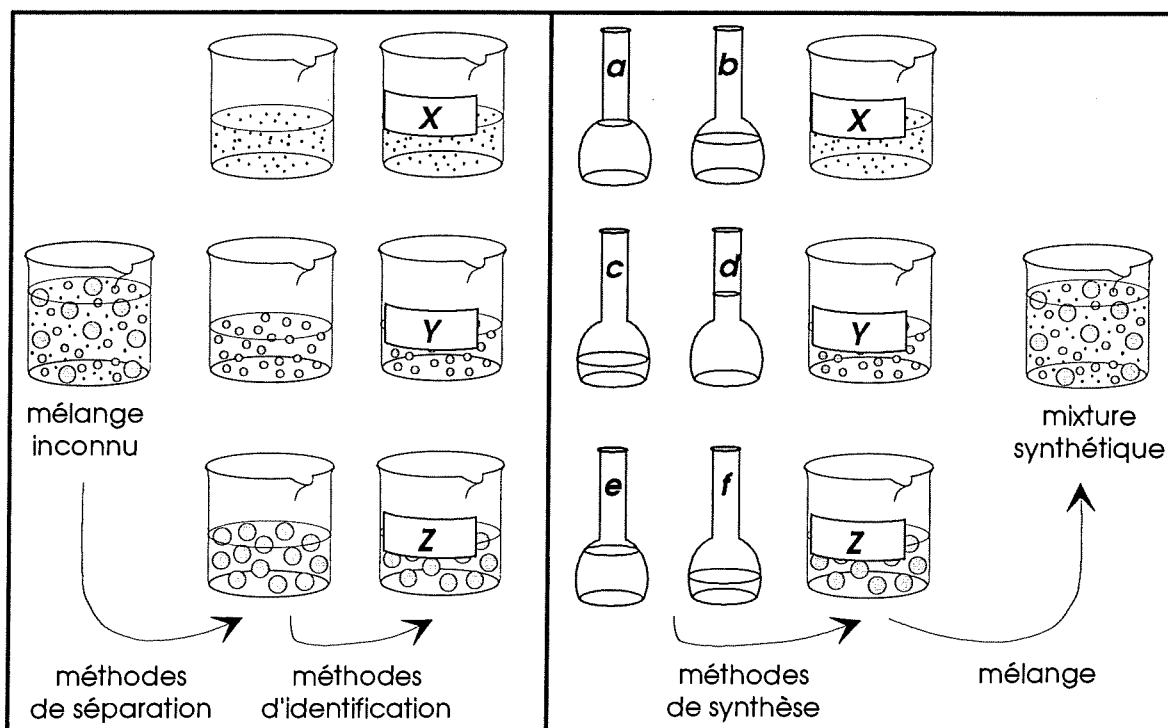
SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
1.1 PREAMBULE	1
1.2 SEPARATION DES MELANGES	2
1.3 IDENTIFICATION DE SUBSTANCES PURIFIEES	6
1.4 SYNTHESE DES SUBSTANCES IDENTIFIEES	7
1.5 CONCLUSION	8
2. EXPERIENCES LUDIQUES	11
2.1 PREPARATION RAPIDE DE PAPIER	11
2.2 TRANSFORMATIONS LACTEES	13
2.3 COLLOIDES ET EMULSIONS	17
2.4 AMIDON, SUCRES, ENZYMES, VITAMINE C ET ALIMENTS	19
3. ENQUETE POLICIERE; EXAMEN MEDICAL	25
3.1 LABORATOIRE DE POLICE SCIENTIFIQUE	25
3.2 DETERMINATION DE SUBSTANCES XENOBIOTIQUES PRESENTES DANS DES URINES	31
4. EXPERIENCES PRESENTEES DURANT LE COURS ET EXPERIENCES OPTIONNELLES	37
4.1 PREPARATION DE PAPIER DE QUALITE	37
4.2 DETERMINATION DU CALCIUM ET DU MAGNESIUM DANS LE LAIT	39
4.3 COLLOIDES ET POLYMERES	41
4.4 ENCRE MYSTERIEUSE, COLORANTS ALIMENTAIRES	42
4.5 EXPERIENCES LUMINESCENTES	45
4.6 REACTIONS CHRONOMETRIQUES ET OSCILLANTES	48
4.7 EBULLITION SPONTANEE	50
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES, SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES	51
5.1 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51
5.2 SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES	51
6. EQUATIONS DES REACTIONS CHIMIQUES	61
6.1 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 2	61
6.2 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 3	63
6.3 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 4	64
7. INDEX	69

1. INTRODUCTION

De nombreuses notions ont été abordées lors des trois modules précédents. L'un des buts de la séance de cours de ce module est de passer en revue les principes déjà entrevus et de souligner leur importance et leur influence dans la vie quotidienne. Les notions abordées sont les suivantes :

- Importance des **méthodes de séparation**, pour la purification des mélanges complexes de composition inconnue.
- Importance des **méthodes d'identification**, pour la caractérisation des composés purs inconnus.
- Importance des **méthodes de synthèse**, pour la préparation de mélanges complexes et de composés nouveaux.



1.1 PREAMBULE

La chimie peut se résumer à trois rôles essentiels, qui, historiquement, ont dicté les préoccupations des alchimistes, puis des pharmaciens et enfin des chimistes et ingénieurs des temps modernes : **isoler les composés constituant un mélange, les identifier, puis être capable de les fabriquer**, pour surpasser, parfois, la perfection de la nature.

En effet, l'homme est quotidiennement confronté à des produits directement ou non issus de la synthèse végétale et animale (céréales, fruits, légumes, produits laitiers, fibres textiles, aliments carnés, peintures et colorants, médicaments, engrais) et son rêve est devenu réalité : l'homme ne transmute pas le plomb en or, mais il est capable d'utiliser ses connaissances pour synthétiser des produits naturels aux vertus vantées depuis les temps anciens.

Les buts poursuivis par cette démarche sont, a priori, nobles, puisqu'ils consistent à trouver les moyens (les méthodes de synthèse chimique) permettant d'apporter au plus grand nombre les substances utiles, nécessaires, ou indispensables, en substituant la technologie, qu'il est possible de contrôler, à la nature, qui souvent montre l'exemple mais ne saurait que rarement suppléer l'homme pour la production de masse. Les progrès de la chimie ont été tels depuis la fin du siècle passé, qu'il est aujourd'hui possible de produire en grandes quantités, avec une pureté élevée et à vil prix, toute une palette de substances, que seule l'exploitation à très large échelle des plantes et des animaux saurait concurrencer.

Après s'être associée à la science géologique, pour enfanter la géochimie qui nous renseigne sur l'évolution et la caractérisation de notre planète, après s'être liée à la physique, pour sonder et comprendre les origines de l'univers, voilà que la chimie se rapproche de la biologie et, au travers de la biochimie et de la biologie moléculaire, laisse pointer l'espoir de nouveaux composés médicamenteux, produits par génie génétique (utilisation de microorganismes pour effectuer facilement la synthèse de substances indispensables).

1.2 SEPARATION DES MELANGES

Avant de pouvoir synthétiser une substance difficile à obtenir par une source naturelle, il est nécessaire de connaître au préalable sa composition et ses caractéristiques précises. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de séparer le mélange de départ en ses constituants individuels.

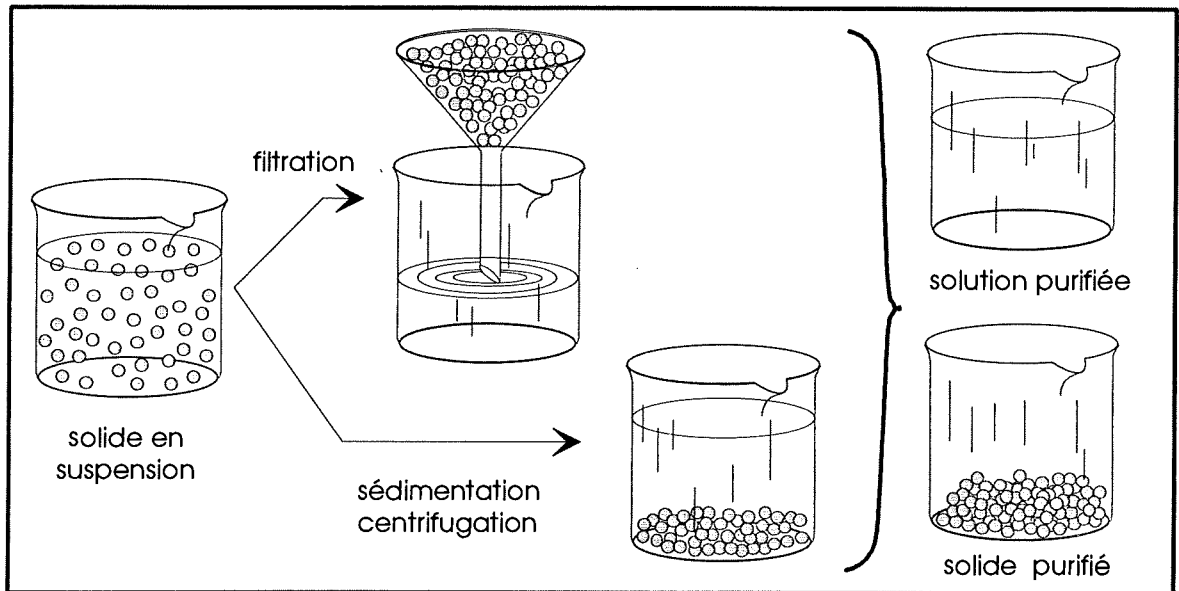
Les méthodes de séparation font appel aux propriétés physiques plutôt que chimiques des composés purs et l'on parle généralement de **méthodes physico-chimiques de séparation, d'extraction et de purification**. Les techniques classiques et éprouvées de séparation sont discutées brièvement ci-après.

SEPARATIONS SOLIDE-LIQUIDE

Les séparations solide-liquide sont les plus simples à envisager. **Une solution contenant un composé sous forme solide est séparable en ses constituants individuels (liquide, solide) par filtration, par sédimentation, ou par centrifugation.**

La séparation par filtration nécessite un écran (le filtre, ou membrane), capable de laisser passer la solution, mais de retenir le solide. La séparation par sédimentation (ou décantation) consiste à laisser le solide, plus dense, se déposer sous l'effet de la gravité naturelle au fond de la solution, puis à éliminer la solution surnageante. Lorsque le temps nécessaire pour décanter un solide est trop long, la sédimentation peut être remplacée par la centrifugation, qui augmente la force gravitationnelle.

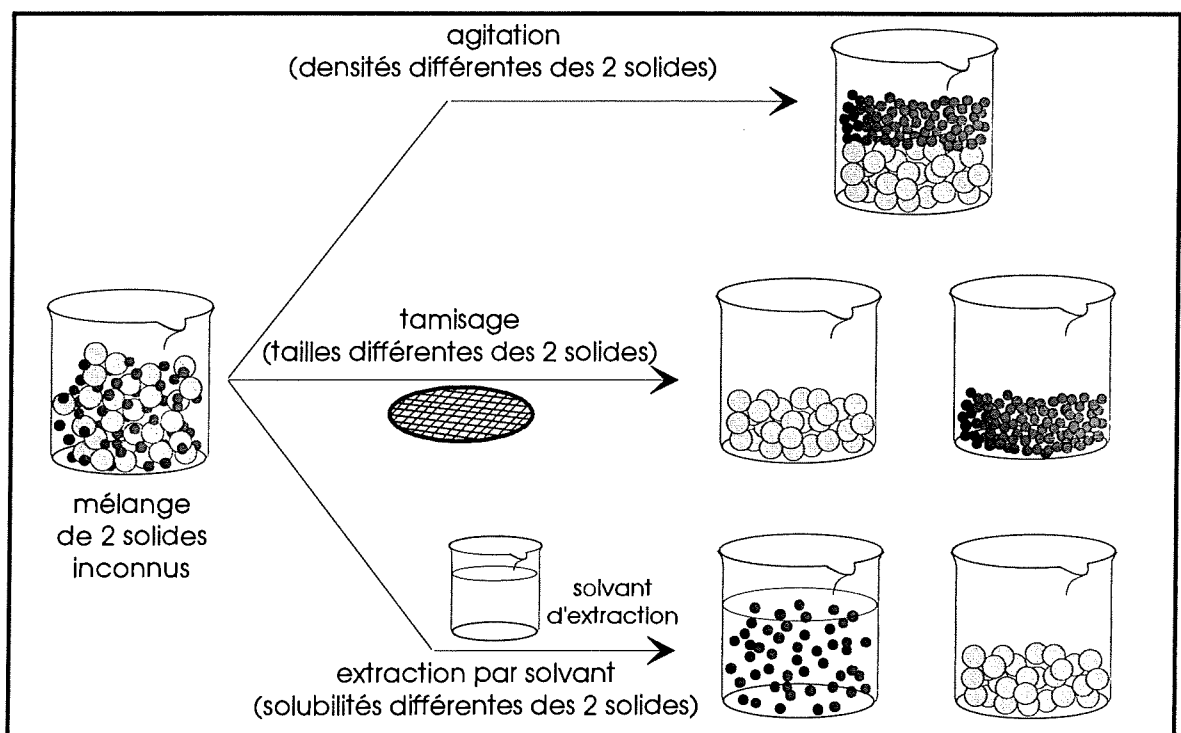
La limite entre un composé dissous et un composé particulaire est cependant très ambiguë. Jusqu'à récemment, il était considéré que les composés dont la taille est inférieure à quelques fractions de micromètre (millième de millimètre) étaient "dissous"; il s'avère toutefois que cette limite est beaucoup trop exclusive, puisque des solides de taille proche du nanomètre (millionième de millimètre) sont observables par microscope électronique dans des solutions dites "colloïdales", alors que la taille des composés dissous est généralement inférieure au nanomètre. Ainsi, pour purifier une solution contenant un solide si finement divisé qu'elle apparaît totalement limpide, il est nécessaire d'utiliser des filtres dont les trous sont de



dimension extrêmement réduite, ce qui nécessite une installation à haute pression. Il est également possible d'utiliser une centrifugeuse tournant très rapidement (ultracentrifugeuse) pour déposer ce solide de petite taille au fond de la solution.

SEPARATIONS SOLIDE-SOLIDE

Les séparations solide-solide sont basées sur la différence de taille ou de densité existant entre les solides présents dans un mélange. Une simple agitation horizontale d'un mélange de solides possédant des densités différentes permet de les séparer. Lorsque les solides ont des densités proches, il est nécessaire de les tamiser pour les séparer; les tamis sont des grillages plus ou moins fins, au-travers desquels les solides fins passent, tandis que les solides



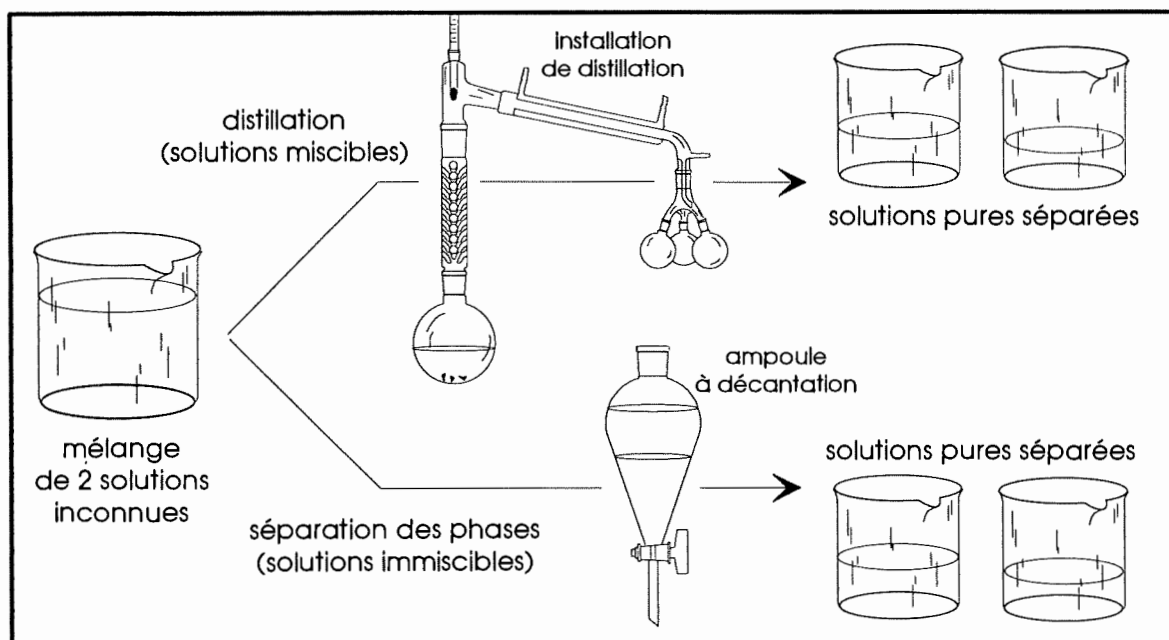
plus grossiers sont retenus. Ici encore, la méthode de séparation est purement physique.

Lorsque des solides de nature chimique différente possèdent des tailles et des densités proches, leur séparation est éventuellement possible par **extraction par dissolution au moyen d'un solvant** particulier. Lorsque le mélange de solides est mis en solution, le solide dont les caractéristiques sont proches de celles du solvant se dissout grâce au phénomène de solvation, tandis que le solide ne possédant pas d'affinité pour le solvant reste insoluble. Il est dès lors possible de séparer la solution contenant le solide dissous et le composé insoluble par l'une ou l'autre des méthodes exposées précédemment.

SEPARATIONS LIQUIDE-LIQUIDE

La séparation d'un mélange de deux liquides purs est envisageable lorsque leurs densités sont différentes et pour autant que les deux liquides soient de polarités différentes. Dans ce cas, il y a **formation de deux phases distinctes**, le liquide le plus dense se trouvant au-dessous du liquide le moins dense, mais on peut difficilement parler d'un mélange de liquides, puisque ceux-ci ne se présentent pas sous la forme d'une solution homogène. Lorsque la dispersion d'un liquide dans un autre liquide conduit à la formation d'une émulsion (huile dans l'eau, par exemple, ou pastis), la séparation de celle-ci en ses constituants individuels n'est pas systématiquement possible. On peut cependant ajouter des sels en grande concentration pour casser l'émulsion et ainsi permettre la séparation des deux phases.

Cependant, la méthode la plus utilisée pour la séparation de liquides miscibles est la **distillation, qui consiste à chauffer le mélange jusqu'à ébullition et à en récupérer les vapeurs recondensées**. Le liquide possédant le point d'ébullition le plus bas est le premier à être vaporisé et donc à être récupéré après recondensation.



Plusieurs problèmes peuvent empêcher la séparation des liquides présents dans le mélange.

- Premièrement, les liquides peuvent avoir des points d'ébullition très proches. Dans ce cas, on ajoute une colonne entre le flacon contenant le mélange et

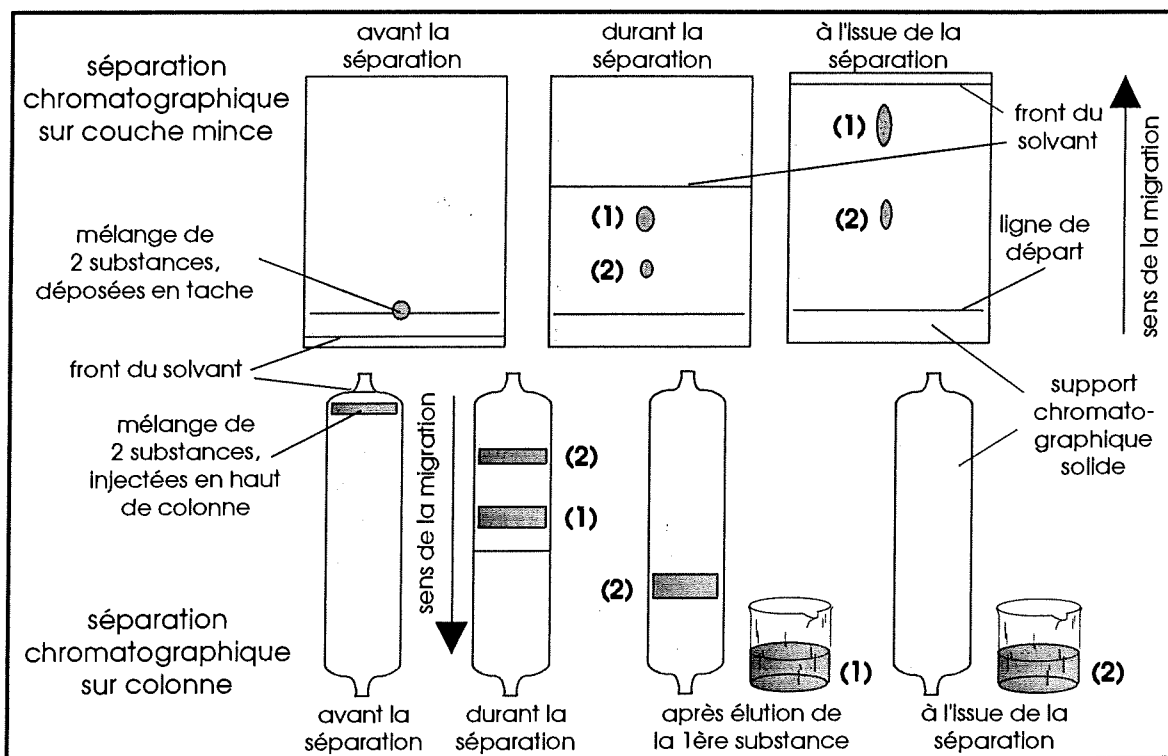
le flacon de réception des vapeurs; cette colonne permet une séparation d'autant plus fine qu'elle est longue, puisque seules les vapeurs du composé qui boût à température plus élevée arrivent à atteindre le haut de la colonne.

- Deuxièmement, les composés ayant des points d'ébullition trop élevés se décomposent thermiquement lorsqu'on essaye de les distiller. On les sépare alors sous vide, puisque lorsque la pression est abaissée, le point d'ébullition diminue (l'eau boût à température plus basse sur le Mont Blanc qu'au niveau de la mer !).
- Troisièmement, le mélange forme un azéotrope; dans ce cas, les composés du mélange sont si intimement liés (par liaisons hydrogène, par exemple) qu'ils distillent à un point d'ébullition commun; il est impossible de séparer par distillation les composants d'un mélange azéotropique.

Lorsque plusieurs composés sont dissous dans une solution qui, par conséquent, est homogène, leur séparation peut s'effectuer par la méthode d'extraction décrite précédemment (**extraction au moyen d'un solvant**). Il est nécessaire de choisir un solvant d'extraction pour lequel l'un des deux composés dissous a plus d'affinité, mais qui n'est nullement miscible au solvant dans lequel les deux composés sont dissous. Lors de l'extraction liquide-liquide d'un composé présent dans une solution, il est conseillé d'utiliser un volume restreint de solvant d'extraction; en effet, le composé extrait sera présent dans un volume plus petit et sera donc préconcentré, ce qui facilitera son éventuelle analyse subséquente.

SEPARATIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Lorsqu'un mélange complexe doit être séparé en ses nombreux constituants, les méthodes décrites ci-dessus ne sont plus suffisamment efficaces et il est nécessaire d'avoir recours aux méthodes chromatographiques, qui s'inspirent du principe de l'extraction liquide-liquide.



Les séparations chromatographiques sont basées sur les affinités qu'une substance possède envers un solvant et un solide. La substance à séparer peut être solide, liquide, ou gazeuse. Le solvant peut être liquide ou gazeux et le solide, toujours finement divisé, peut être introduit dans une colonne, ou immobilisé sous forme d'une fine couche.

Lors d'une séparation chromatographique, le mélange des espèces à séparer est déposé au début de la **phase stationnaire** (le début de la colonne remplie de support chromatographique solide, ou le bas de la plaque chromatographique). Ensuite, la **phase mobile** (le solvant ou le gaz d'extraction) migre le long de la phase stationnaire. La phase mobile ne possède généralement aucune affinité pour la phase stationnaire et migre donc rapidement. En revanche, certains composés dans le mélange initial possèdent une grande affinité pour cette phase mobile; ils migrent donc rapidement, tandis que les composés qui possèdent une grande affinité pour la phase stationnaire ne migrent que très lentement. A l'issue d'une séparation chromatographique, les composés sont séparés, soit sur deux zones distinctes de la plaque chromatographique, soit dans deux fractions distinctes de phase mobile traversant la colonne chromatographique (dans le cas d'un mélange de deux composés). L'art de la chromatographie consiste à choisir les phases stationnaire et mobile adaptées à la séparation optimale des espèces contenues dans un mélange.

1.3 IDENTIFICATION DE SUBSTANCES PURIFIEES

Lorsqu'un mélange complexe a été séparé en ses constituants individuels, ceux-ci peuvent être caractérisés au moyen de réactions spécifiques qui nous renseigneront sur leurs caractéristiques chimiques, leur composition et, éventuellement, dans le cas de molécules complexes, leur structure.

Les principes de l'analyse chimique relèvent de la classification des composés chimiques :

- **Les composés aux propriétés acide-base**, qui échangent des protons H^+ avec leur environnement (donneurs de protons pour les acides; accepteurs de protons pour les bases).
- **Les composés aux propriétés complexable-complexante**, qui forment de nouveaux composés aux propriétés différentes : une espèce complexable peut se lier à une ou plusieurs espèces complexantes.
- **Les composés aux propriétés d'oxydation-réduction**, qui échangent des électrons avec leur environnement (un réducteur fournit des électrons à son environnement; un oxydant reçoit des électrons de son environnement).
- **Les composés organiques**, qui contiennent une grande proportion d'atomes de carbone liés entre eux ainsi qu'à des atomes d'hydrogène, d'oxygène et d'azote (éventuellement à d'autres atomes, pour une plus petite fraction de composés organiques).
- Finalement, et quelles que soient leurs autres propriétés chimiques, **les composés solubles ou insolubles** dans leur environnement.

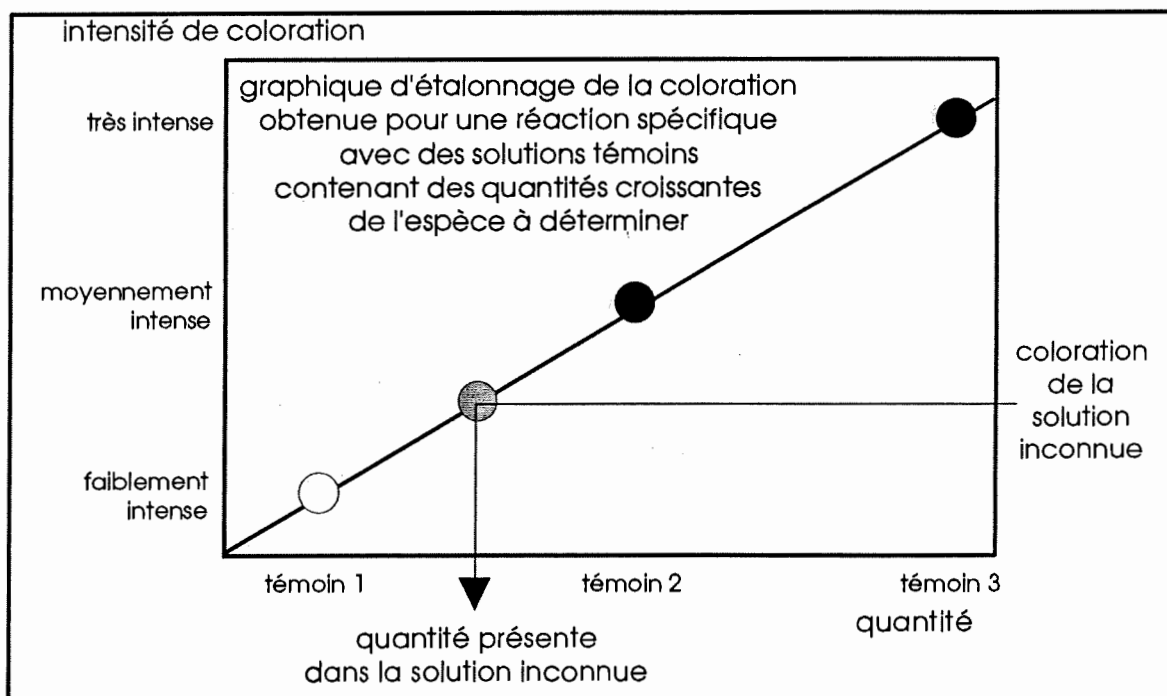
Cette palette permet d'effectuer des tests préliminaires très simples sur un composé purifié, afin de déterminer à quelle classe ce composé appartient. Dans une deuxième étape, des tests spécifiques permettront de déterminer la composition du composé inconnu.

En effet, de nombreuses réactions chimiques caractéristiques conduisent à la formation

d'une coloration et permettent ainsi d'identifier un ion ou une molécule. Lorsque plusieurs espèces réagissent de la même manière lors d'une réaction d'identification, il est nécessaire d'affiner les tests au moyen de réactions encore plus spécifiques. Dans certains cas, **la composition de la substance inconnue** peut être déduite à partir des résultats obtenus selon plusieurs méthodes d'identification chimique.

En résumé, la stratégie à adopter face à un composé totalement inconnu consiste premièrement à **déterminer la classe** (acide-base, organique, etc) à laquelle il appartient, puis ensuite à effectuer une série de **tests caractéristiques**, afin de limiter le nombre de possibilités, puis finalement à utiliser des **tests spécifiques**, afin de confirmer la composition du composé inconnu.

Lorsqu'une substance a été identifiée, il est parfois nécessaire de la **quantifier dans l'échantillon inconnu**, c'est-à-dire de déterminer si elle est présente en concentrations de traces ou si elle constitue la majeure partie de l'échantillon. La plupart des réactions chimiques spécifiques permettant d'identifier une espèce dans un échantillon inconnu sont basées sur la formation d'une espèce colorée. L'intensité de la coloration étant proportionnelle à la quantité d'espèce testée, la quantité d'espèce présente dans un échantillon peut être déterminée en comparant la coloration obtenue à une série de tests effectués dans des conditions identiques avec des solutions témoins contenant des quantités croissantes de cette espèce. Le principe de la quantification d'une espèce identifiée dans un échantillon inconnu est schématisé sur la figure qui suit.



1.4 SYNTHÈSE DES SUBSTANCES IDENTIFIÉES

Pour prouver la justesse d'une analyse, le chimiste essaiera de reproduire synthétiquement l'échantillon qui a été soumis à sa sagacité. Possédant toutes les informations sur la composition et les proportions relatives des espèces présentes dans l'échantillon initialement inconnu, il préparera un mélange dont les caractéristiques seront identiques à l'échantillon

analysé.

En effet, il peut par exemple s'avérer que le mélange initial, possédant des propriétés médicales, contienne des dizaines de substances, en quantités différentes, mais que seuls quelques-uns de ces composés soient biologiquement actifs; il serait alors parfaitement inutile de vouloir reproduire exactement le mélange naturel. Inversément, et c'est couramment le cas pour les mixtures aromatisantes et parfumées naturelles, il peut être nécessaire de résoudre la préparation de tous les ingrédients pour arriver à obtenir un mélange mimant parfaitement le mélange originel.

La grande difficulté à préparer des substances extraites du milieu naturel provient du fait que, dans la plupart des cas, les composés possédant des caractéristiques dignes d'intérêt sont d'origine naturelle et possèdent des structures complexes. A partir de composés organiques simples, généralement issus de l'industrie pétrochimique, il est possible de construire des assemblages de plus en plus complexes, au moyen de schémas réactionnels contrôlés dans leurs moindres paramètres.

La subtilité d'une réaction de synthèse d'un nouveau composé consiste à déterminer le chemin le plus adapté à l'obtention de la substance souhaitée, avec le rendement le plus élevé, à partir d'un nombre restreint de composés de départ simples. Afin de minimiser les risques d'obtention de substances indésirables, il est possible de protéger temporairement certains sites réactionnels sur une molécule; seuls les sites non protégés réagiront alors avec les substances ajoutées au flacon réactionnel.

1.5 CONCLUSION

L'ensemble des étapes permettant de reproduire par synthèse un composé ou un mélange de composition inconnue est résumé ci-dessous :

- (1) Séparation du mélange en ses composés individuels. Les composés d'intérêt sont extraits au moyen de méthodes de séparation solide-solide, solide-liquide, ou liquide-liquide; lorsque le mélange est trop complexe, les méthodes de chromatographie sont recommandées pour le séparer.
- (2) L'identification des composés individuels se déroule en 2 à 3 étapes : détermination de la classe de composés chimiques à laquelle chaque substance appartient, puis détermination d'un groupe restreint de composés probables au moyen de réactions caractéristiques et finalement détermination du composé par des réactions de grande spécificité.
- (3) Quantification des composés d'intérêt dans la substance originelle, généralement au moyen de réactions spécifiques et par comparaison avec les mêmes réactions effectuées avec des solutions témoins de concentrations connues.
- (4) Synthèse des composés identifiés et caractérisés, à partir de substances moins complexes combinées entre elles et se transformant selon les grandes classes de réactions chimiques.

Le schéma global décrit ci-dessus est certes fortement idéalisé, puisqu'il apparaît clairement que, dans la pratique, plusieurs dizaines d'années peuvent séparer la découverte d'une substance naturelle d'intérêt, de sa commercialisation en tant que produit fini. Cependant,

ces étapes sont le moteur même qui stimule le chimiste à développer de nouvelles méthodes d'identification extrêmement spécifiques ainsi que de nouvelles voies de synthèse.

Mais place à l'amusement...

2. EXPERIENCES LUDIQUES

2.1 PREPARATION RAPIDE DE PAPIER

TEMPS REQUIS

Environ 90 minutes, en plusieurs étapes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des feuilles de papier à partir de paille pour animaux. **Les quantités notées ci-après sont données pour un groupe de 5 personnes.** La procédure longue de préparation d'un papier de plus grande qualité est présentée en expérience optionnelle.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 casserole, 1 mixeur-broyeur, 1 cylindre gradué 100ml, 1 plaque chauffante, 1 treillis métallique, 1 passoire, 1 paire de ciseaux, 1 longue spatule en bois, 1 fer à repasser, protèges-langes, 2 carrés de tissus en coton, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

REACTIFS

Hydroxyde de sodium (NaOH), eau de Javel, paille pour animaux.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Dans une casserole contenant approximativement 4l d'eau, introduire 90g d'hydroxyde de sodium en granulés (représente un volume d'environ 75ml).

Ajouter environ 250g de paille pour animaux (éventuellement coupée en petits fragments); mélanger avec la spatule en bois.

Couvrir et chauffer cette solution durant 30 minutes sur une plaque chauffante, si possible à ébullition, en mélangeant fréquemment avec la spatule en bois.

(2) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Verser la mixture dans une passoire et laver les fibres à l'eau durant 10 minutes (pour un lavage efficace, malaxer en portant des gants); vérifier le pH (qui devrait idéalement atteindre 7-8).

EXPLICATIONS

(1) L'hydroxyde de sodium est une base puissante qui dégrade la cellulose présente dans la paille en fragments de dimensions réduites, toujours insolubles. En revanche, la lignine, qui est un composé brun-noir gênant pour la production de papier blanc, est partiellement solubilisée. Une ébullition trop longue provoquerait la destruction des fibres de cellulose. Il est important de ne pas utiliser une casserole en aluminium, qui réagirait par oxydation-réduction avec l'hydroxyde de sodium (production de H₂).

(2) L'eau rince la pâte de cellulose, par élimination des impuretés solubles (résines, lignine) et de l'excès d'hydroxyde de sodium. A l'issue de ce rinçage rapide, la pâte à papier peut encore être basique.

(3) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire la mixture rincée dans la casserole contenant environ 3l d'eau; ajouter 600ml d'eau de Javel.

Chauffer sans ébullition et mélanger de temps à autre avec la spatule en bois (éventuellement retirer les longs fragments de paille). Laisser la mixture dans l'eau de Javel durant 30 minutes.

(4) Rincer à nouveau la pâte à papier blanchie à l'eau courante durant 10 minutes, en la versant dans la passoire.

(5) Introduire dans la casserole une petite portion (1/10) de pâte à papier préparée ci-dessus; ajouter de l'eau pour obtenir une suspension et mixer plusieurs fois 5 secondes avec le mixeur-broyeur.

Diluer la suspension dans la casserole avec encore de l'eau; glisser un treillis métallique sous la suspension et répartir uniformément en fine couche cette pulpe sur le treillis (voir la figure ci-dessous).

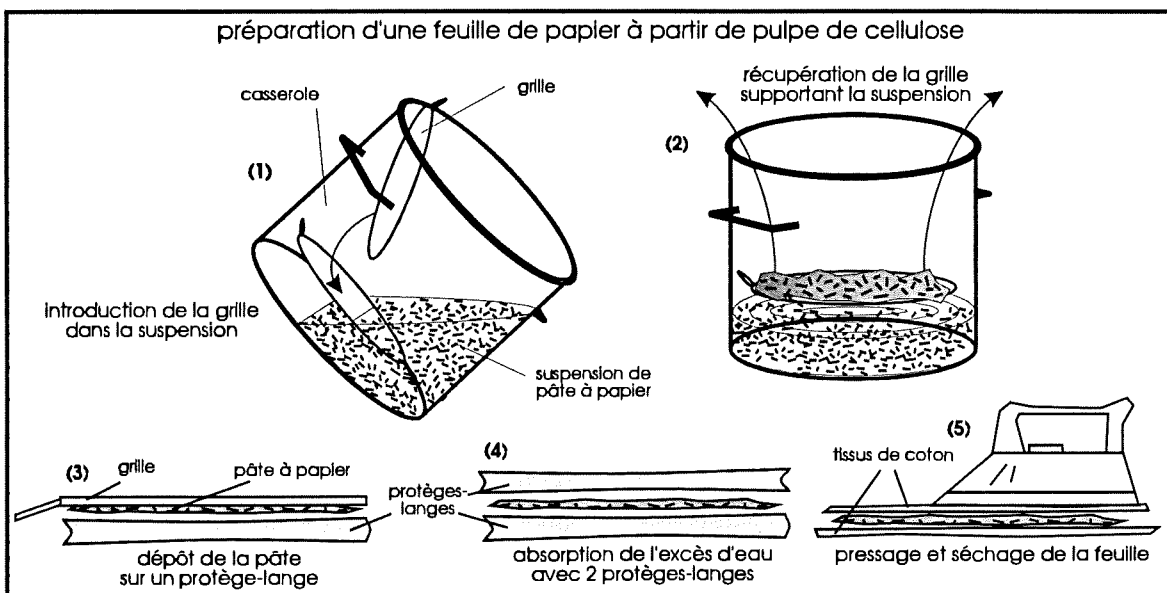
Soulever délicatement le treillis, laisser égoutter et renverser le tout (pâte vers le bas, treillis vers le haut) sur des protèges-langes. Retirer le treillis et recouvrir de protèges-langes pour absorber l'excès d'eau.

Retirer délicatement le papier (encore fragile) et le sécher au fer à repasser entre 2 carrés de coton.

(3) L'eau de Javel contient de l'hypochlorite de sodium, qui se réduit en chlore (Cl_2); ce composé est un oxydant efficace, qui dégrade les impuretés résiduelles et notamment les restes de lignine. Le blanchiment rapide effectué ici produira un papier faiblement coloré gris à brun.

(4) Cette seconde opération de rinçage permet d'éliminer l'excès d'eau de Javel ainsi que les dernières impuretés solubles.

(5) Le broyage de la suspension permet d'obtenir une pulpe à papier relativement fine. Cette pâte à papier contient beaucoup d'eau, qui est époncée dans les langes et finalement éliminée avec le séchage au fer à repasser. Le papier préparé est de qualité artisanale; il contient encore des impuretés et le procédé de couchage produit un matériau relativement fibreux dont l'apparence est proche de celle d'un papier filtre.



La naissance du papier remonte probablement au II^e siècle de notre ère; elle est l'oeuvre des chinois (qui utilisèrent d'ailleurs les premiers la technique d'imprimerie, au VII^e siècle, bien avant Gutenberg) et il fallut attendre la fin du XVIII^e pour voir apparaître les premières machines mécaniques.

Le papier est généralement fabriqué à partir de copeaux de bois, bien que la quantité de vieux papier incorporée dans la fabrication soit, en Europe, de plus en plus importante pour des motifs environnementaux. La paille, qui contient moins de 40% de cellulose, contre environ 50% pour le bois, convient à la fabrication artisanale de papier; des chiffons de coton peuvent également être utilisés.

Bien que la quantité d'énergie nécessaire à la production du papier soit relativement faible (inférieure à celle utilisée pour la production de quantités équivalentes d'aluminium, d'acier, de polystyrène, ou de verre), sa fabrication industrielle requiert des quantités considérables d'eau (10-30l/kg de papier).

La lignine, présente en grande proportion dans le bois, n'est pas éliminée de la cellulose lors de la production de carton (coloration brune); cependant, les traces de lignine dans les papiers font jaunir ceux-ci et les rendent friables (cancer des livres anciens, qui atteint jusqu'à 30% des ouvrages de certaines bibliothèques).

Les usines modernes peuvent produire jusqu'à 600 tonnes de papier par jour, avec des machines faisant défiler la pâte à papier couchée à près de 100km/h.

2.2 TRANSFORMATIONS LACTEES

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Utiliser du lait pour la préparation de colle et de peintures. Déterminer le calcium présent dans le lait.

MATERIEL DE TRAVAIL

2 béchers 250ml, éprouvettes, 1 erlenmeyer 100ml, 1 cylindre gradué 50ml, 1 pipette graduée 1ml, 1 entonnoir, papiers filtre plissés, 1 baguette de verre, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen, 1 mortier avec pilon, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

REACTIFS

Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sulfate de fer ferrique ammoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), iodure de potassium (KI), ferrocyanure de potassium ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), charbon actif (C), chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solide et 0.1M, hydroxyde de sodium (NaOH), éthylènediaminetétraacétate de sodium (Na_2EDTA , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.02M, hydroxy-naphтол bleu ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$), lait entier, vinaigre, poudre à lever.

MANIPULATIONS

PREPARATION DE COLLE

(1) Dans un bécher, introduire 125ml de lait et 25ml de vinaigre. Chauffer modérément sur bec Bunsen, sans ébullition, en agitant jusqu'à ce que la totalité du lait soit floconneuse (environ 5 minutes).

(2) Filtrer la solution sur papier filtre. Eliminer le filtrat et presser le filtre pour évacuer l'excès de solution encore présente dans la caséine coagulée.

Récupérer cette masse en 2 fractions (2 béchers) et mettre de côté l'une des fractions (préparation des peintures; voir plus loin).

Ajouter 10ml d'eau à la seconde fraction. En agitant, ajouter une petite portion de poudre à lever; observer l'élévation du volume, ainsi que la formation de bulles et d'une crème onctueuse; continuer d'ajouter de la poudre à lever jusqu'à disparition des bulles et stabilisation du volume.

Les propriétés adhésives de cette colle peuvent être testées sur du papier et d'autres matériaux.

Le lait et ses dérivés sont des éléments vitaux, à haute valeur nutritive. Le lait contient l'ensemble des vitamines nécessaires au développement de l'être humain, assurant notamment les besoins quotidiens en vitamines A (vue, croissance osseuse), B₂ (processus énergétiques), B₁₂ (formation des globules rouges) et acide pantothénique (production des protéines). Le lait contient de nombreux sels minéraux, dont le potassium (1.5g/l de lait entier), le calcium (1.2g/l), les phosphates (1g de phosphore/l), les chlorures (1g/l) et le sodium (0.5g/l). Les protéines (33g/l; protides), graisses (37g/l; lipides) et sucres (48g/l; glucides) sont les constituants majeurs du lait entier.

PREPARATION DE PEINTURES

(1) Choisir 2 à 3 teintes parmi les 8 pigments décrits dans la table ci-après.

Pour la préparation, suivre la procédure décrite dans la table et agiter vigoureusement avec une baguette de verre avant de laisser décanter la mixture résultante.

Si aucun précipité ne se forme, ajouter encore un peu de chacun des réactifs.

EXPLICATIONS

(1) La caséine est la protéine la plus abondante du lait. Lorsque le lait est chauffé en milieu acide (acide acétique du vinaigre), les protéines coagulent et forment une masse insoluble.

(2) La masse de caséine coagulée est récupérée par filtration, puis l'acide acétique résiduel est neutralisé par le bicarbonate de sodium présent dans la poudre à lever (NaHCO₃). Lorsque le milieu est encore acide, le bicarbonate de sodium est transformé en acide carbonique (H₂CO₃), qui se dissocie en eau et dioxyde de carbone gazeux, lequel s'échappe de la suspension en formant des bulles; la neutralisation de l'acide acétique produit de l'acétate de sodium (CH₃COONa), qui reste incorporé à la suspension de caséine.

pigment	réactif 1 (R1)	réactif 2 (R2)	procédure de préparation et produit de réaction
1 blanc	chlorure de calcium	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : carbonate de calcium CaCO ₃)
2 lavande	chlorure de cobalt	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : carbonate de cobalt CoCO ₃)
3 vert (difficile à obtenir)	chlorure de cobalt	ferrocyanure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : ferrocyanure de cobalt Co ₂ Fe(CN) ₆)
4 bleu royal	chlorure de cobalt	silicate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2ml de R2 (pigment préparé : silicate de cobalt CoSi ₃ O ₇)
5 jaune	nitrate de plomb	iodure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : iodure de plomb PbI ₂)
6 bleu de Prusse	sulfate de fer ferrique ammoniacal	ferrocyanure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : composé mixte Fe ^{II} +Fe ^{III} KFe ₂ (CN) ₆)
7 brun	sulfate de fer ferrique ammoniacal	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : hydroxyde de fer Fe(OH) ₃)
8 noir	-	-	aucune préparation préalable (pigment : charbon actif C)

(2) Eviter ce point si une portion de caséine préparée précédemment a été conservée, sinon, procéder comme suit.

Sur bec Bunsen, chauffer 200ml de lait dans un bécher et ajouter 10ml de vinaigre; agiter jusqu'à transformation du lait en une suspension floconneuse. Contrôler la limpidité de la solution surnageante; si tel n'est pas le cas, ajouter du vinaigre et agiter. Filtrer et récupérer le filtre; le presser pour évacuer l'excès de solution.

(3) Introduire dans un mortier 1/4 à 1/2 spatule de caséine (si elle est sèche, ajouter 1ml d'eau); broyer le plus finement possible en pâte homogène.

Prélever à la pipette le précipité de pigment (pour certaines préparations, il est possible d'éliminer le surnageant limpide); introduire cette suspension dans le mortier; poursuivre le broyage. Si la peinture est trop solide, ajouter un peu d'eau; dans le cas contraire, ajouter de la caséine. Procéder de même avec les autres pigments.

Pour la peinture noire, broyer de la caséine et du charbon actif en présence d'eau.

(2) Comme lors de la préparation de colle, la caséine du lait est coagulée en milieu acide et à chaud. Cette masse de protéine précipitée se sépare de la solution par sédimentation. La caséine, isolée par filtration, possède des propriétés élastiques et sera utilisée comme liant pour les pigments préparés précédemment. La caséine préparée ici ne contient pas un excès d'acide acétique, contrairement à la caséine préparée lors de la manipulation précédente.

(3) Le broyage intime permet la préparation d'une suspension du pigment solide dans la caséine; formellement, il serait nécessaire de filtrer et laver chaque solution de pigment, afin de récupérer ce dernier sous forme pure; cette opération est cependant longue pour certains pigments, qui bouchent facilement le filtre. Les peintures ainsi préparées peuvent être utilisées sur différents matériaux.

Le procédé décrit précédemment est encore utilisé commercialement pour la préparation de gouaches pour artistes. Les pigments sont des composés minéraux, qui ne peuvent pas être aisément étalés tant qu'ils ne sont pas mélangés à un liant. La caséine, dont le rendement d'extraction à partir du lait atteint 3%, est également utilisée dans la préparation de papiers de haute qualité, de boutons et dans certains produits d'imperméabilisation.

DETERMINATION DU CALCIUM DANS LE LAIT

(1) Dans un erlenmeyer, ajouter dans l'ordre 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu; la solution se colore en bleu.

Agiter pour homogénéiser et vérifier que le pH de la solution soit proche de 13 (ajouter éventuellement encore un peu d'hydroxyde de sodium).

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution de chlorure de calcium à ajouter pour que la solution passe au violet (prendre patience, le volume à ajouter est élevé).

(2) Procéder de même, mais en ajoutant au départ 1ml de lait à une solution contenant 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu (nettoyer correctement l'erlenmeyer afin d'éviter les contaminations provoquées par la manipulation précédente).

Lors de cette manipulation, le volume de solution de chlorure de calcium à ajouter est inférieur au point (1).

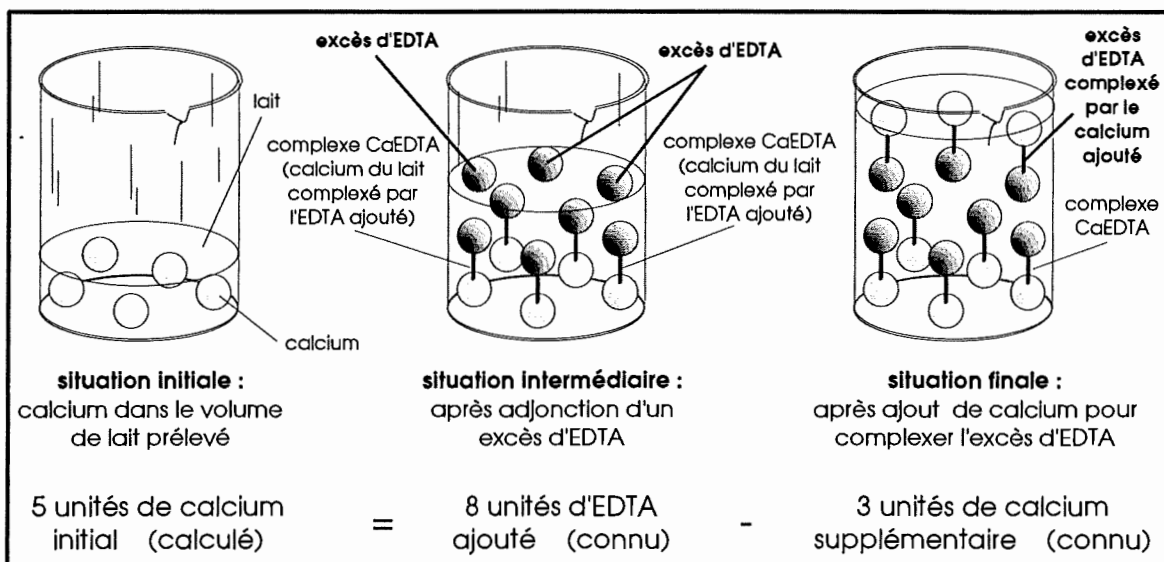
(1) En milieu très basique, le Na_2EDTA complexe fortement le calcium ajouté. Lorsque le Na_2EDTA a été totalement consommé, l'excès de calcium ajouté est alors complexé par l'hydroxynaphtol bleu, ce qui colore la solution en violet. Le nombre total de gouttes de solution de calcium ajouté est directement proportionnel à la quantité de Na_2EDTA initialement présent dans la solution.

(2) La réaction est identique à précédemment (complexation du calcium par le Na_2EDTA); cependant, dans ce cas, le lait contient déjà du calcium et il est nécessaire d'ajouter moins de calcium pour consommer le Na_2EDTA résiduel. Le nombre total de gouttes de solution de calcium ajouté est directement proportionnel à la quantité de ce Na_2EDTA résiduel. La quantité de calcium présente dans le lait est donc proportionnelle à la différence entre le volume de calcium ajouté au point (1) et le volume de calcium ajouté au point (2), comme l'indique la figure de la page suivante.

La détermination précise de la quantité de calcium présente dans le lait est obtenue selon le raisonnement de la figure de la page suivante.

Le Na_2EDTA complexe de nombreux cations; plusieurs procédures ont été développées pour permettre la détermination sélective et quantitative d'un cation par le Na_2EDTA , même en présence d'autres cations complexables par celui-ci.

Dans cette expérience, il est nécessaire d'ajouter un excès de Na_2EDTA à la solution de lait, afin de complexer totalement le calcium et le magnésium présents; de la sorte, lorsque la solution est rendue basique, le calcium et le magnésium ne précipitent pas avec les phosphates et les protéines, présents en grandes concentrations dans le lait, ce qui rendrait, le cas échéant, leur détermination impossible.



Il est nécessaire de basifier fortement la solution (pH supérieur à 12), afin de relâcher le magnésium du complexe avec le Na_2EDTA , dans le but de ne déterminer que le calcium. Si le pH de la solution est proche de 10, calcium et magnésium restent entièrement complexés au Na_2EDTA et la titration (l'ajout de la solution de calcium) permet de déterminer l'excès de Na_2EDTA , c'est-à-dire, par soustraction, la quantité de calcium et de magnésium présents dans le lait.

La procédure complète de détermination du calcium et du magnésium est décrite dans les expériences optionnelles.

Le besoin des adultes en calcium est d'environ 0.5g/jour, aisément couvert par les produits laitiers; l'ossature d'un nouveau né contient environ 15g de calcium et cette quantité s'élève à environ 1kg chez l'adulte (et approximativement 100g/l de sérum sanguin).

2.3 COLLOIDES ET EMULSIONS

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer un réchaud à carburant semi-solide, sur le principe de la coagulation. Préparer une crème de nettoyage corporel, sur le principe de la formation d'émulsion.

MATERIEL DE TRAVAIL

4 béchers, 1 baguette de verre, 1 bec Bunsen, 1 thermomètre, 1 cylindre gradué.

REACTIFS

Acétate de calcium ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fluorescéine ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), paraffine, acide stéarique ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), huile minérale, tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), parfum.

MANIPULATIONS

CARBURANT SEMI-SOLIDE

(1) Dans un petit bécher, chauffer environ 5ml d'eau sur bec Bunsen; ajouter de l'acétate de calcium jusqu'à saturation (l'acétate de calcium ajouté en excès ne doit plus se dissoudre).

Ajouter une très petite pointe de spatule de fluorescéine.

(2) Tout en agitant constamment le bécher (ne pas utiliser de baguette de verre, mais imprimer plutôt un mouvement de rotation au bécher), ajouter de manière régulière 30ml d'éthanol à la solution précédente et noter le changement de consistance de la mixture résultante.

Finalement, enflammer la surface du composé obtenu.

Une seconde méthode pour la préparation de "chaleur en boîte" est donnée dans les expériences optionnelles.

CREME DE NETTOYAGE CORPOREL

(1) Dans un bécher, faire chauffer de l'eau à 70°C sur bec Bunsen; y introduire un bécher plus petit contenant 4 spatules de paraffine.

Lorsque cette dernière est fondue, ajouter 1/2 spatule d'acide stéarique et 20ml d'huile minérale, puis laisser chauffer à 70°C (contrôler assez précisément la température).

(2) Faire chauffer 15ml d'eau à 60°C dans un autre bécher (contrôler assez précisément la température) et y ajouter 1/2 spatule de tétraborate de sodium; agiter jusqu'à dissolution complète, puis ajouter quelques pipettes de parfum.

Tout en agitant régulièrement, ajouter lentement cette solution au mélange précédent, puis laisser refroidir.

EXPLICATIONS

(1) L'acétate de calcium est relativement soluble dans l'eau (environ 30g dans 100ml; sa solubilité est d'ailleurs légèrement plus élevée à froid qu'à chaud); la fluorescéine est un composé organique soluble dans l'eau. Aucune réaction n'a lieu entre les 2 composés.

(2) L'adjonction d'éthanol à l'acétate de calcium provoque la formation d'un gel, c'est-à-dire d'une solution colloïdale. L'acétate de calcium est faiblement soluble dans l'éthanol et a tendance à précipiter; cependant, l'éthanol se disperse dans le solide en formation. Le gel formé est donc une émulsion semi-solide et est utilisable comme carburant; sa flamme est peu colorée, mais sa chaleur est intense. La fluorescéine n'est ajoutée ici que comme colorant; elle n'est pas nécessaire à la préparation du carburant semi-solide.

(1) La paraffine est un mélange d'hydrocarbures solides, dont la substance la plus abondante est le pentacosane ($C_{25}H_{52}$; point de fusion : 54°C); l'huile minérale contient un grand nombre d'hydrocarbures liquides de plus faibles poids moléculaires. Le bain marie permet de faire fondre la paraffine et d'y dissoudre l'huile minérale et l'acide stéarique, agent émulsifiant.

(2) La mixture ainsi préparée ne fait intervenir aucune réaction chimique; en fait, le mélange de la solution organique (paraffine, huile minérale, acide stéarique) et de la solution aqueuse (tétraborate de sodium) provoque la formation d'une émulsion, c'est-à-dire d'une dispersion de micro-gouttelettes d'huile et de cire dans l'eau. Cette dispersion est possible grâce au rôle émulsifiant de l'acide stéarique.

La mixture ainsi préparée est le prototype de la crème de nettoyage corporel. Le tétraborate de sodium a un effet nettoyant sur les impuretés présentes sur la peau et solubles dans l'eau, tandis que les micro-gouttelettes d'huile et de cire éliminent les impuretés solubles dans les liquides hydrophobes. La lécithine, présente dans le jaune d'oeuf, contient également de l'acide stéarique, qui agit comme émulsifiant lors de la préparation de mayonnaise (émulsion de micro-gouttelettes d'huile dans le vinaigre). La bile est également un agent émulsifiant particulièrement puissant, qui permet la dispersion des graisses dans le duodénum.

2.4 AMIDON, SUCRES, ENZYMES, VITAMINE C ET ALIMENTS

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Identifier la présence d'amidon et de sucre dans certains aliments. Mettre en évidence le rôle des enzymes contenues dans les fruits et légumes ainsi que dans la salive.

MATERIEL DE TRAVAIL

Eprouvettes, 3 béchers 250ml, 1 couteau, 1 cylindre gradué 10ml, glace, 1 bec Bunsen, pipettes Pasteur, 1 baguette de verre, 1 thermomètre.

REACTIFS

Solution de Benedict, tampon pH6.5, peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 6%, pomme de terre, salade verte, sirop de fruits, banane verte, banane mûre, maizena, glucose ($C_6H_{12}O_6$), teinture d'iode, jus d'orange, jus de carotte, tablette de vitamine C effervescente, salive.

MANIPULATIONS

AMIDON ET SUCRES

(1) Introduire dans une éprouvette un cube de pomme de terre (environ 1cm^3) finement émincé et ajouter 5-10ml d'eau.

Dans une seconde éprouvette, procéder de même avec un fragment de feuille de salade hâchée.

Introduire dans une troisième éprouvette 1 spatule de maizena et 5-10ml d'eau.

Ajouter 1-2 gouttes de teinture d'iode dans chaque éprouvette; agiter et laisser reposer quelques minutes, avant d'observer les colorations de ces solutions.

EXPLICATIONS

(1) La maizena est constituée d'amidon de maïs; l'amidon est un polysaccharide, c'est-à-dire une macromolécule (polymère) composée de sucres individuels (200-300 molécules de glucoses par molécule d'amidon). Lorsque l'iode, I_2 , s'insère dans la structure hélicoïdale de l'amidon, un complexe violet se forme. La pomme de terre contient de grandes quantités d'amidon et la solution se colore en violet, mais moins intensément. La faible quantité d'amidon contenue dans la feuille de salade ne permet pas de colorer la solution.

(2) Diluer 10 gouttes de teinture d'iode dans 10ml d'eau.

Couper 1 tranche de banane très mûre et 1 tranche de banane très verte. Sur chacune d'elles, ajouter quelques gouttes de solution diluée d'iode; attendre quelques minutes et observer la coloration.

(3) Dans une éprouvette, introduire 1ml de sirop de fruits et 1ml d'eau; ajouter 10ml de solution de Benedict et agiter pour homogénéiser.

Chauffer modérément durant 5-10 minutes sur bec Bunsen et observer la coloration résultante. La coloration produite n'est pas systématiquement typique si la solution est chauffée trop fortement.

Cette mixture représente la solution témoin.

(4) Couper une lamelle de banane très verte et une lamelle de banane mûre; introduire ces 2 lamelles dans 2 éprouvettes, les broyer avec une baguette de verre.

Ajouter 10ml de solution de Benedict et agiter pour homogénéiser.

Chauffer modérément durant 5-10 minutes sur bec Bunsen et observer la coloration résultante.

(2) La banane très mûre ne contient pas d'amidon, comme l'indique l'absence de coloration bleue, contrairement à la banane très verte, riche en amidon. En effet, il y a, lorsque la banane mûrit, transformation de l'amidon en une substance ne réagissant pas avec l'iode, comme le révèlent également les manipulations du point (4).

(3) La solution de Benedict contient du citrate de sodium, du carbonate de sodium et du sulfate de cuivre. Le glucose présent dans le sirop est un sucre réducteur, qui est oxydé par la solution de Benedict, tandis que le Cu^{+2} (présent dans la solution de Benedict) est réduit en oxyde de cuivre Cu_2O insoluble. En fonction de la coloration obtenue, il est possible d'estimer semi-quantitativement la concentration de glucose dans la solution résultante : bleu = 0%, vert = moins de 0.5%, jaune = 1%, orange-rouge = plus de 2% de glucose.

(4) La réaction est identique à la précédente. La banane verte ne contient pas de glucose, ou très peu et provoque par conséquent une coloration bleue à verte de la solution de Benedict, tandis que la banane mûre contient une grande quantité de glucose; la coloration résultante de la solution de Benedict varie du jaune au rouge selon le degré de maturité de la banane. En effet, l'humidité de l'air permet la lente hydrolyse de l'amidon présent dans une banane; cette dégradation de l'amidon conduit à la production de dextrans (petits fragments de polysaccharides), puis finalement de glucose (unité élémentaire de sucre; monomère).

L'amidon se loge généralement dans les racines des plantes, où il sert de stockeur d'énergie à long terme. A l'inverse, la cellulose (polysaccharide composé de plusieurs milliers d'unités glucose), dont le rôle est de maintenir la superstructure de la plante, est décelée en plus grande quantité dans les feuilles des plantes par rapport aux racines.

Les quantités relatives d'amidon et de cellulose dépendent du type de plante, de la période de l'année et des événements photosynthétiques récents. Les fruits ont une tendance naturelle à se dégrader, par hydrolyse de leur amidon, en sucres élémentaires.

ROLE DES ENZYMES

(1) Dans un bécher, introduire 1 spatule de maizena et ajouter 100ml d'eau; agiter pour dissoudre, puis transvaser 10ml de cette solution dans une éprouvette.

Ajouter 3ml de solution tampon pH6.5, puis 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter et observer la coloration de la solution résultante.

(2) Dans une seconde éprouvette, introduire 10ml de la solution de maizena, 3ml de solution tampon pH6.5, 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter : la solution doit avoir la même couleur qu'au point précédent.

Ajouter environ 1ml de salive. Agiter et observer la variation de coloration de la solution (le processus s'étend sur près d'une demi-heure).

(3) Dans une troisième éprouvette, introduire une spatule de glucose, 3ml de solution tampon pH6.5, puis 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter et observer la coloration de la solution.

(4) Dans une nouvelle éprouvette, introduire un cube de pomme de terre (environ 1cm³) hâché en petits dés de 1mm de côté, puis couvrir avec de la solution de peroxyde d'hydrogène.

Observer la formation de mousse dans la mixture; noter chaque minute la hauteur atteinte par la mousse, puis la hauteur maximale.

Répéter l'opération dans une autre éprouvette en refroidissant la solution dans un bécher rempli de glace.

Répéter finalement l'opération, en chauffant la solution dans un bain marie à 50-60°C.

(1) Comme nous l'avons observé précédemment, l'iode est complexé par l'amidon du maïs et provoque une coloration violette de la solution.

(2) La salive contient des enzymes, dont le rôle est de prédégrader certains aliments. Les polysaccharides, tel l'amidon, sont hydrolysés par ces enzymes en unités de petites dimensions avant d'être transférés dans l'estomac, où la digestion se déroule (dégradation complète des aliments en sucres, dioxyde de carbone et énergie). La solution, initialement violette, se décolore sous l'action des enzymes de la salive, indiquant que l'amidon est progressivement dégradé en plus petites entités (dextrine, puis glucose). L'activité optimale de ces enzymes est observée à un pH proche de 6.5.

(3) Le glucose représente l'unité élémentaire (monomère) de construction de l'amidon (polymère); l'iode ne forme pas de complexe en présence de glucose et la solution ne se colore par conséquent pas. Le glucose représente l'état ultime de la dégradation de l'amidon par les enzymes.

(4) La catalase est une enzyme présente dans la pomme de terre, qui permet la décomposition du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée, H₂O₂) en eau et oxygène. La mousse produite lors de ce processus est une émulsion d'oxygène gazeux dans une solution d'amidon. Comme l'indiquent les résultats à froid et à chaud, l'activité de cette enzyme n'est élevée qu'à température ambiante (une série de tests effectués systématiquement entre 20°C et 50°C montrerait que l'activité de la catalase est maximale à 37°C).

Les enzymes sont des protéines formées par l'assemblage de nombreux acides aminés (monomères), qui interviennent dans la quasi totalité des transformations chimiques des cellules végétales et animales. Chaque enzyme a une structure et un rôle spécifique.

Les enzymes sont des catalyseurs. D'une part les réactions à l'échelle cellulaire ont lieu rapidement en présence d'enzyme, pour autant que les conditions optimales soient réunies pour conférer une activité maximale au catalyseur (pH, température, concentrations d'ions dans la cellule). D'autre part, l'enzyme intervient dans la réaction, mais se retrouve non transformée à l'issue de celle-ci.

Une molécule de catalase, par exemple, est capable d'oxyder jusqu'à 5 millions de molécules de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) en 1 minute. Plus de 2000 enzymes différentes ont actuellement été localisées et caractérisées.

VITAMINE C ET EFFET PROTECTEUR

(1) Dans une grande éprouvette, introduire 1/8 à 1/4 de tablette de vitamine C et 10ml d'eau; agiter pour dissoudre la tablette et attendre la fin de l'effervescence.

Dans une autre grande éprouvette, introduire 10ml d'eau; agiter vigoureusement pour saturer l'eau en oxygène.

Préparer une troisième grande éprouvette, vide.

Couper une tranche de banane en 3 fractions et placer rapidement celles-ci dans les 3 éprouvettes préparées ci-dessus; les broyer avec une baguette de verre.

Agiter fortement de temps en temps les 2 premières éprouvettes (pour saturer les solutions en oxygène) et comparer après plusieurs heures la différence de couleur des 3 pulpes de banane.

(2) Introduire 1/2 tablette de vitamine C dans un bécher et ajouter 125ml d'eau; agiter jusqu'à disparition de l'effervescence.

Transvaser 10 gouttes de cette solution dans une éprouvette. Ajouter 5ml d'eau et 1 pointe de spatule de maizena, puis agiter pour homogénéiser.

Dans une éprouvette, diluer 10 gouttes de teinture d'iode dans 10ml d'eau; en agitant, compter le nombre de gouttes de cette solution diluée d'iode à ajouter à la solution de vitamine C jusqu'à persistance d'une coloration violette.

(1) La vitamine C (acide ascorbique) est présente dans de nombreux fruits, notamment dans les agrumes (citron, orange, mandarine, pamplemousse); elle agit comme agent anti-oxydant. La banane ne contient pas de vitamine C; par conséquent, une tranche exposée à l'oxygène dissous dans l'eau s'oxyde lentement et présente des zones de brunissement marquées; le phénomène est normalement encore plus marqué lorsque la tranche de banane est exposée à l'air libre. En revanche, lorsque la tranche est conservée dans une solution de vitamine C, elle ne subit pas de dégradation, jusqu'à ce que la totalité de la vitamine soit oxydée par l'oxygène, ce qui peut prendre plusieurs jours.

(2) La vitamine C et la solution d'iode participent à une réaction d'oxydation-réduction, dans laquelle l'acide ascorbique est oxydé et l'iode I_2 est réduit en iodure I^- . Tant que la vitamine C est présente en solution, l'iode ajouté se transforme en iodure, mais lorsque la totalité de l'acide ascorbique a été consommée, l'ajout d'un excès d'iode colore la solution en violet, par formation du complexe iode-amidon; l'amidon présent dans la maizena est donc utilisé ici comme indicateur de fin de titration de l'acide ascorbique par l'iode. Le volume total de solution d'iode ajoutée jusqu'au changement

(3) Introduire dans une éprouvette 30 gouttes de Jus d'orange, 5ml d'eau et 1 pointe de spatule de maizena; agiter pour homogénéiser.

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution diluée d'iode à ajouter pour colorer la solution en violet.

Répéter l'opération complète, en remplaçant le Jus d'orange par 30 gouttes de Jus de carotte.

de coloration représente la quantité d'iode nécessaire pour oxyder approximativement 0.3mg d'acide ascorbique. 125mg d'acide ascorbique (le contenu de 1/2 tablette) ont été dissous dans 125ml d'eau (1mg/ml); 10 gouttes de cette solution, représentant approximativement 0.3ml, ont été prélevées; dans ce volume, il y a par conséquent environ 0.3mg d'acide ascorbique qui peut réagir avec la solution d'iode ajoutée.

(3) La réaction d'oxydation-réduction entre la vitamine C des Jus d'orange et de carotte et la solution d'iode permet l'oxydation de l'acide ascorbique et la réduction de l'iode, jusqu'à consommation totale de l'acide ascorbique. L'excès d'iode ajouté forme le complexe violet avec l'amidon de la maizena, indiquant la fin de la titration. Il est possible d'estimer la quantité de vitamine C contenue dans 1l de Jus d'orange ou de carotte par comparaison avec la détermination de la vitamine C dans la tablette.

Les cellules végétales, lorsqu'elles sont exposées à l'oxygène de l'air, sont généralement rapidement oxydées (phénomène de brunissement de la chair du fruit), sous l'action d'enzymes (oxydases). Lorsque le fruit contient de la vitamine C, celle-ci est préférentiellement oxydée, l'acide ascorbique étant un composé réducteur. Ainsi, le fruit ne se dégrade pas aussi rapidement; dans ce cas, la vitamine C est désactivée et n'a plus d'utilité pour le régime alimentaire de l'homme.

Dans le corps humain, la vitamine C agit comme agent anti-oxydant des autres vitamines et stimule les défenses de l'organismes : auparavant, les marins au long cours étaient souvent atteints de scorbut (avitaminose C provoquant des hémorragies et dommages aux articulations et responsable de la mort de milliers de marins), avant que le capitaine Cook, à la fin du XVIIIe siècle, recommande l'absorption régulière d'oranges ou de citrons. Le chimiste Linus Pauling, double prix Nobel, a consacré une partie de sa carrière à préconiser l'absorption de vitamine C.

3. ENQUETE POLICIERE; EXAMEN MEDICAL

3.1 LABORATOIRE DE POLICE SCIENTIFIQUE

TEMPS REQUIS

Environ 75 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Récolter des indices afin de déterminer si un individu, qui a disparu de son domicile, est la victime ou non d'une affaire de meurtre non encore élucidée.

Les procédures permettant d'identifier certains indices sont décrites ci-après; ces procédures relativement simples à mettre en oeuvre sont parfois encore utilisées par les services de police, bien qu'ils détiennent des moyens beaucoup plus sophistiqués et précis pour établir un faisceau de présomptions ou de preuves.

MATERIEL DE TRAVAIL

2 béchers 250ml, 2 éprouvettes, 1 vaporisateur, pipettes Pasteur, gants à usage unique, 1 pinceau, feuilles de papier filtre, tissu de gaze, 1 fer à repasser, 1 sèche-cheveux, 1 rouleau de papier indicateur de pH, 2 cuves de développement photographique, 1 bec Bunsen, pièces à conviction.

REACTIFS

Iode (I_2), benzoflavone ($C_{19}H_{12}O_2$) 0.06%, leuco-malachite vert ($C_{23}H_{26}N_2$) 0.1%, peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 6%, méthanol (CH_3OH), rhodizonate de sodium ($C_6O_6Na_2$), acide acétique (CH_3COOH) 15%, luminol ($C_8H_{17}N_3O_2$) 0.1% (cette solution contient H_2O_2), solution de Griess, hydroxyde de sodium ($NaOH$).

SCENARIO

Un corps, profondément mutilé, a été retrouvé dans le lac, près de la baie de Vidy. D'autre part, un individu, Mr. Duschmoel, a disparu de son domicile depuis quelque temps.

Alertés par des voisins, des inspecteurs récoltent des indices dans son appartement. Ceux-ci devraient permettre de déterminer si le corps retrouvé est effectivement celui de Duschmoel et, le cas échéant, d'identifier éventuellement son agresseur, ou si, au contraire, aucune relation ne peut être trouvée entre les deux cas.

La liste et la description des pièces rapportées au laboratoire par les inspecteurs sont données ci-dessous :









- Une lettre, tapée à la machine, retrouvée froissée à côté de la machine, sur le bureau de Duschmoel. La lettre n'est pas achevée, mais comporte les indices révélateurs d'une dénonciation. Le nom du destinataire de cette lettre n'apparaît pas. D'autre part, l'examen visuel des caractères de la lettre indique que celle-ci a effectivement été tapée sur la machine à écrire de Duschmoel.

- Un petit lambeau de survêtement, retrouvé accroché à un coin saillant de meuble. Le tissu ne comporte aucune tache suspecte, mais son origine et sa composition sont inconnues.
- Un second tissu, déchiré lui-aussi, mais de plus grande dimension, est retrouvé dans la poubelle de Duschmoel. Ce tissu, en coton, est en mauvais état et comporte de nombreuses taches suspectes; certaines taches s'apparentent à du chocolat ou éventuellement du sang, tandis que d'autres taches ressemblent à du cambouis, ou éventuellement des résidus de poudre. Pour faciliter les analyses au laboratoire, le tissu a été découpé par les inspecteurs en 2 pièces, comportant chacune une tache distincte.

Dans l'inventaire des vêtements que Duschmoel possède, les inspecteurs notent la présence exclusive de viscose et de rayon, de coton, de polyester; après vérification auprès du médecin-traitant de Duschmoel, il s'avère que ce dernier souffre d'allergie aux vêtements de laine, de soie, ou de nylon.

Finalement, les inspecteurs ont, à l'issue d'une longue recherche, isolé les empreintes digitales de Duschmoel ainsi que de 3 individus fichés par la police pour de petits brigandages.

Les 3 malfrats ont chacun eu des contacts plus ou moins houleux avec Duschmoel; les photos et les empreintes de ces 4 individus peu recommandables sont reproduites ci-dessous :

			
07342.22451-b	99857.44122-x	18634.34621-f	51003.40455-r
			
DUSCHMOEL Raymond	SCHNELLZUG Lucien	MANVUSSA Gérard	DELAPENDERIE Edouard-Adalbert
07342.22451-b	99857.44122-x	18634.34621-f	51003.40455-r

Etant donné la lettre de menace inachevée, ainsi que le désordre apparent au domicile de Duschmoel qui fait penser à une lutte les inspecteurs penchent pour la thèse du meurtre de Duschmoel, puis de la dissimulation du corps dans le lac par son agresseur, qui est probablement le destinataire de la lettre.

Le rôle des enquêteurs consiste dans un premier temps à étayer cette thèse, en recherchant des indices parmi les pièces retrouvées dans l'appartement de Duschmoel, puis, le cas échéant, à confondre éventuellement le meurtrier.

MANIPULATIONS

EXPLICATIONS

IDENTIFICATION DE FIBRES SYNTHÉTIQUES

PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer un petit échantillon de tissu à identifier (1cm², découpé en petits carrés) dans une éprouvette; recouvrir le tissu d'hydroxyde de sodium solide.

Humidifier un bout de papier indicateur de pH avec 1-2 gouttes d'eau, puis chauffer fortement l'éprouvette sur bec Bunsen (faire attention aux éventuelles projections), tout en maintenant le papier indicateur juste au-dessus de l'éprouvette pour éviter qu'il ne soit atteint de projections d'hydroxyde de sodium.

Observer la coloration du papier pH.

Répéter l'opération complète, mais en absence de tissu (échantillon témoin).

A haute température, les fibres synthétiques et naturelles contenant de l'azote (nylon, acryl, laine, soie) se décomposent en milieu basique pour former de l'ammoniac gazeux, qui colore le papier pH en vert ou bleu (coloration basique). Les fibres synthétiques et naturelles ne contenant pas d'azote ne modifient pas la couleur du papier pH. Il en est de même pour l'échantillon témoin, qui ne contient que de l'hydroxyde de sodium, non volatil.

L'identification des fibres doit généralement être effectuée avec retenue. En effet, les vêtements modernes sont couramment composés de mélanges de fibres synthétiques et naturelles et il est souvent difficile de poser un diagnostic sans équivoque sur leur origine.

Les fibres naturelles telles que la soie ou la laine sont constituées de protéines. Elles contiennent par conséquent de l'azote, sous forme d'acides aminés.

Plusieurs fibres synthétiques ne contiennent pas d'azote (chlorofibres, polyesters, polyoléfines), mais peuvent contenir du chlore (chlorofibres), tandis que d'autres fibres synthétiques contiennent de l'azote, avec (fibres modacryliques) ou sans chlore (nylons, fibres acryliques, polyuréthanes).

Le coton, ainsi que la viscose ou le rayon, sont constitués de polysaccharides, c'est-à-dire de longues chaînes de sucres, ne contenant pas d'azote; il n'est cependant pas rare que, pour améliorer ou modifier les caractéristiques de ces fibres, des polymères synthétiques pouvant contenir de l'azote ou du chlore soient ajoutés. Il est donc clair que les tests de présence d'azote et/ou de chlore ne peuvent être utilisés qu'avec précaution et de manière indicative.

Les observations microscopiques des fibres récoltées et notamment l'examen de leur section transversale, sont d'un grand secours aux investigateurs, puisqu'il est possible d'identifier une fibre à ses caractéristiques morphologiques. Les propriétés optiques, la résistance à la flamme, ainsi que la densité et la solubilité des fibres examinées sont également d'une grande aide.

De nombreuses méthodes instrumentales sophistiquées (entre autres la spectrométrie infra-rouge, la microscopie électronique, la chromatographie) permettent également de déterminer l'origine des pigments utilisés pour colorer les tissus.

IDENTIFICATION DE TRACES DE POUDRE SUR UN TISSU

(1) Découper, dans une large feuille de papier filtre, un carré de dimension identique à celle du tissu sur lequel des résidus de poudre sont suspectés.

Découper également un carré de même dimension dans un tissu de gaze.

Immerger brièvement le carré de papier filtre dans une cuve de développement photographique contenant la solution de Griess, puis sécher ce papier filtre avec un sèche-cheveux.

Immerger également le carré de gaze dans une cuve de développement photographique contenant la solution d'acide acétique à 15%; ne pas laisser sécher ce tissu.

(2) Sur le carré de papier filtre sec, déposer le tissu à évaluer, face à tester (c'est-à-dire face comportant les taches suspectes) contre le papier filtre; recouvrir le tout avec le carré de gaze encore humide.

Avec un fer à repasser (réglé sur la position synthétique ou laine), repasser ce sandwich en le pressant fortement jusqu'à ce que le carré de gaze soit totalement sec.

Ouvrir le sandwich et observer attentivement le carré de papier filtre.

(3) Dissoudre, par petites fractions, du rhodizonate de sodium dans 100ml d'eau, jusqu'à saturation (la solution doit avoir la couleur du thé), puis introduire cette solution dans un vaporisateur.

SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Vaporiser la solution de rhodizonate de sodium sur le carré de tissu testé au point précédent. Observer attentivement la coloration du tissu.

(1) Cette étape consiste en la préparation du matériel de test pour la présence de nitrites sur le tissu incriminé. Usuellement, les laboratoires de police scientifique emploient un papier photographique spécial, déjà développé (papier Stockys), en lieu et place du papier filtre, afin d'obtenir des résultats plus probants; les résultats obtenus avec le papier filtre sont tout de même exploitables.

(2) Les nitrites, systématiquement présents dans les résidus de poudre à munition, produisent, sous l'action du réactif de Griess (α -naphтол et acide sulfanillique) en milieu acide acétique, des points colorés en orange; l'ensemble du carré de papier filtre est également coloré en orange, mais cette coloration n'est qu'un "bruit de fond", dans lequel il faut distinguer les petites taches plus intenses.

(3) La solution de rhodizonate de sodium réagit spécifiquement avec le plomb en milieu acide (tissu soumis précédemment à une solution d'acide acétique), pour former un composé bleu-violet. Ce test, s'il est positif, n'indique pas forcément la présence de poudre à munition sur le tissu incriminé; en effet, il est possible de déceler des traces de plomb sur les vêtements de certains professionnels soumis aux poussières de plomb (atelier de mécanique, électronique).

Ces deux méthodes permettent d'identifier la présence de poudre à munition sur un tissu suspect. En effet, si les deux tests sont positifs, c'est-à-dire lorsque des traces de plomb et de nitrites sont révélées, alors le tissu est très probablement contaminé par des résidus de tir. Les méthodes instrumentales modernes permettent de déterminer sans équivoque un grand nombre d'espèces présentes dans des résidus d'amorce et de poudre à munition (parmi

celles-ci, plomb, antimoine, barium, nitrites et nitrates, ces derniers proviennent de la nitro-cellulose et de la nitroglycérine présentes dans la munition).

La détection des nitrites est utilisée par les services de police scientifique afin de déterminer la distance de tir sur un tissu. En effet, selon la munition et l'arme utilisées, les résidus de tir se répartissent sur un tissu en fonction de la distance séparant l'arme de celui-ci. L'examen de la répartition spatiale des nitrites (c'est-à-dire des petites taches oranges) permet d'estimer la distance de tir et, par conséquent, de contribuer à élucider les suicides simulés.

MISE EN EVIDENCE DE SANG SUR UN TISSU

(1) Préparer dans une éprouvette un mélange contenant à parts égales (10 gouttes de chaque) la solution de leuco-malachite vert, la solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) et du méthanol.

Ajouter 1 goutte de ce mélange fraîchement préparé sur la tache incriminée et observer l'éventuelle coloration résultante.

(2) Dans l'obscurité, verser 1 goutte de solution de luminol sur la tache suspecte (ne pas verser la solution sur une tache déjà testée avec le réactif précédent). Observer l'éventuelle émission de lumière.

(1) En présence de peroxyde d'hydrogène, l'hémoglobine dans le sang agit en tant que catalyseur d'oxydation d'un indicateur (le peroxyde d'hydrogène se réduit en eau). L'indicateur utilisé est initialement incolore (forme leuco-malachite vert), tandis qu'il vire au vert (forme malachite vert) lorsque la tache contient du sang.

(2) En présence d'hémoglobine, le peroxyde d'hydrogène présent dans le réactif se réduit et oxyde le luminol en un composé qui produit une luminescence (émission de lumière) bleue.

Plusieurs indicateurs sont utilisés pour mettre rapidement en évidence la présence d'hémoglobine sur une tache suspecte; les plus courants sont le leuco-malachite vert, utilisé dans cette expérience, et le réactif de Kastle-Meyer. Ce dernier contient de la phénolphthaléine, de l'hydroxyde de sodium et de la poudre de zinc; on observe, en présence de peroxyde d'hydrogène, une coloration rose foncée lorsque la tache contient de l'hémoglobine. Quant au luminol, il émet de la lumière bleue par chimiluminescence : lorsque il est oxydé, il acquiert un excès d'énergie qu'il évacue sous forme de lumière (voir les expériences optionnelles de luminescence). Dans les trois tests, le peroxyde d'hydrogène n'oxyde l'indicateur initialement incolore qu'en présence d'hémoglobine, qui agit comme catalyseur de réaction.

Les premiers tests d'identification de sang remontent à 1875; une résine d'arbre (le guaiacum) était utilisée, en présence de peroxyde d'hydrogène, pour colorer l'échantillon en bleu lorsque de l'hémoglobine était présente. Sherlock Holmes rapporte, dans ses premières enquêtes (1881), un test très sensible d'identification. D'après les explications données dans le roman, l'hémoglobine est mise en évidence grâce à l'action d'un oxydant fort (peroxyde de sodium) en milieu acide (acide acétique) et d'un réactif se colorant en acajou (nitrosophénol). La benzidine a été largement utilisée dès le début de notre siècle (coloration bleue en présence d'hémoglobine), jusqu'à ce que ses propriétés cancérogènes soient établies.

Dans les cas difficiles, il est possible d'extraire la tache suspecte du tissu, puis de séparer ses constituants par chromatographie sur couche mince. A l'issue de la séparation, l'hémoglobine provoque un test positif, avec coloration bleue, en présence de peroxyde d'hydrogène et de tolidine en milieu acide.

Les tests de coloration pour l'hémoglobine ne sont utilisés par les services de police que comme tests d'orientation. Deux tests sont notamment disponibles (tests de Teichmann, de Takayama) pour l'identification microscopique de cristaux caractéristiques formés lors de la réaction entre l'hémoglobine et les réactifs. Une réaction anticorps-antigène très sensible permet également de vérifier si le sang mis en évidence est d'origine humaine ou animale.

DETERMINATION D'EMPREINTES DIGITALES

(1) En portant des gants pour éviter de la contaminer, prélever précautionneusement la feuille de papier suspecte.

SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer la feuille de papier avec le texte vers le haut, au-dessus d'un bécher contenant 1 petite pointe de spatule d'iode. Chauffer modérément ce bécher sur bec Bunsen. Lorsque les vapeurs d'iode apparaissent, couper le bec Bunsen et promener lentement toute la surface de la feuille au-dessus du bécher (ne pas respirer les vapeurs).

Observer attentivement la feuille. Si l'iode a été entièrement consommé avant que l'ensemble de la feuille ait été révélé, ajouter encore un peu d'iode et répéter l'opération sur les surfaces non exposées de la feuille.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer, face testée vers le haut, la feuille révélée aux vapeurs d'iode. Passer rapidement, mais sans force, avec un pinceau doux imbibé de solution de benzoflavone sur les empreintes digitales révélées précédemment.

Laisser la feuille sécher et l'observer. Relever les détails saillants caractérisant les empreintes décelées.

(1) Lors de cette opération, l'iode est sublimé : il passe directement de l'état solide à l'état gazeux. Composé apolaire, l'iode vient se fixer spécifiquement sur les zones grasses, apolaires, du papier, en l'occurrence sur les empreintes digitales qui y sont déposées. Les empreintes digitales apparaissent brunes. Seul le verso de la feuille imprimée est testé, par commodité, afin de permettre une lecture claire des empreintes, non biaisée par les caractères de la machine à écrire.

(2) La solution de benzoflavone, qui contient également de l'iode, est utilisée pour fixer les empreintes révélées par l'iode. En effet, l'iode est un composé solide qui sublime très facilement (pour s'en convaincre, vérifier le bouchon en matière plastique obturant le flacon d'iode); les empreintes révélées s'estompent rapidement si elles ne sont pas fixées. La benzoflavone permet de fixer les empreintes sur une période de quelques jours.

L'empreinte digitale révélée aux vapeurs d'iode peut aussi être fixée en la recouvrant de papier adhésif transparent; cependant, l'iode n'est que momentanément immobilisé, puisqu'il peut diffuser lentement au travers de l'adhésif.

Une autre méthode simple de fixation consiste à substituer la solution de benzoflavone par une solution d'amidon; le complexe iode-amidon, de forte coloration bleue, est immobilisé assez longtemps.

La méthode à l'iode et à la benzoflavone est l'une des nombreuses méthodes d'identification d'empreintes digitales proposée par les laboratoires de police scientifique; dans sa

version généralement acceptée, seule la dispersion de la solution de benzoflavone (contenant de l'iode) est recommandée, ce qui évite l'étape peu pratique de sublimation de l'iode. Cependant, cette méthode est relativement peu appliquée car il peut être juridiquement important de conserver la trace d'empreintes digitales sur une longue période. Elle est supplantée par des techniques plus perfectionnées, notamment microscopiques, ou faisant appel à la radioactivité ou à la déposition de métaux sur les molécules grasses constituant l'empreinte digitale.

Les empreintes digitales représentent un moyen efficace d'identification positive, puisque tout individu (et ceci est également le cas pour des jumeaux) possède des empreintes digitales qui lui sont propres. La première mention des empreintes digitales date de 1686, où il fut découvert par le médecin anatomiste Malpighi que les empreintes possédaient un caractère unique.

Une nouvelle méthode, faisant appel à l'amplification génétique, permet de déterminer l'acide désoxyribonucléique (ADN; empreinte génétique) contenu dans les traces d'empreintes digitales. Cette méthode d'identification de l'empreinte génétique par la biologie moléculaire, effectuée par ailleurs sur n'importe quel échantillon humain (cheveu, empreinte digitale, fluide biologique) est extrêmement coûteuse, mais particulièrement performante, puisqu'elle permet de confondre sans équivoque, ou de disculper avec la même assurance, un éventuel suspect. Les résultats obtenus sont beaucoup plus fins que ceux obtenus pour l'identification d'un groupe sanguin, par exemple.

3.2 DETERMINATION DE SUBSTANCES XENOBIOTIQUES PRESENTES DANS DES URINES

TEMPS REQUIS

Environ 120 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Mettre en évidence des substances étrangères (caféine, nicotine, acide salicylique), présentes dans des échantillons d'urine simulant des patients nerveux (caféine), fumeurs (nicotine) et malades (acide salicylique), par chromatographie sur couche mince et détection spécifique. Les manipulations qui suivent sont relativement longues, délicates et fastidieuses.

MATERIEL DE TRAVAIL

Béchers 250ml, éprouvettes, pipettes Pasteur, pipettes graduées 10ml, 1 cylindre gradué 10ml, 1 entonnoir, papier filtre rond, papier filtre plissé, plaques de chromatographie sur couche mince en silice (SiO_2), 2 flacons vaporisateur, 2 verres de montre, 1 bec Bunsen, 1 sèche-cheveux.

REACTIFS

Urines, thé, cigarettes, solution anti-verrues, tampon pH8, tampon pH4.5, chloroforme (CHCl_3), chlorure de butyle ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$), méthanol (CH_3OH), solution de Dragendorff, chlorure de fer ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2%.

MANIPULATIONS

PREPARATION DES SOLUTIONS TEMOINS

(1) Dans un bécher, introduire 8 sachets de thé et 100ml d'eau; faire bouillir. Enlever les sachets.

Introduire 10ml de cette solution dans une éprouvette, ajouter 4ml de solution tampon pH8 et 2ml de chloroforme.

Durant 1 minute, imprimer un mouvement de rotation à l'éprouvette (ne pas agiter trop fortement, sous peine de créer une émulsion stable). Laisser reposer.

(2) Dans un bécher, introduire le tabac de 2 cigarettes fortes et 100ml d'eau; laisser macérer quelques minutes en agitant.

Récupérer par filtration 10ml de cette solution dans une éprouvette; ajouter 4ml de solution tampon pH8 et 2ml de chlorure de butyle.

Comme précédemment, imprimer un mouvement de rotation à cette éprouvette durant 1 minute (éviter la formation d'une émulsion stable), puis laisser reposer.

(3) Récupérer les 2 phases organiques d'extraction :

Avec une pipette, éliminer le surnageant de la première éprouvette (le chloroforme, plus dense, est au fond), puis transvaser la phase chloroforme dans une éprouvette propre (T1).

Avec une pipette, récupérer dans une éprouvette propre (T2) la phase chlorure de butyle (moins dense, donc surnageante) présente dans la seconde éprouvette.

Introduire 2ml de solution anti-verrues dans une nouvelle éprouvette (T3).

SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer lentement ces 3 éprouvettes sur bec Bunsen (les solvants sont inflammables), pour réduire chaque phase à un volume minimal (moins de 0.5ml approximativement).

EXPLICATIONS

(1) Le thé contient de la caféine en grande quantité, qui est solubilisée dans l'eau puis transférée dans le solvant organique. Ce processus d'extraction liquide-liquide est basé sur la différence d'affinité d'une substance pour des solvants de polarités différentes. La solution tampon est ajoutée pour stabiliser le pH de la solution à 8. Plusieurs autres composés sont également extraits dans le solvant organique, notamment les tanins présents dans le thé.

(2) La nicotine présente dans le tabac, mais également d'autres composés sans intérêt pour cette expérience, sont solubilisés dans l'eau, puis extraits dans le chlorure de butyle; comme précédemment, l'extraction est optimale à pH8.

(3) Les fractions de chloroforme, ainsi que de chlorure de butyle, sont des extraits relativement purs et concentrés de caféine et nicotine. En effet, les extractions liquide-liquide décrites ci-dessus permettent de transférer préférentiellement les composés d'intérêt dans les phases organiques, tandis que la plupart des substances interférentes pour la suite des opérations sont peu extraites. D'autre part, les composés d'intérêt (nicotine et caféine), initialement présents dans 10ml de solution, sont extraits dans 2ml de phase organique, ce qui a pour effet de les préconcentrer. L'évaporation du solvant organique concentre d'autant plus les composés d'intérêt (si le volume initial de la solution est de 10ml et le volume final de la phase organique est de 0.5ml, le facteur de préconcentration est de 20). La solution anti-verrues, préparée en pharmacie, con-

tient généralement de l'acide salicylique et de l'acide lactique, en solution dans l'éthanol.

L'extraction liquide-liquide est un moyen efficace de purification et de préconcentration de substances présentes dans un mélange contenant de nombreux autres composés. Le choix du solvant ou du mélange de solvants à utiliser pour une extraction liquide-liquide est dicté par différents facteurs :

- Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible au solvant dans lequel les composés sont initialement solubilisés, sinon l'extraction n'est pas possible.
- La substance à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial, sinon l'extraction n'est pas efficace.
- Le solvant d'extraction doit solubiliser sélectivement l'espèce à extraire, sinon la purification n'est pas atteinte.

L'ensemble de ces facteurs n'est jamais totalement respecté, notamment en ce qui concerne la sélectivité totale de l'extraction; cependant, le choix optimal du solvant d'extraction permet généralement d'obtenir des fractions préconcentrées et purifiées.

PREPARATION DES ECHANTILLONS D'URINE

(1) Préparer 9 éprouvettes propres.

Pour chacun des 3 échantillons d'urine, procéder selon les indications de la table qui suit.

Après adjonction des réactifs et solvants, faire tourner modérément les éprouvettes pendant 1 minute, comme précédemment, puis laisser reposer quelques minutes pour séparer les 2 phases.

(1) Ces 3 extractions permettent de récupérer des phases organiques préconcentrées en caféine (chloroforme à pH8; E1, E4, E7), nicotine (chlorure de butyle à pH8; E2, E5, E8), ainsi qu'acide salicylique (chlorure de butyle à pH4.5; E3, E6, E9).

éprouvette	volume d'urine	volume de tampon	volume de solvant	composé recherché
E1	10ml d'urine 1	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E2	10ml d'urine 1	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E3	10ml d'urine 1	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique
E4	10ml d'urine 2	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E5	10ml d'urine 2	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E6	10ml d'urine 2	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique
E7	10ml d'urine 3	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E8	10ml d'urine 3	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E9	10ml d'urine 3	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique

(2) Comme lors de la préparation des solutions témoins, récupérer les phases organiques d'extraction :

Éliminer le surnageant des éprouvettes E1, E4, E7 susceptibles de contenir de la caféine, puis transvaser les phases chloroforme dans des éprouvettes propres.

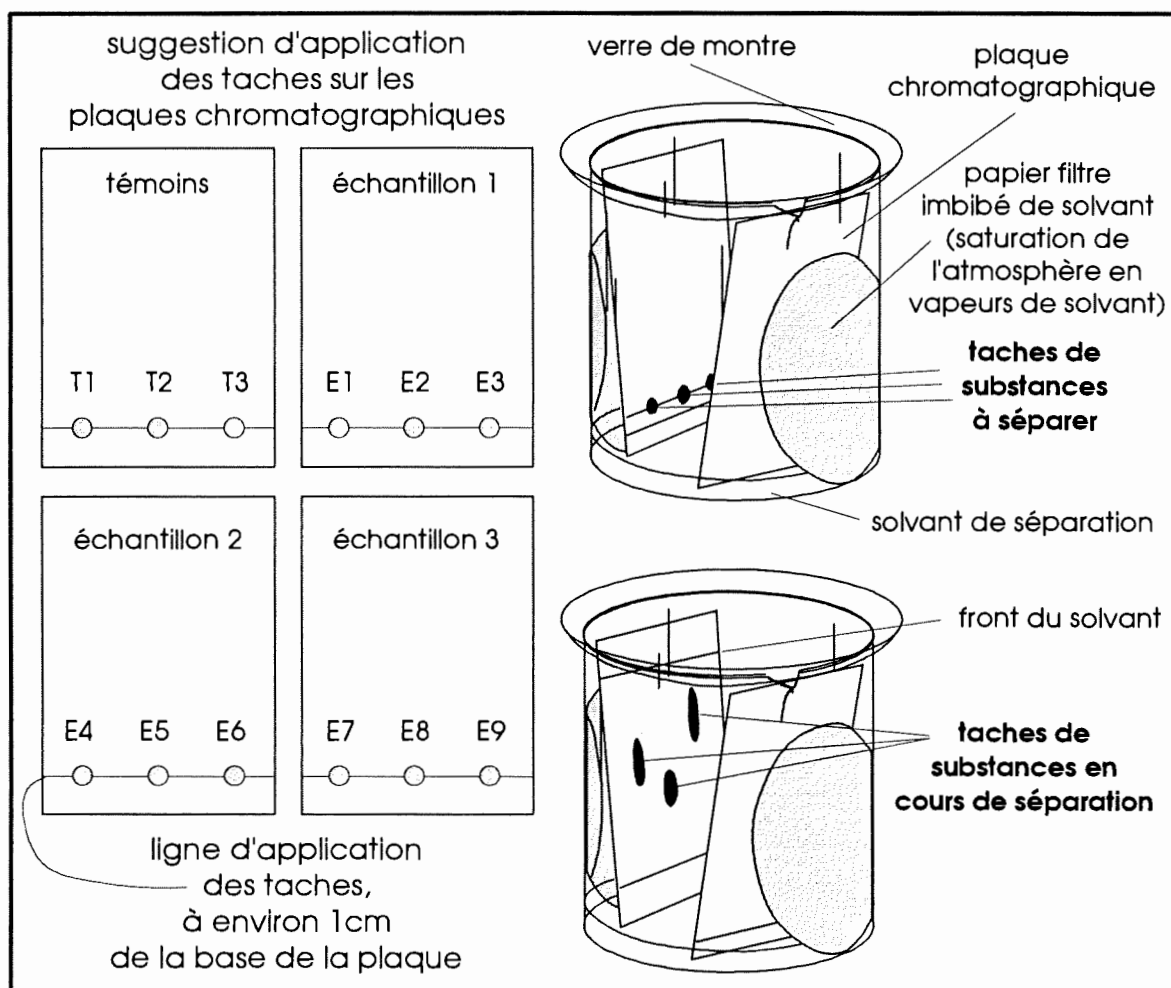
Récupérer dans des éprouvettes propres les phases chlorure de butyle des éprouvettes E2, E3, E5, E6, E8, E9 susceptibles de contenir de la nicotine (E2, E5, E8) et de l'acide salicylique (E3, E6, E9).

SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer précautionneusement et lentement ces 9 éprouvettes sur bec Bunsen (les solvants sont inflammables), pour réduire chaque phase à un volume minimal (moins de 0.5ml approximativement).

(2) Les fractions de chloroforme, ainsi que de chlorure de butyle, permettent l'extraction de caféine, nicotine et acide salicylique éventuellement présents dans les 3 urines. Comme précédemment, ces extraits sont réduits à un volume minimal afin de préconcentrer les substances d'intérêt (volume initial d'urine : 10ml; volume final d'extrait : moins de 0.5ml).

SEPARATION DES SOLUTIONS TEMOINS ET DES EXTRAITS D'URINE



(1) Préparer un mélange chloroforme:méthanol 9:1 (18ml de chloroforme + 2ml de méthanol); agiter pour homogénéiser et introduire 10ml de cette mixture dans 2 béchers.

Imbiber des petits papiers filtre ronds (4 par bécher) avec ce mélange de solvants; tapisser les parois des 2 béchers avec ces papiers filtre et couvrir les béchers d'un verre de montre (voir la figure à la page précédente).

(2) Découper 4 plaques de chromatographie sur couche mince, de 6cm de large sur 8cm de haut.

A 1cm de leur base inférieure, tracer très finement un trait au crayon (ne pas endommager la silice).

Préparer un capillaire en étirant une pipette sur un bec Bunsen.

Prélever par capillarité chacun des 3 extraits de solutions témoins (T1-T3) et des 9 fractions d'urines (E1-E9) et déposer chacune de ces 12 solution à égale distance sur le trait dessiné (appliquer 3 extraits par plaque; noter l'ordre dans lequel les solutions sont déposées).

Pour une séparation optimale, il est conseillé de déposer plusieurs fois chaque solution sur la même tache et attendre l'évaporation du solvant entre chaque application au capillaire (voir la figure à la page précédente).

(3) Lorsque les taches sont sèches (utiliser un sèche-cheveux pour évaporer le solvant), introduire verticalement les 4 plaques chromatographiques dans les 2 béchers contenant le solvant de séparation.

Recouvrir les béchers d'un verre de montre et laisser le solvant migrer jusqu'à 1cm du haut des plaques (environ 10-15 minutes).

Retirer les plaques du bécher, noter au crayon la hauteur à laquelle le solvant a migré, puis les laisser sécher.

Lors d'une séparation chromatographique, chaque composé possède une affinité particulière pour la silice (support chromatographique; phase stationnaire) et pour le solvant de séparation (phase mobile). Si l'affinité du composé est totale pour la phase stationnaire, il ne

(1) Les papiers filtre imbibés de solvant permettent de saturer l'atmosphère des béchers en vapeurs de solvant, ce qui assurera une meilleure séparation chromatographique des substances présentes dans l'urine.

(2) Sur les plaques chromatographiques sont appliquées 8 taches contenant les substances d'intérêt purifiées (témoins) et les substances d'intérêt éventuellement présentes dans l'urine. La séparation chromatographique est d'autant meilleure que les taches de solutions témoins et d'urine sont déposées sans s'étaler sur la plaque chromatographique.

(3) La séparation chromatographique des différentes substances présentes dans l'urine et dans les extraits concentrés de solutions témoins a lieu par migration de ces substances à des vitesses différentes.

migre pas et reste sur la ligne de départ; inversément, si l'affinité du composé est totale pour la phase mobile, le composé migre sur la plaque à la même vitesse que le solvant de séparation.

IDENTIFICATION DES SUBSTANCES XENOBIOTIQUES SEPARÉES

SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Vaporiser modérément les plaques chromatographiques avec la solution de Dragendorff, puis avec la solution de chlorure de fer ferrique.

Observer les colorations (entourer au crayon les taches colorées) et comparer les taches des témoins aux taches des extraits d'urine.

Identifier les urines de patient nerveux (contenant de la caféine), de patient fumeur (contenant de la nicotine) et de patient malade (contenant de l'acide salicylique).

Le réactif de Dragendorff contient du bismuth (Bi^{+3}) et de l'iodure (I^-), qui précipitent sous forme d'un composé orange-brun en présence d'amines (composés organiques contenant le groupe fonctionnel R_3N , où R peut être un hydrogène ou une chaîne de carbones). Les alcaloïdes tels la caféine et la nicotine contiennent un groupe fonctionnel amine et produisent une coloration orange à brun. La solution de chlorure de fer ferrique réagit avec les composés organiques contenant un groupe phénol (cycle aromatique formé d'atomes de carbone liés entre eux par liaisons doubles $\text{C}=\text{C}$, ainsi que d'un groupe alcool $-\text{OH}$) ou un acide carboxylique (carbone lié à un oxygène par liaison double et à un hydroxyle par liaison simple; $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$), pour former une coloration bleue à violette. L'acide salicylique contient un groupe carboxylique et un groupe phénol.

Lorsque de l'acide salicylique, de la nicotine, ou de la caféine sont présents dans les échantillons d'urine, ils sont identifiables après séparation chromatographique selon 2 critères : d'après les colorations obtenues avec les réactifs de révélation (brun-orange pour les alcaloïdes, bleu-violet pour l'acide salicylique) et d'après la comparaison des distances de migration des substances témoins et des échantillons d'urine.

Un composé présent dans une substance témoin et dans l'urine migre à la même vitesse, jusqu'à la même position sur la plaque chromatographique, puisque le point de départ est identique pour tous les échantillons et que le solvant de séparation (chloroforme:méthanol 1:9) migre uniformément sur la plaque chromatographique.

L'acide salicylique présent dans les échantillons d'urine provient de la métabolisation (dégradation) de l'acide acétylsalicylique absorbé par le patient; l'acide acétylsalicylique est le principe actif de l'aspirine et est détecté dans l'urine sous forme de son résidu acide salicylique.

4. EXPERIENCES PRESENTEES DURANT LE COURS ET EXPERIENCES OPTIONNELLES

Dans ce chapitre sont décrites les expériences présentées durant le cours, ainsi que quelques expériences optionnelles. Certaines manipulations nécessitent plus de soins ou de temps que celles effectuées précédemment.

4.1 PREPARATION DE PAPIER DE QUALITE

TEMPS REQUIS

Environ 2 jours, en plusieurs étapes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des feuilles de papier de qualité à partir de paille pour animaux. **Les quantités notées ci-après sont données pour un groupe de 5 personnes.**

MATERIEL DE TRAVAIL

1 casserole, 1 mixeur-broyeur, 1 cylindre gradué 100ml, 1 plaque chauffante, 1 treillis métallique, 1 passoire, 1 paire de ciseaux, 1 longue spatule en bois, 1 fer à repasser, protèges-langes, 2 carrés de tissus en coton, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

REACTIFS

Hydroxyde de sodium (NaOH), eau de Javel, paille pour animaux.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Dans une casserole contenant approximativement 4l d'eau, introduire 90g d'hydroxyde de sodium en granulés (représente un volume d'environ 75ml).

Ajouter environ 250g de paille pour animaux (éventuellement coupée en fragments); mélanger avec la spatule en bois.

Couvrir et laisser bouillir durant 30-40 minutes sur une plaque chauffante, en mélangeant fréquemment avec la spatule en bois.

(2) Verser la mixture dans une passoire et laver les fibres à l'eau durant environ 30 minutes (le pH de la pâte à papier doit atteindre environ 7-8).

EXPLICATIONS

(1) L'hydroxyde de sodium est une base puissante qui dégrade la cellulose présente dans la paille en fragments de dimensions réduites, toujours insolubles. En revanche, la lignine, qui est un composé brun-noir gênant pour la production de papier blanc, est partiellement solubilisée. Une ébullition trop longue provoquerait la destruction des fibres de cellulose. Il est important de ne pas utiliser une casserole en aluminium, qui réagirait par oxydation-réduction avec l'hydroxyde de sodium (production de H₂).

(2) L'eau rince la pâte de cellulose, par élimination des impuretés solubles (résines, lignine) et de l'excès d'hydroxyde de sodium. A l'issue du rinçage, le pH de la pâte à papier doit être proche de la neutralité.

(3) Introduire la mixture rincée dans la casserole contenant environ 3l d'eau chauffée à 50°C et ajouter 600ml d'eau de Javel (retirer les longs fragments).

Laisser la mixture dans l'eau de Javel durant 1 à 2 heures au minimum. Idéalement, laisser la pâte au repos 1 nuit dans une seconde fraction d'eau et d'eau de Javel, à température ambiante, pour une pulpe de qualité.

(4) Rincer la pâte à papier blanchie à l'eau courante durant environ 30 minutes, en la versant dans la passoire. Le pH final de la pâte doit atteindre la neutralité.

(5) Introduire dans la casserole une portion (1/10) de pâte à papier; ajouter de l'eau pour obtenir une suspension et mixer plusieurs fois 5 secondes au mixeur-broyeur.

Diluer la suspension avec de l'eau; glisser un treillis métallique sous la suspension et répartir uniformément la pulpe en une couche fine sur le treillis (voir la figure ci-dessous).

Soulever délicatement le treillis, laisser égoutter et renverser le tout (pâte vers le bas, treillis vers le haut) sur des protèges-langes.

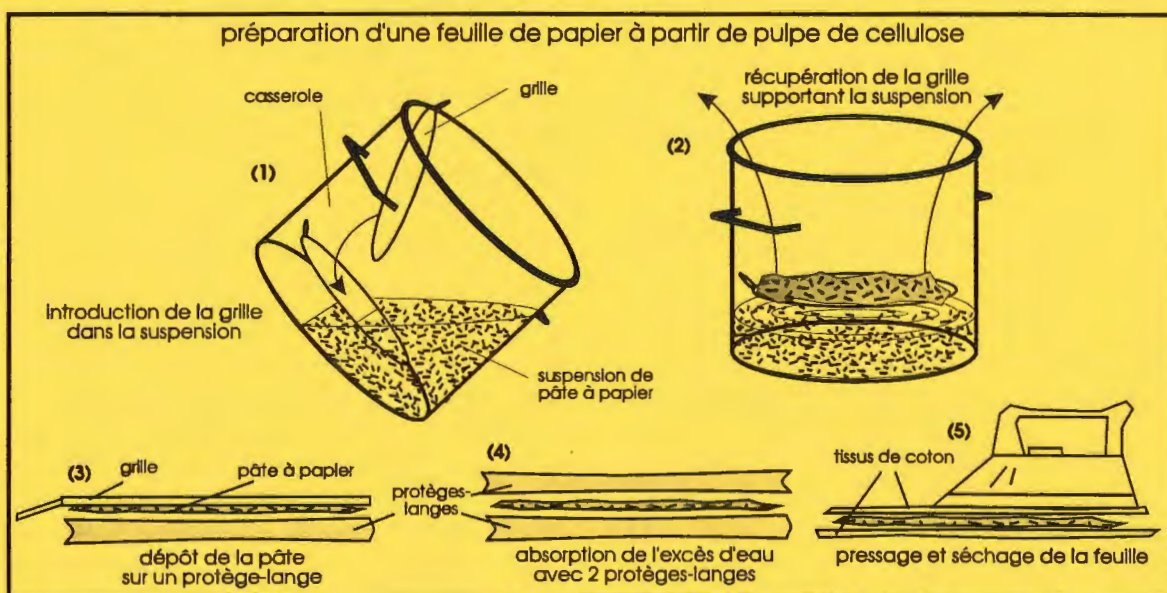
Retirer précautionneusement le treillis et recouvrir d'une couche de protèges-langes pour absorber l'excès d'eau.

Retirer délicatement le papier (encore très fragile) et le sécher au fer à repasser entre 2 carrés de coton.

(3) L'eau de Javel contient de l'hypochlorite de sodium, qui se réduit en chlore (Cl_2); ce composé est un oxydant efficace, qui dégrade les impuretés résiduelles et notamment les restes de lignine. Le blanchiment effectué ici produira un papier blanc.

(4) Cette seconde opération de rinçage permet d'éliminer l'excès d'eau de Javel ainsi que les dernières impuretés solubles.

(5) Le broyage de la suspension permet d'obtenir une pâte à papier relativement fine. Cette pâte à papier contient beaucoup d'eau, qui est épongée dans les langes et finalement éliminée avec le séchage au fer à repasser. Le papier préparé est de bonne qualité; il contient peu d'impuretés.



4.2 DETERMINATION DU CALCIUM ET DU MAGNESIUM DANS LE LAIT

TEMPS REQUIS

Environ 20 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Déterminer le calcium et le magnésium présents dans le lait.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 erlenmeyer 100ml, 1 cylindre gradué 50ml, 1 pipette graduée 1ml, pipettes Pasteur, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

REACTIFS

Chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1M, chlorure de magnésium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.1M, hydroxyde de sodium (NaOH), tampon pH10, éthylènediaminetétraacétate de sodium (Na_2EDTA , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.02M, hydroxynaphtol bleu ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$), calmagite ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$), lait entier.

MANIPULATIONS

(1) Dans un erlenmeyer, ajouter dans l'ordre 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu; la solution se colore en bleu.

Agiter pour homogénéiser et vérifier que le pH de la solution soit proche de 13 (ajouter éventuellement encore un peu d'hydroxyde de sodium).

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution de chlorure de calcium à ajouter pour que la solution passe au violet.

(2) Procéder de même, mais en ajoutant au départ 1ml de lait à une solution contenant 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu (nettoyer correctement l'erlenmeyer afin d'éviter les contaminations provoquées par la manipulation précédente).

Lors de cette manipulation, le volume de solution de chlorure de calcium à ajouter est inférieur au point (1).

EXPLICATIONS

(1) En milieu très basique, le Na_2EDTA complexe fortement le calcium ajouté. Lorsque le Na_2EDTA a été totalement consommé, l'excès de calcium ajouté est alors complexé par l'hydroxynaphtol bleu, ce qui colore la solution en violet. Le nombre total de gouttes de solution de calcium ajoutées est directement proportionnel à la quantité de Na_2EDTA initialement présent dans la solution.

(2) La réaction est identique à la précédente (complexation du calcium par le Na_2EDTA). Le lait contenant déjà du calcium, il est nécessaire d'ajouter moins de calcium pour consommer le Na_2EDTA résiduel. Le nombre total de gouttes de solution de calcium ajoutée est directement proportionnel à la quantité du Na_2EDTA résiduel. La quantité de calcium présente dans le lait est donc proportionnelle à la différence entre le volume de calcium ajouté au point (1) et le volume de calcium ajouté au point (2).

(3) Dans un erlenmeyer (correctement nettoyé afin d'éviter les contaminations provoquées par la manipulation précédente), ajouter, dans l'ordre, 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 10ml de tampon pH10 et 1 toute petite pointe de spatule de calmagite, ce qui colore la solution en bleu clair.

Agiter pour homogénéiser, puis vérifier que le pH de la solution soit proche de 10 (ajouter éventuellement encore un peu de tampon si tel n'est pas le cas).

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution de chlorure de magnésium à ajouter pour que la solution passe au rouge-violet.

(4) Procéder de même, mais en ajoutant au départ 1ml de lait à une solution contenant 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 10ml de tampon pH10 et 1 toute petite pointe de spatule de calmagite (nettoyer correctement l'erlenmeyer afin d'éviter les contaminations provoquées par la manipulation précédente).

(3) En milieu modérément basique (pH10), le Na_2EDTA complexe fortement le magnésium ajouté. Lorsque le Na_2EDTA a été totalement consommé, l'excès de magnésium ajouté est alors complexé par la calmagite, ce qui colore la solution en rouge-violet. Le nombre total de gouttes de solution de magnésium ajouté est directement proportionnel à la quantité de Na_2EDTA initialement présent dans la solution.

(4) La totalité du calcium et du magnésium présents dans le lait est complexée par le Na_2EDTA ; en comparaison à la titration du point (2), il ne reste par conséquent qu'un excès plus faible de Na_2EDTA en solution et il est donc nécessaire d'ajouter moins de solution de magnésium pour consommer ce Na_2EDTA résiduel. Le nombre total de gouttes de solution de magnésium ajouté est directement proportionnel à la quantité de ce Na_2EDTA résiduel. La quantité totale de calcium et magnésium présente dans le lait est donc proportionnelle à la différence entre le volume de magnésium ajouté au point

(1) formation du complexe CaEDTA à pH13 (Ca du lait complexé par l'EDTA ajouté)

excès d'EDTA complexé par le Ca ajouté

la quantité de Ca est déterminée lors de la titration (1)

5 Ca dans le lait (calculé) = 8 EDTA ajoutés (connu) - 3 Ca supplémentaires (connu)

(2) formation des complexes CaEDTA + MgEDTA à pH10 (Ca et Mg du lait complexés par l'EDTA ajouté)

excès d'EDTA complexé par le Mg ajouté

la quantité de Mg est déterminée par différence entre les 2 titrations

la quantité de Ca + Mg est déterminée lors de la titration (2)

5 Ca + 2 Mg dans le lait (calculé) = 8 EDTA ajoutés (connu) - 1 Ca supplémentaire (connu)

(3) et le volume de magnésium ajouté au point (4). Tout naturellement, la quantité de magnésium présente dans le lait est obtenue par simple soustraction entre la quantité de calcium et magnésium déterminée au point (4) et la quantité de calcium déterminée au point (2), ce que résume la figure de la page précédente.

4.3 COLLOIDES ET POLYMERES

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer un carburant solide pour réchaud, sur le principe de la coagulation. Synthétiser un polymère visqueux aux caractéristiques étonnantes.

MATERIEL DE TRAVAIL

3 béchers 100ml, 3 béchers 250ml, 1 baguette de verre, 1 bec Bunsen.

REACTIFS

Fluorescéine ($C_{20}H_{12}O_5$), éthanol (C_2H_5OH), acide stéarique ($C_{17}H_{35}COOH$), hydroxyde de sodium ($NaOH$), alcool polyvinylique ($(CH_2CHOH)_x$), tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$).

MANIPULATIONS

CARBURANT SOLIDE POUR RECHAUD

(1) Chauffer à ébullition 2 fractions de 100ml d'eau dans 2 grands béchers, puis éteindre le bec Bunsen.

Introduire dans un petit bécher 2 larges spatules d'acide stéarique et 20ml d'éthanol; placer ce bécher dans l'un des 2 bains-marie.

Introduire dans un second petit bécher 2 spatules d'hydroxyde de sodium et 20ml d'éthanol; placer ce bécher dans le second bain-marie.

Agiter les 2 solutions pour dissoudre entièrement les composés. Ajouter une minuscule pointe de spatule de fluorescéine dans l'une des solutions.

EXPLICATIONS

(1) L'acide stéarique et l'hydroxyde de sodium étant faiblement solubles dans l'éthanol, il est nécessaire de chauffer les solutions pour solubiliser ces composés. La fluorescéine est utilisée ici pour colorer la solution et peut être remplacée par tout autre colorant.

(2) Tout en mélangeant constamment avec une baguette de verre, ajouter le contenu du premier bécher au second bécher et noter le changement de consistance de la mixture résultante.

Éliminer l'excès de solution lorsque la mixture est refroidie.

Sous chapelle, enflammer la surface de cette mixture.

(2) L'hydroxyde de sodium saponifie l'acide stéarique; l'hydrogène du groupe $-COOH$ est remplacé par le sodium de l'hydroxyde de sodium. Le composé résultant (stéarate de sodium, $C_{17}H_{35}COONa$) possède des propriétés tensio-actives identiques à celles d'un savon. Le stéarate de sodium est peu soluble dans l'éthanol et a tendance à précipiter, mais l'éthanol se disperse dans le solide en formation. Le gel formé est une émulsion utilisable comme carburant solide.

PREPARATION DE "SLIME"

Faire chauffer 50ml d'eau dans un grand bécher (ne pas faire bouillir); tout en continuant de chauffer, ajouter lentement 4 larges spatules d'alcool polyvinylique (éviter de respirer les poussières).

Agiter durant 10-15 minutes, pour dissoudre entièrement le solide.

Dans un petit bécher, ajouter 1/3 à 1/2 spatule de tétraborate de sodium, 1 minuscule pointe de spatule de fluorescéine et 8ml d'eau.

Faire chauffer rapidement pour dissoudre le tétraborate de sodium.

Lorsque les 2 béchers sont à température ambiante, verser la solution de tétraborate de sodium dans la solution d'alcool polyvinylique.

Agiter vigoureusement le mélange résultant avec une baguette de verre (effectuer un mouvement circulaire continu dans le bécher).

L'alcool polyvinylique et le tétraborate de sodium forment un polymère en réseau; les longues chaînes d'alcool polyvinylique sont liées entre elles par des liaisons hydrogène formées par le tétraborate. Ce polymère, connu sous le nom de "slime", possède des propriétés étonnantes: il est fluide, mais possède une grande cohérence, puisqu'il se reconstitue aisément lorsque 2 fractions de celui-ci sont mises en commun; ceci est un effet marqué de l'existence de liaisons hydrogène entre les chaînes d'alcool polyvinylique. D'autres colorants peuvent être utilisés, pour préparer des polymères "slime" de couleurs différentes.

4.4 ENCRE MYSTÉRIEUSES, COLORANTS ALIMENTAIRES

TEMPS REQUIS

Environ 30 minutes .

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des encres invisibles. Séparer des pigments présents dans des feutres solubles et des colorants alimentaires présents dans des friandises. **L'expérience traitant des colorants alimentaires peut ne pas être démonstrative si les colorants dans les friandises ne sont pas présents sous forme de mélanges.**

MATERIEL DE TRAVAIL

Eprouvettes, 3 béchers 100ml, 2 erlenmeyers 100ml, tiges de coton, 1 bec Bunsen, feuilles de papier, craies, papiers filtre, plaques de chromatographie sur couche mince (SiO_2), 1 verre de montre, pipettes Pasteur.

REACTIFS

Jus de citron, chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), méthanol (CH_3OH), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), i-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), acide acétique (CH_3COOH) 100%, feutres de couleurs solubles à l'eau, Smarties ou autres friandises colorées.

MANIPULATIONS

ENCRE MYSTERIEUSE

(1) Tremper 1 tige de coton dans du jus de citron; écrire un texte sur une feuille blanche avec cette tige imbibée. Laisser sécher à l'écart de la chaleur.

Lorsqu'elle est sèche, passer la feuille au-dessus d'un bec Bunsen sans la faire brûler; observer l'apparition du texte invisible.

(2) Dans une éprouvette, introduire 1 spatule de chlorure de cobalt, ajouter de l'eau et agiter pour dissoudre. Si la solution est trop colorée, ajouter de l'eau; dans le cas contraire, rajouter du chlorure de cobalt.

Tremper 1 tige de coton dans cette solution et écrire un texte sur une feuille.

Lorsque la feuille est sèche, la passer précautionneusement au-dessus d'un bec Bunsen.

COMPOSITION DES ENCRE

(1) Introduire du méthanol dans un bécher, sur 5mm approximativement.

A 1cm de la base d'une craie, déposer une tache de chaque feutre (ne pas laisser l'encre diffuser en une grosse tache).

Introduire cette craie verticalement dans le bécher et laisser le méthanol migrer jusqu'en haut de la craie; retirer celle-ci du bécher.

EXPLICATIONS

(1) Ce procédé d'écriture invisible est connu de tous. L'acide citrique contenu dans le citron permet, à température élevée, la réduction de la cellulose contenue dans le papier; la réduction de la cellulose produit partiellement du carbone, ce qui colore le papier en brun-noir.

(2) Le sel rose contient 6 molécules d'eau fermement liées. Après application sur une feuille, la solution s'évapore, mais ces 6 molécules d'eau restent liées au cobalt. Lorsque la feuille est chauffée, ces molécules d'eau peuvent s'évaporer et transformer le sel en chlorure de cobalt anhydre (CoCl_2), fortement coloré en bleu.

(1) La craie est composée de carbonate de calcium poreux, dans lequel le méthanol, relativement polaire, peut migrer par capillarité. La séparation "chromatographique" des encres de feutres solubles à l'eau a lieu grâce à la différence d'affinité des pigments entre le méthanol et le carbonate de calcium. A l'issue de la séparation, il est possible de distinguer, le long de la traînée laissée par les pigments sur la craie, des zones de couleurs différentes.

(2) Découper, dans un papier filtre, une bande de 5cm de large sur 10cm de haut. A 1cm de la base de cette bande, déposer une tache de chaque feutre (ne pas laisser l'encre diffuser en une grosse tache). Introduire la bande de papier verticalement dans un erlenmeyer contenant de l'eau sur 5mm; laisser l'eau migrer jusqu'en haut de la bande, puis la retirer de l'erlenmeyer.

(3) Mélanger dans un bécher 20ml d'i-propanol, 5ml d'éthanol, 5ml d'acide acétique et 10ml d'eau. Introduire cette solution dans un second bécher, sur 5mm environ. Découper une bande de 5cm sur 10cm dans une plaque chromatographique. Appliquer une tache de chaque feutre à 1cm du bord inférieur, sans laisser diffuser. Introduire la plaque dans le bécher contenant les solvants, le recouvrir d'un verre de montre et laisser les solvants migrer jusqu'en haut de la plaque; retirer celle-ci du bécher.

COLORANTS ALIMENTAIRES

(1) Empiler 5-6 Smarties (ou autres friandises) de même couleur dans une éprouvette et couvrir avec un volume minimal d'eau. Répéter la même opération dans d'autres éprouvettes avec des friandises de couleurs différentes. Agiter les éprouvettes durant quelques minutes pour décolorer les friandises.

(2) Découper, dans un papier filtre, une bande de 5cm sur 10cm de hauteur. Avec une pipette Pasteur, prélever par capillarité l'eau colorée et appliquer une tache à 1cm de la base de la bande; répéter l'opération pour les autres fractions. Introduire la bande verticalement dans un erlenmeyer contenant de l'eau sur 5mm; laisser l'eau migrer jusqu'en haut de la bande, puis la retirer de l'erlenmeyer.

(2) Dans ce cas, la phase stationnaire (solide sur lequel la séparation a lieu) est la cellulose et la phase mobile (solvant entraînant les pigments) est l'eau, plus polaire que le méthanol. Noter que la séparation sur le papier est plus propre que sur la craie, pour laquelle la séparation a lieu en surface et en profondeur, avec des vitesses différentes, ce qui contribue à étaler les bandes.

(3) Cette séparation est effectuée dans les règles de l'art : le choix de solvants est adapté aux polarités des différents pigments, la plaque chromatographique est préparée à partir de silice (SiO_2) extrêmement fine et homogène et le bécher est couvert afin d'y saturer l'atmosphère en vapeurs de solvant. Noter que la séparation des pigments est inversée selon le support solide (papier filtre, craie, plaque de silice); ceux-ci ont des caractéristiques différentes, ce qui résulte en une affinité différente pour les pigments.

(1) Les colorants alimentaires sont solubles dans l'eau. Cette étape est une extraction par solubilisation dans le solvant approprié.

(2) L'opération est similaire à la séparation des pigments de feutres sur papier filtre. Les différents colorants alimentaires présents à la surface des friandises migrent à des hauteurs différentes en fonction de leur affinité relative pour la phase stationnaire (papier filtre) et pour la phase mobile (eau). Il n'y aura pas de séparation sur le papier filtre si les friandises sont colorées avec un colorant unique plutôt qu'avec une mixture de colorants.

La chromatographie sur couche mince est une méthode rapide et peu coûteuse de séparation de solutés. Quelles que soient les phases stationnaires (craie, papier, ou silice) et mobiles, le principe de séparation chromatographique est toujours identique. Chaque

composé du mélange est caractérisé par une polarité définie et possède une affinité plus ou moins grande pour chaque phase. Plus la migration du solvant est effectuée sur une grande distance, plus il est possible de séparer des composés dont les affinités sont proches.

4.5 EXPERIENCES LUMINESCENTES

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des composés chimiluminescents et triboluminescents.

MATERIEL DE TRAVAIL

Béchers, 1 cylindre gradué 50ml, 1 baguette de verre, pipettes Pasteur, 2 verres de montre.

REACTIFS

Alumine (Al_2O_3), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 6%, dichlorométhane (CH_2Cl_2), chlorure d'oxalyle (ClCOCOCl), pérylène ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$), rubrène ($\text{C}_{42}\text{H}_{28}$), 9,10-diphénylanthracène ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}$), tétracène ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}$), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ammoniacque (NH_4OH) concentré, lucigénine ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$), fluorescéine ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$), rhodamine B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$), hydroxyde de sodium (NaOH), borohydrure de sodium (NaBH_4), oxyde de plomb (PbO_2), chlorure de ruthénium tris-bipyridyle ($\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2$) 10^{-3}M , carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bicarbonate de sodium (NaHCO_3), sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), luminol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$), acide N-acétylanthranillique ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$).

MANIPULATIONS

(1) EN LUMIERE ATTENUÉE, SOUS CHAPELLE ET EN ABSENCE D'EAU (VERRERIE SECHE).

Introduire 4 large spatules d'alumine et 4ml de solution de peroxyde d'hydrogène dans un bécher. Ajouter 25ml de dichlorométhane et 1 pointe de spatule de pérylène. Agiter pour homogénéiser (l'alumine n'est pas du tout soluble).

Introduire 25ml de dichlorométhane dans un second bécher, puis ajouter 1ml de chlorure d'oxalyle (ne pas respirer les vapeurs de ce composé et ne pas le mettre en contact avec de l'eau).

Ajouter à la pipette Pasteur des petites fractions du second mélange dans le premier et agiter avec une baguette de verre.

EXPLICATIONS

(1) Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant, qui décompose le chlorure d'oxalyle en dioxyde de carbone. Cette oxydation-réduction donne lieu à la formation d'un intermédiaire réactionnel (composé peu stable, difficile à isoler, se formant avant de produire le composé final), qui, lorsqu'il se dégrade en dioxyde de carbone, transmet son excès d'énergie au pérylène; celui-ci, appelé sensibilisateur, acquiert par conséquent un excès d'énergie qui lui permet de passer d'un état énergétique stable à un état excité. Le pérylène excité retourne à son état énergétique stable en émettant l'énergie excédentaire sous la forme de lumière. Ce processus est

(2) EN LUMIERE ATTENUÉE, SOUS CHAPELLE ET EN ABSENCE D'EAU (VERRERIE SECHE).

Procéder comme précédemment, mais en remplaçant le pérylène par le rubrène, puis par le 9,10-diphénylanthracène et finalement par le tétracène.

appelé chimiluminescence; il est favorisé (catalysé) par la présence d'une surface solide à caractère basique (l'alumine Al_2O_3 fixe des protons et possède une grande surface de réaction). Le pérylène s'adsorbe à la surface de l'alumine, où il capte l'excès d'énergie impliqué dans la dégradation du chlorure d'oxalyle, avant de restituer cet excès sous forme de lumière bleue.

(2) Le rubrène, le 9,10-diphénylanthracène et le tétracène sont 3 composés susceptibles de capter aisément l'excès d'énergie libéré par la réaction d'oxydation du chlorure d'oxalyle par le peroxyde d'hydrogène. Cependant, chacun de ces composés, lorsqu'il revient à son état énergétique stable, restitue son excès d'énergie sous forme d'une lumière de couleur différente (orange, pourpre, verte). Chacune de ces chimiluminescences a une durée de vie limitée, qui est contrôlée par la consommation du peroxyde d'hydrogène et du chlorure d'oxalyle, mais non par le sensibilisateur, puisque celui-ci n'est pas consommé (il subit simplement une modification temporaire de son état énergétique, avant de retrouver son état originel).

CHIMILUMINESCENCE INDIRECTE ET DIRECTE**EN LUMIERE ATTENUÉE.**

Préparer, dans un bécher (A), 1 pointe de spatule de lucigénine et 100ml d'eau; agiter pour homogénéiser.

Dans 3 béchers (B, C et D), introduire 50ml d'éthanol; ajouter 1 pointe de spatule de fluorescéine (bécher B), ou 1 pointe de spatule de rhodamine B (bécher C), ou rien de plus (bécher D).

Ajouter 15ml d'ammoniaque et 20ml de peroxyde d'hydrogène dans chacun de ces 3 béchers (B, C et D).

Ajouter encore dans chacun de ces 3 béchers 25ml de la solution de lucigénine (provenant du bécher A). Agiter pour homogénéiser et observer.

Dans les 3 cas, la lucigénine est oxydée par le peroxyde d'hydrogène en milieu basique; lors de l'oxydation, l'intermédiaire de réaction acquiert un excès d'énergie qui est transféré, dans les 2 premiers cas, à la fluorescéine et à la rhodamine B, agissant par conséquent en tant que sensibilisateurs. L'énergie est restituée sous forme de chimiluminescence (jaune, rouge). Dans le troisième cas, l'intermédiaire réactionnel perd directement son excès d'énergie sous forme d'une chimiluminescence bleue.

CHIMILUMINESCENCE DU RUTHENIUM

(1) Introduire, dans un bécher, 50ml d'eau; en agitant pour le dissoudre, ajouter du borohydrure de sodium jusqu'à saturation (2-3 spatules environ), puis ajouter 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium.

Dans un second bécher, ajouter 10ml de solution de chlorure de ruthénium tris-bipyridyle et 1 pointe de spatule d'oxyde de plomb; la solution passe de l'orange au vert.

(2) EN LUMIERE ATTENUEE.

Ajouter rapidement, avec 1 pipette Pasteur, des petites fractions de solution de ruthénium oxydé (la solution verte préparée au point précédent) à la solution de borohydrure de sodium vigoureusement agitée avec 1 baguette de verre. Observer la réaction.

(1) Le ruthénium Ru^{+2} est oxydé en Ru^{+3} par l'oxyde de plomb; cette solution est relativement peu stable et doit être utilisée rapidement après préparation. Sous forme oxydée ou réduite, le ruthénium est complexé par le bipyridyle. Le borohydrure de sodium s'hydrolyse rapidement en solution; l'ajout d'hydroxyde de sodium permet de retarder cette hydrolyse.

(2) Le ruthénium oxydé, Ru^{+3} , est instantanément réduit en Ru^{+2} par le borohydrure de sodium (réducteur puissant). Lors de cette réaction, le complexe ruthénium-bipyridyle ($Ru(bipy)_3^{+2}$) acquiert un excès d'énergie, qu'il libère sous la forme d'une chimiluminescence orange intense (éclaircs rapides dans la solution).

CHIMILUMINESCENCE DU LUMINOL

EN LUMIERE ATTENUEE.

Préparer, dans un large bécher, 50ml d'eau; ajouter 1/2 spatule de carbonate de sodium, 1 pointe de spatule de luminol, 1 pointe de spatule de sulfate de cuivre et 2 spatules de bicarbonate de sodium; agiter pour dissoudre et homogénéiser, puis diluer à 100ml avec de l'eau.

Dans un second bécher, ajouter 5ml de peroxyde d'hydrogène et diluer à 100ml avec de l'eau.

Verser rapidement la seconde solution dans la première et observer le mélange résultant.

En milieu basique (carbonate et bicarbonate de sodium), le luminol est transformé en un dianion, qui est rapidement oxydé par le peroxyde d'hydrogène en un composé intermédiaire qui acquiert un excès d'énergie. Cet excès est restitué à l'environnement sous forme d'un processus de chimiluminescence. La lumière émise, bleutée, disparaît en moins de 20 secondes, car la réaction globale de transformation du luminol est rapide; toutefois, la luminosité générée par cette réaction peut être observée plus longtemps dans l'obscurité totale. Le rôle du sulfate de cuivre n'est pas clairement élucidé. La chimiluminescence produite par le luminol est observée chez certains organismes (luciole, poissons de profondeurs).

TRIBOLUMINESCENCE D'UN COMPOSE SOLIDE

EN LUMIERE ATTENUEE.

Placer quelques cristaux d'acide N-acétylanthranilique entre 2 verres de montre et faire pivoter ces derniers l'un sur l'autre pour broyer les cristaux.

Le mouvement des verres de montre induit le clivage des cristaux. Lors de ce processus, les surfaces fraîchement exposées des cristaux adsorbent l'azote de l'air, qui entre en collision avec les charges portées par ces surfaces. Il en résulte une émission de lu-

mière appelée triboluminescence; la triboluminescence est produite par des contraintes mécaniques sur des solides.

4.6 REACTIONS CHRONOMETRIQUES ET OSCILLANTES

TEMPS REQUIS

Environ 45 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer des solutions présentant des changements retardés de coloration. Préparer des solutions dont les changements de couleur sont cycliques.

MATERIEL DE TRAVAIL

Béchers 250ml, 1 cylindre gradué 50ml, pipettes Pasteur, 1 baguette de verre.

REACTIFS

Iodate de potassium (KIO_3), amidon ($(C_6H_{10}O_5)_x$), pyrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$), acide sulfurique (H_2SO_4) concentré, chlorure de mercure ($HgCl_2$), acide malonique ($CH_2(COOH)_2$), bromate de potassium ($KBrO_3$), sulfate de manganèse ($MnSO_4 \cdot H_2O$), arsenite de sodium ($NaAsO_2$), acide acétique (CH_3COOH) 100%, thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

MANIPULATIONS

CHRONOMETRES A L'ION IODATE

(1) **PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.** Introduire, dans un bécher, 1 pointe de spatule généreuse d'iodate de potassium et 100ml d'eau; agiter pour dissoudre.

Dans un second bécher, faire bouillir 100ml d'eau, puis dissoudre 1 pointe de spatule généreuse d'amidon. Refroidir, puis ajouter 1 petite pointe de spatule de pyrosulfite de sodium et 1 goutte d'acide sulfurique; homogénéiser.

Introduire dans un troisième bécher 50ml de chacune des 2 solutions, agiter et noter le temps nécessaire pour observer un changement de coloration.

Conserver la solution contenant amidon, pyrosulfite de sodium et acide sulfurique pour le point suivant.

EXPLICATIONS

(1) Le mécanisme de cette réaction est relativement complexe. L'iodate IO_3^- réagit par oxydation-réduction avec le sulfite (HSO_3^- ; produit par hydrolyse du pyrosulfite dans l'eau) pour former de l'iodure I^- et du sulfate SO_4^{2-} ; l'iodure réagit instantanément avec l'iodate pour former de l'iode I_2 , qui est immédiatement retransformé en iodure par le sulfite. Lorsque la totalité du sulfite est consommée, l'iode produit s'accumule en solution en raison de l'excès d'iodate et réagit avec l'amidon pour former un complexe bleu-violet.

(2) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire dans un nouveau bécher 25ml de solution d'iodate de potassium, 25ml d'eau. Ajouter 50ml de la solution contenant amidon, pyrosulfite de sodium et acide sulfurique préparée au point précédent. Agiter rapidement et noter le temps nécessaire pour observer un changement de coloration de la mixture résultante.

(2) La réaction est identique à la précédente, mais le temps nécessaire pour observer l'apparition de la coloration bleu-violet est approximativement double. En effet, l'excès d'iodate est 2 fois plus faible que précédemment et il faut 2 fois plus de temps pour que l'iode s'accumule en solution. Cette expérience met en évidence l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse d'une transformation. Si l'une des 2 solutions est chauffée (à moins de 40°C, car le complexe amidon-iodure se dégrade à plus haute température) avant mélange avec la seconde solution, la vitesse globale de la transformation est accélérée et le temps d'apparition de la coloration est raccourci.

(3) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Cette expérience est délicate à effectuer. Dans un bécher (A), faire bouillir 100ml d'eau, puis dissoudre lentement 1 pointe de spatule généreuse d'amidon; lorsque la solution est refroidie, ajouter 1 petite pointe de spatule de pyrosulfite de sodium, puis 1 goutte d'acide sulfurique. Introduire dans un second bécher (B) 1 pointe de spatule généreuse de chlorure de mercure et 100ml d'eau; agiter (éventuellement chauffer pour dissoudre). Dans un troisième bécher (C), introduire 1 pointe de spatule généreuse d'iodate de potassium et 100ml d'eau; agiter. Dans un nouveau bécher, ajouter, dans l'ordre, 50ml de chaque solution (A, B, C); homogénéiser rapidement. Observer les changements de coloration.

(3) Cette réaction chronométrique fait apparaître 2 colorations, orange puis violet foncé, en un laps de temps très court. L'iodate et le sulfite, comme lors des réactions présentées aux points (1) et (2), se transforment par oxydation-réduction en iodure et sulfate. L'iodure réagit rapidement avec le mercure (Hg^{+2}) pour former un composé insoluble orange (iodure de mercure HgI_2); parallèlement, mais plus lentement, l'iodure réagit également avec l'iodate, pour donner de l'iode, qui forme un complexe bleu-violet avec l'amidon.

ORANGEADE CHRONOMETRIQUE

Dans un bécher, dissoudre 1 spatule d'arsénite de sodium dans 20-30ml d'eau; ajouter 2-3ml d'acide acétique et homogénéiser. Dans un second bécher, dissoudre 3-4 larges spatules de thiosulfate de sodium dans 20-30ml d'eau puis homogénéiser. Verser le contenu de l'un des béchers dans l'autre, puis attendre.

Cette réaction est complexe. Le thiosulfate (S(+II)) subit une dismutation partielle (réduction en sulfure S(-II) et oxydation en sulfite S(+IV)). Le précipité formé (orpiment, jaune d'or) est un sulfure d'arsenic As_2S_3 . L'apparition du précipité est retardée car la vitesse de réaction est lente.

OSCILLATEUR A L'ION BROMATE

Dans un large bécher, introduire 90ml d'eau et 5ml d'acide sulfurique concentré. En agitant pour dissoudre, ajouter 2 spatules d'acide malonique, 1 spatule de bromate de potassium, puis 1 pointe de spatule de sulfate de manganèse.

Agiter vigoureusement le mélange et observer les changements de coloration.

Cette réaction oscillante est complexe; 18 étapes successives ont été proposées pour expliquer l'oscillation de l'incolore au brun durant plusieurs minutes. L'acide malonique est oxydé en dioxyde de carbone (formation de bulles); d'autre part, le manganèse passe de l'état Mn^{+2} (incolore) à l'état Mn^{+4} (brun). D'autres intermédiaires ont été identifiés : acide formique ($HCOOH$) et acide bromomalonique ($BrCH(COOH)_2$).

Les équilibres des réactions chronométriques et oscillantes ne sont pas toujours entièrement élucidés; ces réactions sont contrôlées par des cinétiques (vitesses de réaction) dépendantes de la température (pour s'en assurer, il est loisible d'effectuer la première réaction chronométrique à des températures différentes). Plusieurs de ces réactions sont fonction des quantités absolues de réactifs; l'intensité des colorations obtenues peut être réhaussée par l'utilisation de volumes plus importants de réactifs.

4.7 EBULLITION SPONTANEE

TEMPS REQUIS

Environ 10 minutes.

BUTS DE L'EXPERIENCE

Préparer un mélange de 2 liquides qui entrent en ébullition spontanée.

MATERIEL DE TRAVAIL

1 éprouvette, pipettes gradués 10ml, pierres à ébullition.

REACTIFS

Formiate de méthyle ($HCOOCH_3$), pentane (C_5H_{12}).

MANIPULATIONS

Introduire, dans une éprouvette, 2-3 pierres à ébullition, 3.6ml de formiate de méthyle et 6.4ml de i-pentane. Homogénéiser et observer.

EXPLICATIONS

Les points d'ébullition du formiate de méthyle et du pentane sont de $31.7^{\circ}C$ et de $36.2^{\circ}C$. Lorsque ceux-ci sont mélangés, ils forment un système azéotropique intime, caractérisé par un point d'ébullition unique, proche de $22^{\circ}C$. Il n'est pas possible de séparer par distillation un mélange azéotropique (voir à ce sujet la distillation du dissolvant pour vernis à ongles, dans le module 3).

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES, SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES

5.1 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES DE NIVEAU SECONDAIRE I

N. Furer, B. Weber; **Approche du Monde de la Chimie** (1989); Editions LEP, Lausanne.
M. Cosandey; **Laboratoire de Chimie "Do It Yourself"**, cours 571N et 779 (1986, 1988); Centre de Perfectionnement et de Formation Complémentaire, Lausanne.
A. Wilkes; **Les Expériences des Petits Savants** (1991); Larousse, Paris (France).
Dossier Alimentation; Union Centrale des Producteurs Suisses de Lait, Berne.

REFERENCES DE NIVEAU CHIMIE GENERALE

S.M. Gerber; **Chemistry and Crime; from Sherlock Holmes to Today's Courtroom** (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
K. Hutton; **Comprendre la Chimie** (1973); Marabout Université, Verviers (Belgique).
P. Depovere; **La Chimie Exocharmique** (1993); De Bœck-Wesmael; Bruxelles (Belgique).
B. Selinger; **Chemistry in the Marketplace** 4th edition (1989); Harcourt Brace Jovanovich, Sydney (Australia).
C.L. Borgford, L.R. Summerlin; **Chemical Activities, Teacher Edition** (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
L.R. Summerlin, J.L. Ealy; **Chemical Demonstrations, a Source Book for Teachers, vol. 1**, 2nd edition (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).
L.R. Summerlin, C.L. Borgford, J.L. Ealy; **Chemical Demonstrations, a Source Book for Teachers, vol. 2**, 2nd edition (1988); American Chemical Society, Washington (U.S.A.).

REFERENCES DE NIVEAU PROPEDEUTIQUE

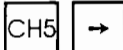
P.A. Margot, C. Lennard, et collaborateurs; **Aide-Mémoire de Criministique** (1991); Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne, Lausanne.
N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. De Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel, C.L. Stevens; **Organic Chemistry**, 2nd edition (1976); Worth Publishers, New York (U.S.A.).
A. Streitwieser, C.H. Heathcock; **Introduction to Organic Chemistry**, 3rd edition (1985); Macmillan, New York (U.S.A.).
Journal of Chemical Education.
Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition (1992-1993); CRC Press, Boca Raton (U.S.A.).

5.2 SUBSTANCES CHIMIQUES ET PRODUITS COURANTS UTILISES

La liste qui suit contient toutes les substances chimiques utilisées dans les expériences de base et optionnelles de ce cours. Les produits courants sont décrits à la suite des substances chimiques.

Les indications apportées pour la préparation de solutions de concentrations voulues ne sont, dans la plupart des cas, que semi-quantitatives (masses et volumes arrondis).

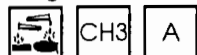
La toxicité des substances chimiques, selon les directives de la communauté européenne et les directives suisses, ainsi que leur mode d'élimination, sont indiqués pour chaque substance sous forme de pictogrammes. Leur signification est donnée à la fin de ce chapitre.

ACETATE DE CALCIUMCa(CH₃COO)₂·nH₂O

référence 2.3
 état solide
 masse moléculaire 158.17 + n·18.02(g/mol)

ACIDE ACETIQUE

acide éthanoïque

CH₃COOH

référence 3.1, 4.4, 4.6
 état liquide
 masse moléculaire 60.05(g/mol)
 densité 1.05(g/ml)
 concentration 17.5(mol/l)

solution concentrée : utiliser tel quel
 solution 15% : ajuster 15ml CH₃COOH à 100ml
 avec H₂O

ACIDE N-ACETYLANTHRANILIQUE

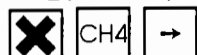
acide 2-acétamidobenzoïque

CH₃CONHC₆H₄COOH

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 179.18(g/mol)

ACIDE MALONIQUE

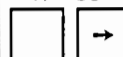
acide dicarboxylique

CH₂(COOH)₂

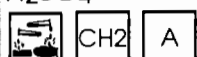
référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 104.06(g/mol)

ACIDE STEARIQUE

acide octadécanoïque

C₁₇H₃₅COOH

référence 2.3, 4.3
 état solide
 masse moléculaire 284.49(g/mol)

ACIDE SULFURIQUEH₂SO₄

référence 4.6
 état gaz

masse moléculaire 98.08(g/mol)
 concentration 18.2(mol/l) (97%, 1.84(g/ml))

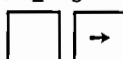
ALCOOL POLYVINYLIQUE(CH₂CHOH)_x

référence 4.3
 état solide
 masse moléculaire x·44.05(g/mol)

plusieurs qualités d'alcool polyvinylique sont disponibles; l'alcool utilisé dans cette expérience présente un degré de polymérisation de 2000 approximativement (x=2000)

ALUMINE

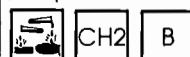
oxyde d'aluminium

Al₂O₃

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 101.96(g/mol)

AMIDON(C₆H₁₀O₅)_x

référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire x·162.14(g/mol)

AMMONIAQUENH₄OH

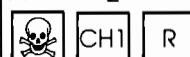
référence 4.5
 état (ammoniac NH₃) gaz
 masse moléculaire (NH₃) 17.03(g/mol)
 masse moléculaire (NH₄OH) 35.05(g/mol)
 concentration 12.7(mol/l) (24%, 0.9(g/ml))

solution concentrée : utiliser tel quel

le terme "ammoniac" se réfère au composé gazeux NH₃, tandis que "ammoniaque" se réfère à une solution de ce composé

ARSENITE DE SODIUM

métaarsenite de sodium

NaAsO₂

référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 129.91(g/mol)

7,8-BENZOFLAVONE α -naphthoflavone $C_{19}H_{12}O_2$ 

(solution finale)

référence 3.1
 état solide
 masse moléculaire 272.31(g/mol)

réactif 1 : dissoudre 0.3g de benzoflavone dans
 10ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2)

réactif 2 : dissoudre 0.1g d'iode (I_2) dans 100ml
 de cyclohexane (C_6H_{12})

solution de benzoflavone : avant usage, ajouter
 2ml de réactif 1 à 100ml de réactif 2; laisser
 reposer 10 minutes

BICARBONATE DE SODIUM

hydrogénocarbonate de sodium

 $NaHCO_3$ 

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 84.01(g/mol)

BOROHYDRURE DE SODIUM $NaBH_4$ 

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 37.83(g/mol)

BROMATE DE POTASSIUM $KBrO_3$ 

référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 167.01(g/mol)

CALMAGITE

acide 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-5-méthylphénylazo)naphthalène-2-carboxylique)

 $C_{17}H_{14}N_2O_5S$ 

référence 4.2
 état solide
 masse moléculaire 358.38(g/mol)

CARBONATE DE SODIUM $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ 

référence 2.2, 4.5
 état solide
 masse moléculaire 124.00(g/mol)

CHARBON ACTIF

C



référence 2.2
 état solide
 masse moléculaire 12.00(g/mol)

CHLOROFORME

trichlorométhane

 $CHCl_3$ 

référence 3.2
 état liquide
 masse moléculaire 119.38(g/mol)
 densité 1.48(g/ml)

CHLORURE DE BUTYLE

1-chlorobutane

 C_4H_9Cl 

référence 3.2
 état liquide
 masse moléculaire 92.57(g/mol)
 densité 0.89(g/ml)

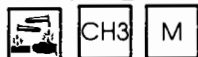
CHLORURE DE CALCIUM $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 

référence 2.2, 4.2
 état solide
 masse moléculaire 147.02(g/mol)

solution 0.1M : ajuster 1.5g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ à 100ml
 avec H_2O

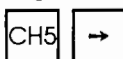
CHLORURE DE COBALT $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 

référence 2.2, 4.4
 état solide
 masse moléculaire 237.93(g/mol)

CHLORURE DE FER FERRIQUEFeCl₃·6H₂O

référence 3.2
 état solide
 masse moléculaire 270.30(g/mol)

solution 2% : ajuster 2g de FeCl₃·6H₂O à 100ml
 d'eau acidifiée à pH2-3 avec HCl_{conc}.

CHLORURE DE MAGNESIUMMgCl₂·6H₂O

référence 4.2
 état solide
 masse moléculaire 203.31(g/mol)

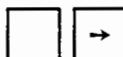
solution 0.1M : ajuster 2g MgCl₂·6H₂O à 100ml
 avec H₂O

CHLORURE DE MERCUREHgCl₂

référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 271.50(g/mol)

CHLORURE D'OXALYLEC₂O₂Cl₂

référence 4.5
 état liquide
 masse moléculaire 126.93(g/mol)
 densité 1.48(g/ml)

CHLORURE DE RUTHENIUM BIPYRIDYLEC₃₀H₂₄Cl₂N₆Ru·6H₂O (Ru(bipy)₃Cl₂)

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 748.63(g/mol)

solution 0.001M : ajuster 0.75g Ru(bipy)₃Cl₂ et
 50ml H₂SO₄ concentré à 1000ml avec H₂O

DICHLOROMETHANE

chlorure de méthylène

CH₂Cl₂

référence 4.5
 état liquide

masse moléculaire 84.93(g/mol)
 densité 1.33(g/ml)

9,10-DIPHENYLANTHRACENEC₂₆H₁₈

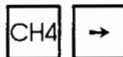
référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 330.43(g/mol)

ETHANOL

alcool éthylique

CH₃CH₂OH

référence 2.3, 4.3, 4.4, 4.5
 état liquide
 masse moléculaire 46.07(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

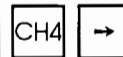
ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE DE SODIUMcomplexon (Na₂EDTA, EDTA)C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O

référence 2.2, 4.2
 état solide
 masse moléculaire 372.24(g/mol)

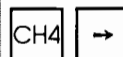
solution 0.02M : ajuster 0.75g du composé solide
 à 100ml avec H₂O

FERROCYANURE DE POTASSIUM

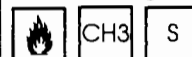
hexacyanoferrate (II) de potassium

K₄Fe(CN)₆·3H₂O

référence 2.2
 état solide
 masse moléculaire 422.41(g/mol)

FLUORESCEINEC₂₀H₁₂O₅

référence 2.3, 4.3, 4.5
 état solide
 masse moléculaire 332.32(g/mol)

FORMIATE DE METHYLEHCOOCH₃

référence 4.7

état liquide
 masse moléculaire 60.05(g/mol)
 densité 0.97(g/ml)

GLUCOSE

dextrose
 $C_6H_{12}O_6$



référence 2.4
 état solide
 masse moléculaire 180.16(g/mol)

HUILE MINERALE

nujol



référence 2.3
 état liquide
 densité 0.84(g/ml)

l'huile minérale est un mélange d'hydrocarbures
 liquides de masses moléculaires 200-250(g/mol)

HYDROXYDE DE SODIUM

NaOH

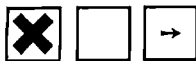


référence 2.1, 2.2, 3.1, 4.1, 4.2, 4.3, 4.5
 état solide
 masse moléculaire 40.00(g/mol)

HYDROXYNAPHTOL BLEU

sel de sodium de l'acide 3-hydroxy-
 4-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-
 naphthalène-2,7-disulfonique

$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{11}S_3$



référence 2.2, 4.2
 état solide
 masse moléculaire 620.46(g/mol)

IODATE DE POTASSIUM

KIO_3



référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 214.00(g/mol)

IODE

I_2

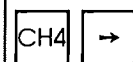


référence 3.1

état solide
 masse moléculaire 253.81(g/mol)

IODURE DE POTASSIUM

KI



référence 2.2
 état solide
 masse moléculaire 166.01(g/mol)

LEUCOMALACHITE VERT

p,p'-benzylidènebis-N,N-diméthyl-
 aniline

$C_{23}H_{26}N_2$



référence 3.1
 état solide
 masse moléculaire 330.5(g/mol)

solution 0.1% : dissoudre 0.1g du solide dans 65ml
 d'acide acétique (CH_3COOH) et 35ml d'eau

LUCIGENINE

dinitrate de N,N'-diméthyl-9,9'-
 biacridinium

$C_{28}H_{22}N_4O_6$



référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 510.51(g/mol)

LUMINOL

3-aminophthalhydrazide

$C_8H_{17}N_3O_2$



référence 3.1, 4.5
 état solide
 masse moléculaire 177.16(g/mol)

solution 0.1% fraîche : ajuster 0.1g $C_8H_{17}N_3O_2$,
 20ml H_2O_2 et 5g Na_2CO_3 à 100ml avec H_2O

METHANOL

alcool méthylique

CH_3OH



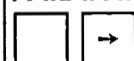
référence 3.1, 3.2, 4.4
 état liquide
 masse moléculaire 32.04(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

NITRATE DE PLOMBPb(NO₃)₂

référence 2.2
 état solide
 masse moléculaire 331.20(g/mol)

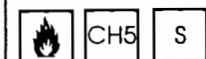
OXYDE DE PLOMBPbO₂

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 239.19(g/mol)

PARAFFINE

référence 2.3
 état solide

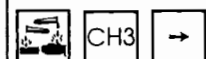
la paraffine est un mélange d'hydrocarbures solides, dont le composé majeur est le pentacosane (C₂₅H₅₂)

PENTANEC₅H₁₂

référence 4.7
 état liquide
 masse moléculaire 72.15(g/mol)
 densité 0.63(g/ml)

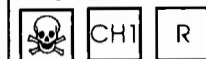
PEROXYDE D'HYDROGENE

eau oxygénée

H₂O₂

référence 2.4, 3.1, 4.5
 état liquide
 masse moléculaire 34.02(g/mol)
 concentration 9.8(mol/l) (30%, 1.11(g/ml))

solution 6% : ajuster 20ml H₂O₂ à 100ml avec H₂O

PERYLENEC₂₀H₁₂

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 252.32(g/mol)

i-PROPANOL

isopropanol

2-propanol

alcool isopropylique

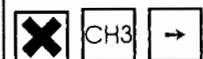
CH₃CHOHCH₃

référence 4.4
 état liquide
 masse moléculaire 60.11(g/mol)
 densité 0.79(g/ml)

PYROSULFITE DE SODIUM

métabisulfite de sodium

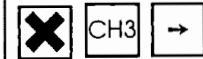
disulfite de sodium

Na₂S₂O₅

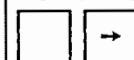
référence 4.6
 état solide
 masse moléculaire 190.10(g/mol)

RHODAMINE B

tétraéthylrhodamine

C₂₈H₃₁ClN₂O₃

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 479.02(g/mol)

RHODIZONATE DE SODIUMC₆O₆Na₂

référence 3.1
 état solide
 masse moléculaire : 214.04(g/mol)

RUBRENE

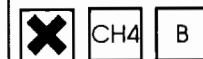
5,6,11,12-tétraphénylnaphthacène

C₄₂H₂₈

référence 4.5
 état solide
 masse moléculaire 532.69(g/mol)

SILICATE DE SODIUM

verre liquide

Na₂Si₃O₇

référence 2.2
 état liquide

masse moléculaire 242.23(g/mol)
densité 1.39(g/ml)

la solution qui est disponible dans le commerce contient de la silice (SiO₂, environ 27%) dissoute dans l'hydroxyde de sodium (NaOH, environ 14%)

SOLUTION DE BENEDICT

(solution finale)

référence 2.4

réactif 1 : dissoudre 17.4g de citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) et 10g de carbonate de sodium (Na₂CO₃) dans 85ml d'eau chauffée

réactif 2 : dissoudre 1.7g de sulfate de cuivre (CuSO₄·5H₂O) dans 10ml d'eau

solution de Benedict : sous agitation constante, ajouter le réactif 2 au réactif 1, puis compléter à 100ml avec de l'eau

SOLUTION DE DRAGENDORFF

(solution finale)

référence 3.2

dissoudre 1g d'oxynitrate de bismuth (BiONO₃) dans 3ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré (chauffer légèrement); diluer à 20ml avec de l'eau, puis ajouter 1g d'iodure de potassium (KI)

SOLUTION DE GRIESS

(solution finale)

référence 3.1

réactif 1 : dissoudre 0.5g d'acide sulfanilique (acide 4-aminobenzènesulfonique; C₆H₇NO₃S) dans 100ml d'eau

réactif 2 : dissoudre 0.3g d'α-naphtol (C₁₀H₈O) dans quelques millilitres d'éthanol, et ajuster à 100ml avec de l'eau

solution de Griess : mélanger le réactif 1 et le réactif 2; cette solution est stable environ 2 mois à l'abri de la lumière

SULFATE DE CUIVRE

CuSO₄·5H₂O

référence 4.5

état solide

masse moléculaire 249.68(g/mol)

SULFATE DE FER FERRIQUE AMMONIACAL

NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O

référence 2.2

état solide

masse moléculaire 482.19(g/mol)

SULFATE DE MANGANESE

MnSO₄·H₂O

référence 4.6

état solide

masse moléculaire 151.00(g/mol)

TAMPON pH4.5

CH₃COOH/CH₃COONa

référence 3.2

ajouter 0.82g d'acétate de sodium (CH₃COONa) et 1ml d'acide acétique (CH₃COOH) 100% à 100ml avec de l'eau; vérifier le pH de la solution, et ajuster en ajoutant l'un des 2 composés

TAMPON pH6.5

KH₂PO₄/NaOH

référence 2.4

dissoudre 6g de dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) puis 0.5g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 100ml d'eau; vérifier le pH et ajuster en ajoutant l'un des 2 composés

TAMPON pH8

NaHCO₃

référence 3.2

dissoudre 0.84g de bicarbonate de sodium (NaHCO₃) dans 100ml d'eau; vérifier le pH de la solution et ajuster en ajoutant du carbonate de sodium ou de l'acide chlorhydrique dilué

TAMPON pH10

NH₄Cl/NH₄OH

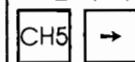
référence 4.2

compléter 6.8g de chlorure d'ammonium

(NH_4Cl) puis 57ml d'ammoniaque (NH_4OH) concentré à 100ml avec de l'eau; vérifier le pH de la solution, et éventuellement ajuster en ajoutant l'un des 2 composés

TETRABORATE DE SODIUM

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



référence 2.3, 4.3
état solide
masse moléculaire 201.22(g/mol)

TETRACENE

benz(b)anthracène
naphthacène

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$

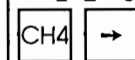


référence 4.5
état solide
masse moléculaire 228.30(g/mol)

THIOSULFATE DE SODIUM

hyposulfite de sodium

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



référence 4.6
état solide
masse moléculaire 248.18(g/mol)

PLAQUE DE CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

référence 3.2, 4.4

la plaque de chromatographie sur couche mince (CCM) est constituée d'une feuille de plastique recouverte de gel de silice (SiO_2)

la maison Merck fournit toute une série de plaques de grande qualité pour la chromatographie sur couche mince

PRODUITS COURANTS

référence 2.1, 2.2, 2.3, 2.4,
. 3.1, 3.2, 4.1, 4.2, 4.4

le matériel et les produits courants utilisés dans ces expériences proviennent presque exclusivement du panier de la ménagère (eau de Javel, paille pour animaux, treillis métallique, protèges-langes, tissus de coton et gaze, tiges de coton, lait, vinaigre, poudre à lever, parfum, pommes de terre, salade verte, sirop de fruits, bananes, maizena, teinture d'iode, jus d'oranges, jus de carottes, tablettes de vitamine C effervescentes, thé, cigarettes, solution anti-verrues, craies, feutres de couleur, jus de citron, Smarties)

l'eau de Javel contient de l'hypochlorite de sodium NaOCl à 3% et du chlorure de sodium NaCl ; utiliser l'eau de Javel sans détergent (formation de mousse)

la paille pour animaux peut être substituée par des petits copeaux de bois pour la préparation du papier

les treillis métalliques cerclés d'un cadre rigide en métal, utilisés pour diffuser la flamme des cuisinières à gaz, sont adaptés au couchage du papier

utiliser des protèges-langes à jeter et non des couches (qui sont recouvertes d'un film en matière synthétique et possèdent des fronces élastiques) pour coucher la pulpe de papier

le lait entier contient plus de protéines et de calcium que le lait écrémé, mais il est possible d'utiliser ce dernier pour préparer la colle et les peintures et pour déterminer le calcium et le magnésium

utiliser un sirop de fruits contenant du sucre, si sa présence doit être mise en évidence avec la solution de Benedict

utiliser des bananes vertes, normalement mûres, et excessivement mûres (noircies) pour mettre en évidence la transformation d'amidon en sucres

les tablettes de vitamine C (acide ascorbique) effervescentes sont plus faciles à solubiliser que les préparations pharmaceutiques de vitamine C pure

la solution anti-verrues est obtenue en pharmacie; elle contient de l'acide salicylique et de l'acide lactique dissous dans l'éthanol; il est possible de se procurer directement l'acide salicylique pur en pharmacie

doper les urines avec de la nicotine (extraite de cigarettes), de la caféine (extraite du thé), ou de l'acide salicylique (se le procurer pur en pharmacie, ou utiliser une solution anti-verrues); en effet, la méthode d'extraction/séparation/détection présentée est suffisamment sensible pour mettre en évidence ces composés lorsqu'ils sont présents en concentrations moyenne à élevée (> 0.05g/l d'urine), mais pas assez sensible pour les concentrations normale à faible

les tissus perforés par une arme à feu ont été fournis par Monsieur Alain Gallusser, de l'Institut de Police Scientifique et de Criminologie; la munition utilisée est de type 9mm, "sale", tirée à moins de 20cm

le sang permettant de tacher les tissus de coton peut être obtenu auprès des abattoirs de Lausanne (se munir d'un récipient)

TOXICITE DES SUBSTANCES CHIMIQUES directives européennes

dans la communauté européenne, les substances toxiques sont réparties en 3 catégories, selon le type de danger qu'elles présentent :

pouvoir de réaction : substances explosibles, substances favorisant l'incendie, substances facilement inflammables

toxicité aiguë : substances toxiques, substances nocives

toxicité à action locale : substances irritantes, substances corrosives



SUBSTANCES EXPLOSIBLES :

substances qui peuvent exploser dans des conditions déterminées; éviter les chocs, secousses, frictions, formation d'étincelles et influence de la chaleur



SUBSTANCES FAVORISANT L'INCENDIE :

substances pouvant enflammer des substances combustibles ou provoquer des incendies et compliquer ainsi la lutte contre l'incendie; éviter tout contact avec des substances combustibles



SUBSTANCES FACILEMENT INFLAMMABLES :

substances spontanément inflammables; éviter le contact avec l'air
substances gazeuses, facilement inflammables; empêcher la formation de mélanges gaz-air inflammables et éloigner les causes d'inflammation
substances sensibles à l'humidité; éviter le contact avec l'eau et l'humidité
liquides combustibles; tenir éloigné des flammes nues, des sources de chaleur et des étincelles



SUBSTANCES TOXIQUES :

possibilité de graves désordres de la santé ou même de mort après inhalation, ingestion, pénétration ou absorption par voie cutanée; éviter tout contact corporel et, en cas de malaise, consulter immédiatement un médecin



SUBSTANCES NOCIVES OU IRRITANTES :

substances nocives, provoquant de faibles altérations de la santé : éviter tout contact corporel ainsi que l'inhalation des vapeurs et, en cas de malaise, consulter un médecin

substances irritantes, provoquant une irritation de la peau, des yeux et des voies respiratoires : ne pas respirer les vapeurs et éviter tout contact avec la peau et les yeux



SUBSTANCES CORROSIVES :

substances au contact desquelles les tissus vivants et les matériaux se détruisent; ne pas respirer les vapeurs et éviter tout contact avec la peau, les yeux ainsi que les vêtements

TOXICITE DES SUBSTANCES CHIMIQUES directives suisses

en Suisse, les substances toxiques sont réparties en 5 classes, selon l'ensemble des dangers qu'elles présentent et auxquels la santé est exposée, indépendamment du pouvoir de réaction; les 5 classes sont définies par la dose létale, donnée ci-après pour un homme de 70kg, et par le mode d'action de la substance

CH1

CLASSE DE TOXICITE 1 :

substance corrosive, caustique, irritante
dose mortelle < 0.35g
les substances cancérigènes, mutagènes et tératogènes sont toutes dans la classe 1, même si leur dose mortelle est supérieure à 0.35g
étiquette caractérisée par une bande noire avec tête de mort et le mot POISON

CH2

CLASSE DE TOXICITE 2 :

substance corrosive, caustique, irritante
dose mortelle 0.35-3.5g
étiquette avec une bande noire, une tête de mort et le mot POISON

CH3

CLASSE DE TOXICITE 3 :

substance corrosive, caustique, irritante
dose mortelle 3.5-35g
étiquette avec une bande jaune

CH4

CLASSE DE TOXICITE 4 :

dose mortelle 35-140g
étiquette avec une bande rouge

CH5

CLASSE DE TOXICITE 5 :

dose mortelle 140-350g
étiquette avec une bande rouge

SUBSTANCES HORS CLASSE DE TOXICITE SUISSE

ELIMINATION DES SUBSTANCES CHIMIQUES

les recommandations données ici ne s'appliquent qu'aux substances chimiques utilisées dans les expériences de ce cours aux concentrations indiquées

→

élimination à l'évier (liquides) ou à la poubelle (solides)

A

élimination dans le récipient pour acides

B

élimination dans le récipient pour bases

M

élimination dans le récipient pour composés métalliques

R

recupération individuelle

S

élimination dans le récipient pour solvants

6. EQUATIONS DES REACTIONS CHIMIQUES

Les équations des réactions chimiques présentées aux chapitres 3, 5, 6 et 7 (travaux pratiques) sont données ci-dessous dans l'ordre chronologique.

La notation utilisée dans les équations chimiques a la signification suivante :

- La flèche symbolise le sens de la réaction, \longrightarrow , qui s'écrit de gauche à droite; une réaction réversible est indiquée par 2 flèches inversées, \rightleftharpoons .
- Les réactifs sont écrits à gauche de la flèche, les produits à droite.
- Une flèche \downarrow à la suite d'une substance ($\text{CaCO}_3\downarrow$) indique un solide.
- Une flèche \uparrow à la suite d'une substance ($\text{Cl}_2\uparrow$) indique un gaz.
- La phase dans laquelle se trouve une substance est notée en indice, entre parenthèses, à la suite de cette dernière ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{éthanol})$).

6.1 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 2

PREPARATION RAPIDE DE PAPIER

- (1) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \xrightarrow{\text{NaOH}} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{m<n}$ (dégradation du polymère)
- (2) neutralisation de l'excès de NaOH; dissolution/élimination des impuretés
- (3) oxydation des impuretés organiques résiduelles par $\text{Cl}_2\uparrow$ (p.ex : chloration de doubles liaisons et de centres aromatiques)
- (4) dissolution/élimination des impuretés résiduelles
- (5) couchage des fibres de cellulose $((\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_{m<n})$

TRANSFORMATIONS LACTEES

PREPARATION DE COLLE

- (1) coagulation de la caséine en milieu acide
- (2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{CO}_3$
 $\text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

PREPARATION DE PEINTURES

- (1) $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3\downarrow$ (blanc)
 $\text{CoCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CoCO}_3\downarrow$ (lavande)
 $2\text{CoCl}_2 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6\downarrow$ (vert)
 $\text{CoCl}_2 + \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CoSi}_3\text{O}_7\downarrow$ (bleu royal)
 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \longrightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{PbI}_2\downarrow$ (jaune)
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \longrightarrow \text{KNH}_4\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KFe}_2(\text{CN})_6\downarrow$ (bleu)
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{NaOH} \longrightarrow \text{NaNH}_4\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ (brun)
C est insoluble dans l'eau (noir)

- (2) coagulation de la caséine en milieu acide
- (3) broyage du mélange caséine-pigment (liant-précipité)

DETERMINATION DU CALCIUM DANS LE LAIT

- (1) $\text{Na}_2\text{EDTA} + \text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH, pH13}} 2\text{NaCl} + \text{CaEDTA}$ (complexe fort)
fin de dosage : apparition du complexe violet Ca^{+2} -hydroxynaphtol bleu
- (2) réaction identique; moins de CaCl_2 ajouté (Ca^{+2} déjà présent dans le lait)

COLLOIDES ET EMULSIONS

CARBURANT SEMI-SOLIDE

- (1) $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \xrightarrow{\text{eau}} \text{Ca}^{+2} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$ (solubilisation)
- (2) $\text{Ca}^{+2} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \xrightarrow{\text{éthanol}} \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{éthanol})$ (précipitation)
formation d'une émulsion acétate de calcium-éthanol

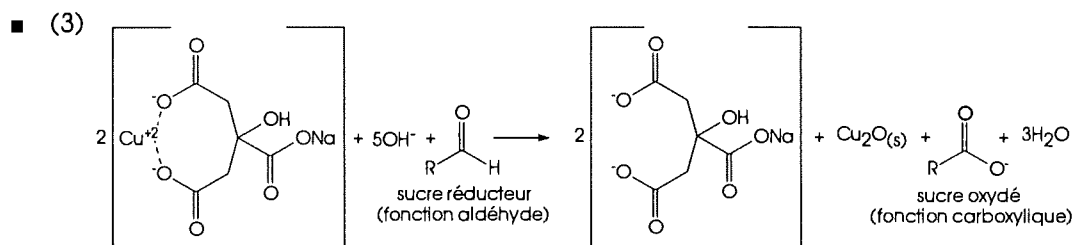
CREME DE NETTOYAGE CORPOREL

- (1) dissolution de l'acide stéarique dans une solution paraffine-huile chaude
- (2) formation d'une émulsion entre phases organique et aqueuse

AMIDON, SUCRES, ENZYMES, VITAMINE C ET ALIMENTS

AMIDON ET SUCRES

- (1) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ (complexation; coloration)
- (2) réaction identique (concentration faible d'amidon dans la banane mûre)

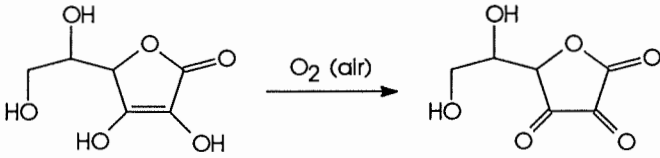
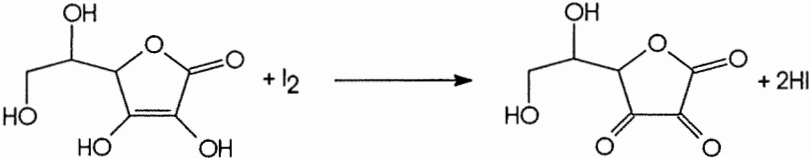


- (4) réaction identique (concentration faible de sucre dans la banane verte)

ROLE DES ENZYMES

- (1) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ (complexation; coloration)
- (2) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \xrightarrow{\text{salive (amylase); pH6.5}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (dégradation du polymère)
pas de complexation entre l'iode I_2 et le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ produit par la dégradation de l'amidon $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$
- (3) pas de complexation entre l'iode (I_2) et le glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)
- (4) $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{patate (catalase)}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ (cinétique = f(température))

VITAMINE C ET EFFET PROTECTEUR

- (1)
 
- (2)
 

$(C_6H_{12}O_6)_n + I_2 \longrightarrow I_2-(C_6H_{12}O_6)_n$ (complexation; coloration) + 2HI
- (3) réactions identiques aux réactions du point (2) ci-dessus

6.2 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 3

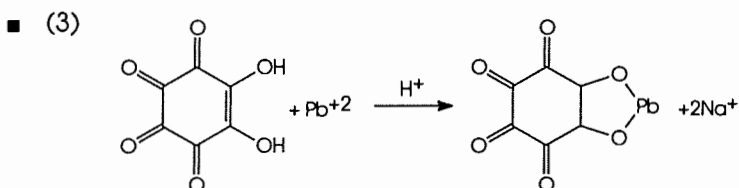
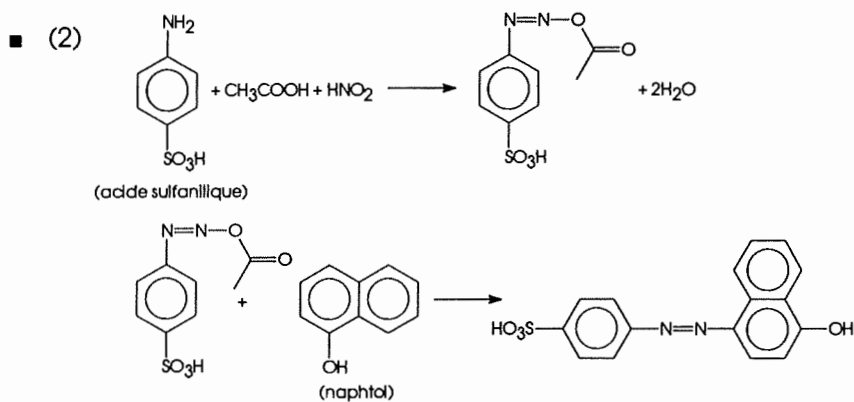
LABORATOIRE DE POLICE SCIENTIFIQUE

IDENTIFICATION DE FIBRES SYNTHÉTIQUES

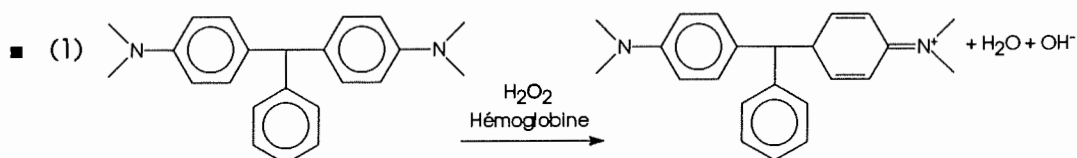
- $R-NH_2$ $R-NH-R'$ $R-CN \xrightarrow{NaOH \Delta T} NH_3 \uparrow$ (dégradation des fibres)

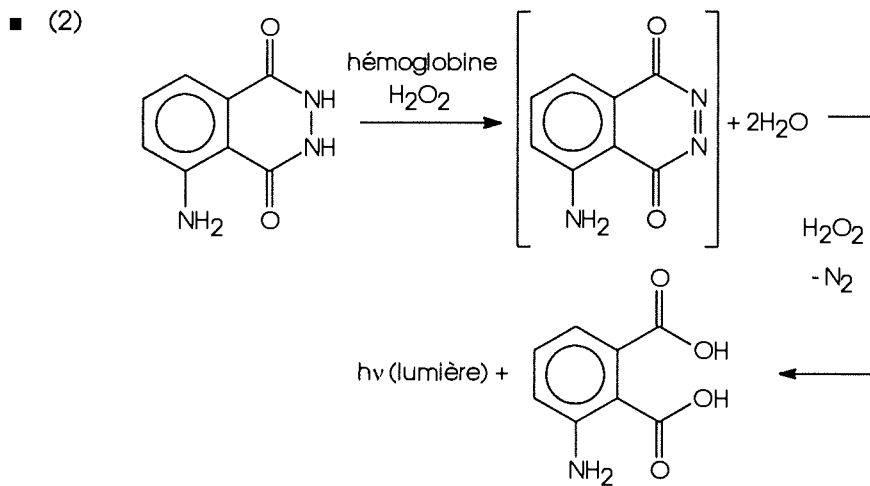
IDENTIFICATION DE TRACES DE POUDRE SUR UN TISSU

- (1) imprégnation des tissus avec les réactifs (CH_3COOH , solution de Griess)



MISE EN EVIDENCE DE SANG SUR UN TISSU





DETERMINATION D'EMPREINTES DIGITALES

- (1) $I_2 \downarrow \xrightarrow{\Delta T} I_2 \uparrow$ (sublimation de l'iode)
 $I_2 \uparrow \xrightarrow{\text{empreintes digitales}} I_2 \downarrow$ (fixation sur les graisses)
- (2) immobilisation de l'iode par la 7,8-benzoflavone

DETERMINATION DE SUBSTANCES XENOBIOTIQUES PRESENTES DANS DES URINES

PREPARATION DE SOLUTIONS TEMOINS

- (1) caféine(eau) ——— caféine(chloroforme) (extraction de la caféine)
- (2) nicotine(eau) ——— nicotine(chlorure de butyle) (extraction de la nicotine)
- (3) évaporation des solvants (chloroforme, chlorure de butyle, éthanol)

PREPARATION DES ECHANTILLONS D'URINE

- (1) extraction de caféine, nicotine, acide salicylique de l'urine
- (2) évaporation des solvants (chloroforme, chlorure de butyle)

SEPARATION DES SOLUTIONS TEMOINS ET DES EXTRAITS D'URINE

- séparation physique des composés (caféine, nicotine, acide salicylique) par chromatographie sur couche mince

IDENTIFICATION DES SUBSTANCES XENOBIOTIQUES SEPARÉES

- réaction Bi^{+3}/I^- /amines : structure du précipité non élucidée
- réaction Fe^{+3} /acide salicylique : structure du complexe non élucidée

6.3 REACTIONS CHIMIQUES DU CHAPITRE 4

PREPARATION DE PAPIER DE QUALITE

- voir les réactions pour la préparation rapide de papier

DETERMINATION DU CALCIUM ET DU MAGNESIUM DANS LE LAIT

- (1) $\text{Na}_2\text{EDTA} + \text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{NaOH, pH13}} 2\text{NaCl} + \text{CaEDTA}$ (complexe fort)
fin de dosage : apparition du complexe violet Ca^{+2} -hydroxynaphtol bleu
- (2) réaction identique; moins de CaCl_2 ajouté (Ca^{+2} déjà présent dans le lait)
- (3) $\text{Na}_2\text{EDTA} + \text{MgCl}_2 \xrightarrow{\text{tampon pH10}} 2\text{NaCl} + \text{MgEDTA}$ (complexe fort)
fin de dosage : apparition du complexe rouge-violet Mg^{+2} -calmagite
- (4) réaction identique; moins de MgCl_2 ajouté (Ca^{+2} , Mg^{+2} déjà présents dans le lait)

COLLOIDES ET POLYMERES

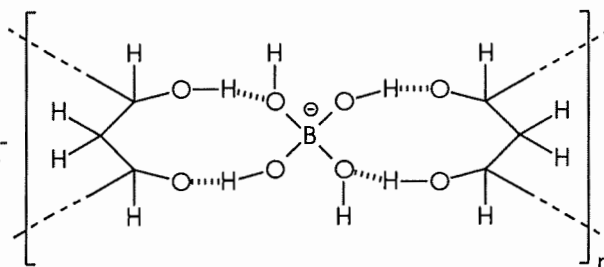
CARBURANT SOLIDE POUR RECHAUD

- $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{éthanol}} \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^-\text{Na}^+$ (éthanol) (saponification)

PREPARATION DE "SLIME"

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaBO}_2 + \text{B}(\text{OH})_3$ (hydrolyse du tétraborate)
 $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$

formation des ponts hydrogène
entre l'alcool polyvinylique et $\text{B}(\text{OH})_4^-$



ENCRES MYSTERIEUSES, COLORANTS ALIMENTAIRES

ENCRES MYSTERIEUSES

- (1) $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n \xrightarrow{\text{acide citrique, } \Delta T} \text{C}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ (carbonisation de la cellulose)
- (2) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\downarrow \xrightarrow{\Delta T} \text{CoCl}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ (évaporation de l'eau d'hydratation)

COMPOSITION DES ENCRES

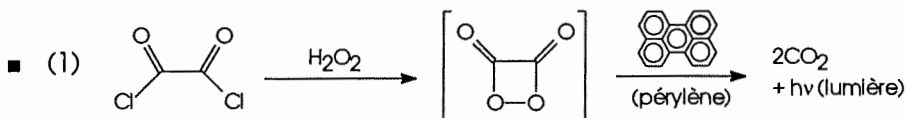
- séparations physiques des pigments par chromatographies sur craie (CaCO_3), sur papier filtre (cellulose) et sur couche mince (SiO_2)

COLORANTS ALIMENTAIRES

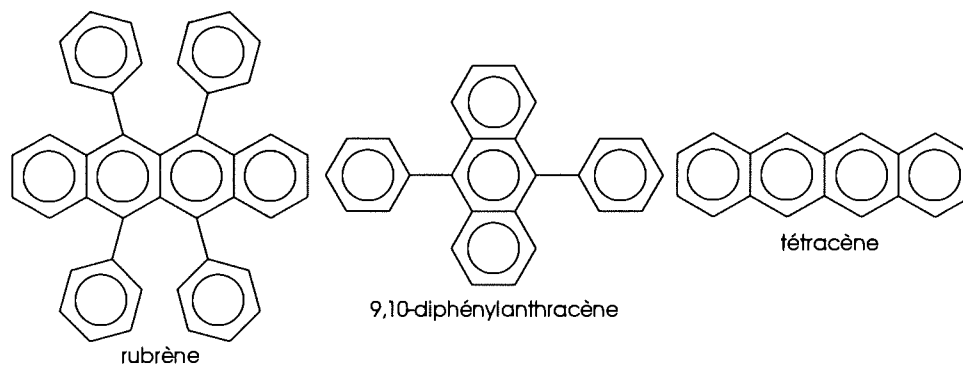
- séparation physique des colorants alimentaires par chromatographie sur papier filtre (cellulose)

EXPERIENCES LUMINESCENTES

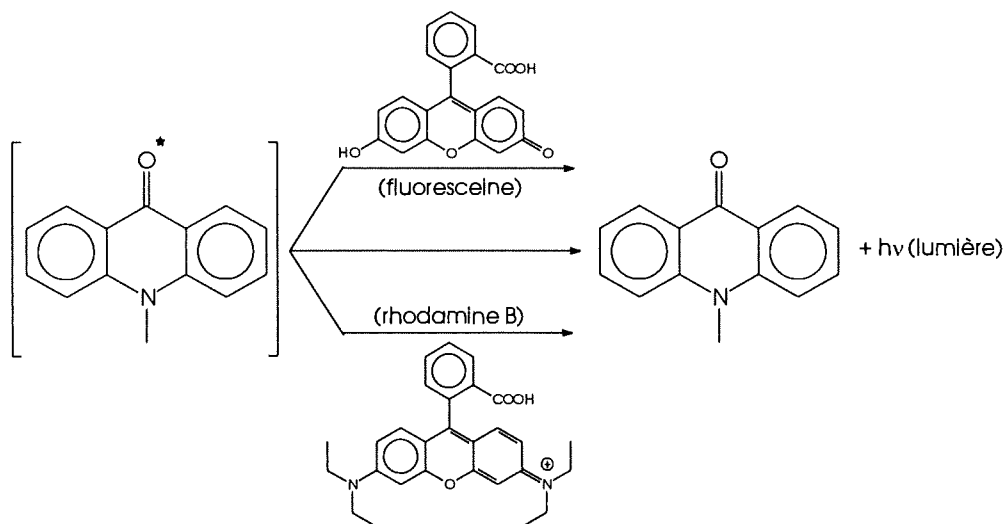
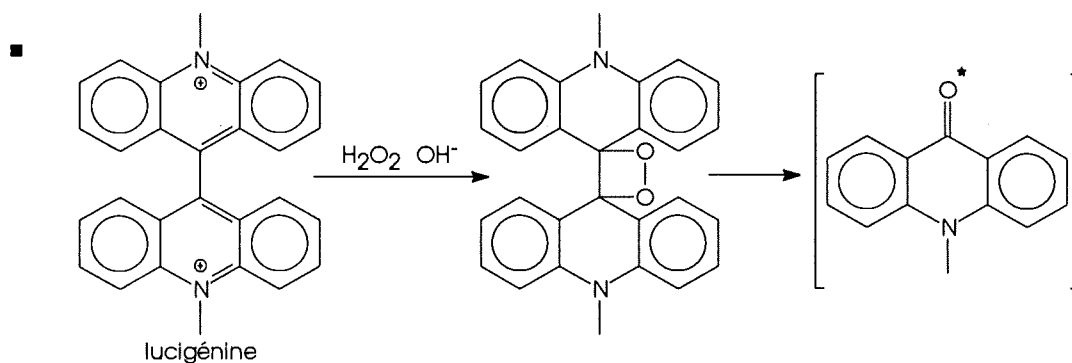
CHIMILUMINESCENCE DE COMPOSES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES



- (2) réactions identiques; le pérylène (sensibilisateur) est substitué par le rubrène puis par le 9,10-diphénylanthracène et par le tétracène



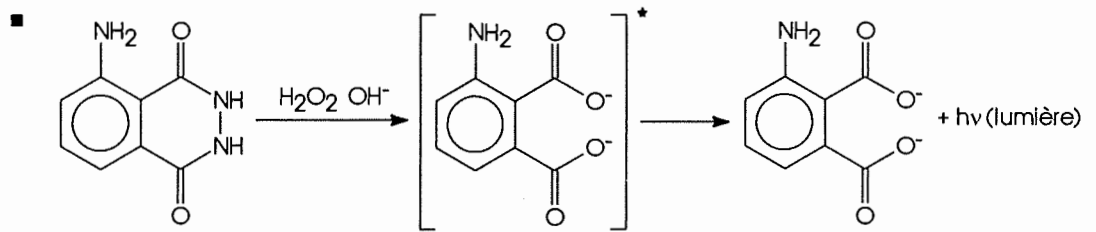
CHIMILUMINESCENCE INDIRECTE ET DIRECTE



CHIMILUMINESCENCE DU RUTHENIUM

- (1) $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2}$ $\xrightarrow{\text{dioxyde de plomb}}$ $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+3}$ (oxydation du ruthenium)
- (2) $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+3}$ $\xrightarrow{\text{borohydrure de sodium}}$ $(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2})^*$ (réduction et excitation du ruthénium)
 $(\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2})^* \longrightarrow \text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2} + \text{hv}$ (émission de lumière)

CHIMILUMINESCENCE DU LUMINOL



TRIBOLUMINESCENCE D'UN COMPOSE SOLIDE

- excitation-déexcitation de l'acide N-acétylanthranillique par contraintes mécaniques et clivage des cristaux

REACTIONS CHROMOMETRIQUES ET OSCILLANTES

CHRONOMETRES A L'ION IODATE

- (1) $\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}^- + 3\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$ (production d'iodure)
 $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (production d'iode)
 $\text{I}_2 + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{I}^- + 3\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (consommation de sulfite)
 accumulation d'iode lorsque tout le sulfite est consommé
 $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ (complexation; coloration)
- (2) réactions identiques, mais plus lentes (concentration plus faible d'iodate)
- (3) $\text{IO}_3^- + 3\text{HSO}_3^- \longrightarrow \text{I}^- + 3\text{H}^+ + 3\text{SO}_4^{2-}$ (production d'iodure)
 $2\text{I}^- + \text{Hg}^{+2} \longrightarrow \text{HgI}_2 \downarrow$ (formation du précipité orange)
 $5\text{I}^- + \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (production d'iode)
 $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n + \text{I}_2 \longrightarrow \text{I}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n$ (complexation; coloration)

ORANGEADE CHRONOMETRIQUE

- $20\text{H}^+ + 12\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{AsO}_2^- \longrightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + 6\text{HSO}_3^- + 3\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$

OSCILLATEUR A L'ION BROMATE

- réaction trop complexe (18 étapes; nombreux intermédiaires)

EBULLITION SPONTANEE

- formation d'un mélange azéotropique, avec point d'ébullition unique

7. INDEX

A

acide	2.14-2.15
acide désoxyribonucléique	3.31
acide-base	1.6-1.7, 3.27
acier	2.13
activité biologique	1.8
activité enzymatique	2.21-2.22
ADN	3.31
adulte	2.17
affinité	1.4-1.6, 3.32, 3.35-3.36, 4.43-4.45
agent anti-oxydant	2.22-2.23
agitation	1.3
alcaloïdes	3.36
aliments	2.19, 2.21, 2.23
allergie	3.26
aluminium	2.13
amidon	2.19-2.23, 3.30
amplification génétique	3.31
analyse	1.5-1.7
animaux	1.2
arme	3.29
articulations	2.23
avitaminose	2.23
azéotrope	1.5, 4.50
azote, atomes d'	1.6

B

base	2.11
Benedict	2.19-2.20
bibliothèque	2.13
bile	2.19
biochimie	1.2
biologie	1.2
biologie moléculaire	1.2
blanchiment	2.12, 4.38

C

campouls	3.26
cancer du papier	2.13
capillarité	4.43
caractérisation	1.1, 1.6-1.8
caractéristique chimique	1.2, 1.4, 1.6-1.8
carbone, atomes de	1.6
carton	2.13
caséine	2.14-2.16
catalase	2.21-2.22
catalyse	2.22, 3.29, 4.46
cellule animale	2.22
cellule végétale	2.22-2.23
cellulose	2.11, 2.13, 2.20, 4.37, 4.43-4.44
centrifugation	1.2
centrifugeuse	1.3
cheveux	3.31
chiffons	2.13
chimiluminescence	3.29, 4.45-4.47
Chine	2.13
chocolat	3.26
chromatographie	1.5-1.6, 1.8, 3.27, 3.29, 3.31, 3.35-3.36, 4.43-4.44
chromatographie sur couche mince	3.29, 3.31, 3.35-3.36
clivage	4.47
coagulation	2.14-2.15, 2.17, 4.41
colloïde	1.2, 2.18, 4.41
colonne chromatographique	1.6
colonne de distillation	1.4-1.5
coloration	1.7
complexation	1.6, 2.16-2.17, 2.19, 2.21-2.23, 4.39-4.40, 4.47-4.49

composé organique	1.6-1.8
concentration	1.7-1.8, 4.39, 4.49
contraintes mécaniques	4.48
Cook	2.23
copeaux de bois	2.13
cristaux	4.47
croissance osseuse	2.14

D

décantation	1.2
décomposition thermique	1.5
Delapenderie	3.26
densité	1.3-1.4, 3.27
dextrine	2.20-2.21
dianion	4.47
digestion	2.21
dismutation	4.49
dispersion	1.4
dissolution	1.4
dissous	1.2, 1.4-1.5
distillation	1.4-1.5, 4.50
duodénum	2.19
Duschmoel	3.25

E

ébullition	1.4, 4.37, 4.50
électron	1.6
empreinte digitale	3.31
empreintes digitales	3.26, 3.30-3.31
émulsifiant	2.18-2.19
émulsion	1.4, 2.17-2.19, 2.21, 4.42
encres invisibles	4.42-4.43
enzymes	2.19, 2.21-2.23
estomac	2.21
évaporation	3.32, 3.35, 4.43
extraction	1.2, 1.4-1.6, 1.8, 3.29, 3.32-3.34, 4.44
solvant	1.4-1.5

F

feuilles	2.20
filtration	1.2, 2.14-2.15
filtre	1.2
fluide	4.42
fluide biologique	3.31
force gravitationnelle	1.2

G

gel	2.18, 4.42
gène génétique	1.2
géochimie	1.2
géologie	1.2
globules rouges	2.14
glucides	2.14
glucose	2.19-2.21
gouache	2.16
graisses	2.14, 2.19, 3.30-3.31
gravité	1.2
groupe sanguin	3.31
gualacum	3.29
Gutenberg	2.13

H

hémoglobine	3.29-3.30
hémorragie	2.23
homogénéité	1.4-1.5
hydrocarbures	2.18
hydrogène, atomes d'	1.6
hydrolyse	2.20-2.21, 4.47-4.48

I

identification	1.1, 1.6-1.9, 3.25, 3.27-3.31, 3.36
immiscibilité	1.4-1.5
impermeabilisation	2.16
imprimerie	2.13
intermédiaire réactionnel	4.45-4.47, 4.50

L

lécithine	2.19
liaison hydrogène	1.5, 4.42
liant	2.15-2.16
lignine	2.11-2.13, 4.37-4.38
lipides	2.14
luciole	4.47
lumière	3.29
luminescence	3.29

M

machine à écrire	3.25
macromolécule	2.19
Maipighi	3.31
Manvussa	3.26
membrane	1.2
métabolisation	3.36
meurtre	3.25-3.26
microorganismes	1.2
microscopie électronique	3.27
migration	1.6, 3.35-3.36
miscibilité	1.4-1.5, 3.33
monomère	2.20-2.22
Mont Blanc	1.5

N

Nobel	2.23
nouveau né	2.17
nutrition	2.14

O

oprlment	4.49
ossature	2.17
oxydant	2.12
oxydase	2.23
oxydation-réduction	1.6, 2.11-2.12, 2.20, 2.22-2.23, 3.29, 4.37-4.38, 4.43, 4.45-4.50
oxygène, atomes d'	1.6

P

papier filtre	2.12
particulaire	1.2
Pauling	2.23
pétrochimie	1.8
phase mobile	1.6, 3.35, 4.44-4.45
phase stationnaire	1.6, 3.35, 4.44-4.45
photosynthèse	2.20
physique	1.2
pièces à conviction	3.25-3.26
pigments	2.14-2.16, 3.27, 4.42-4.44
planète	1.2
plantes	1.2, 2.20
plaque chromatographique	1.6, 3.35-3.36, 4.44
point d'ébullition	1.4-1.5, 4.50
poissons	4.47
polarité	1.4, 3.30, 3.32, 4.43-4.44
police	3.25-3.26, 3.28-3.30
polymère	2.19, 2.21, 4.41-4.42
polymères synthétiques	3.27
polysaccharide	2.19-2.21, 3.27
polystyrène	2.13
poudre à munition	3.26, 3.28-3.29

précipitation	2.14-2.16, 2.18, 3.36
préconcentration	1.5, 3.32-3.34
produit naturel	1.1, 1.8
produits courants (voir le chapitre 5 pour les produits courants utilisés dans les expériences)	
acryl	3.27
agrumes	2.22
aliments carnés	1.1
aspirine	3.36
banane	2.19-2.20, 2.22
boutons	2.16
carburant	2.17-2.18
carburant solide	4.41-4.42
céréales	1.1
chlorofibres	3.27
cigarette	3.32
citron	2.22, 4.43
colle	2.13-2.14
colorants	1.1
colorants alimentaires	4.42, 4.44
coton	3.26-3.27
craie	4.43-4.44
crème de nettoyage	2.17, 2.19
eau de Javel	2.11-2.12, 4.37-4.38
encres	4.42-4.43
engrais	1.1
feutres	4.42-4.44
fibres acryliques	3.27
fibres naturelles	3.27
fibres synthétiques	3.27
fibres textiles	1.1
fruits	1.1, 2.19-2.20, 2.22-2.23
huile	1.4
jaune d'oeuf	2.19
jus d'orange	2.19, 2.23
jus de carotte	2.19, 2.23
laine	3.26-3.27
lait	2.13-2.17, 4.39-4.41
légumes	1.1, 2.19
maïs	2.19, 2.21
maïzena	2.19, 2.21-2.23
mandarine	2.22
mayonnaise	2.19
médicaments	1.1-1.2
modacryliques	3.27
nylon	3.26-3.27
orange	2.22
paille	2.11-2.13, 4.37
pamplemousse	2.22
papier	2.11-2.13, 2.16, 4.37-4.38, 4.43
papier photographique	3.28
parfum	2.17-2.18
pastis	1.4
peinture	1.1, 2.13-2.15
polyesters	3.26-3.27
polyoléfines	3.27
polyuréthanes	3.27
pomme de terre	2.19, 2.21
poudre à lever	2.13-2.14
produits laitiers	1.1
rayon	3.26-3.27
réchaud	4.41-4.42
salade	2.19
savon	4.42
sirup	2.19-2.20
slime	4.42
Smarties	4.43-4.44
soie	3.26-3.27
solution anti-verrue	3.32
tabac	3.32
teinture d'iode	2.19
thé	3.32
vinaigre	2.13-2.15, 2.19
viscose	3.26-3.27
vitamine C	2.19
protéines	2.14-2.16, 2.22, 3.27
protides	2.14
proton	1.6
pulpe à papier	2.12

purification 1.1-1.2, 3.33

Q

quantification 1.7-1.8
quantitativité 2.16

R

racines 2.20
radioactivité 3.31
réaction anticorps-antigène 3.30
réaction chronométrique 4.48-4.50
réaction oscillante 4.48, 4.50
réducteur 2.23
régime alimentaire 2.23
rendement 1.8
résine 2.11, 4.37

S

salive 2.19, 2.21
sang 3.26, 3.29-3.30
saponification 4.42
Schnellzug 3.26
scorbut 2.23
sédimentation 1.2, 2.15
sélectivité 2.16
sels minéraux 2.14
semi-quantitativité 2.20
sensibilisateur 4.45-4.46
séparation 1.2
 centrifugation 1.2
 chromatographique 1.5-1.6, 1.8, 3.29, 3.31, 3.35-3.36, 4.43-4.44
 distillation 1.4-1.5
 filtration 1.2
 liquide-liquide 1.4-1.5, 1.8, 3.32-3.33
 méthodes de 1.1-1.2, 1.4, 1.6, 1.8
 sédimentation 1.2
 solide-liquide 1.2, 1.8
 solide-solide 1.3, 1.8
Sherlock Holmes 3.29
solubilisation 3.32-3.33, 4.44
solubilité 1.4, 1.6, 3.27, 3.33
solvant 1.4-1.6
solvatation 1.4
spectrométrie infra-rouge 3.27
stockage d'énergie 2.20
sublimation 3.30-3.31
substances chimiques (voir le chapitre 5 pour les substances chimiques utilisées dans les expériences)
 acide acétique 2.14-2.15
 acide acétylsalicylique 3.36
 acide ascorbique 2.19, 2.22-2.23
 acide bromomalonique 4.50
 acide carboxylique 3.36, 4.42
 acide formique 4.50
 acide lactique 3.33
 acide pantothénique 2.14
 acide salicylique 3.31, 3.33-3.34, 3.36
 amines 3.36
 ammoniac 3.27
 antimoine 3.29
 azote 4.47
 barium 3.29
 caféine 3.31-3.32, 3.34, 3.36
 calcium 2.14, 4.39-4.41
 carbonate de calcium 4.43-4.44
 carbone 4.43
 chlore 4.38
 chlorures 2.14
 dioxyde de carbone 4.45, 4.50
 glucose 2.19-2.21
 hypochlorite de sodium 4.38
 iode 2.19-2.23
 iodure 2.22
 magnésium 4.39-4.41

nicotine	3.31-3.32, 3.34, 3.36
nitrate	3.29
nitrite	3.28-3.29
nitrocellulose	3.29
nitroglycérine	3.29
phénol	3.36
phosphates	2.14
plomb	3.28-3.29
potassium	2.14
silice	3.35, 4.44
sodium	2.14
substances xénobiotiques	3.31
sucres réducteurs	2.20
sucres	2.14, 2.19-2.21, 3.27
suicide	3.29
surageant	1.2
survêtement	3.26
synthèse	1.1-1.2, 1.7-1.9
animale	1.1
végétale	1.1

T

taille	1.2-1.4
tamis	1.3
tamissage	1.3
tanins	3.32
tensio-actif	4.42
test d'identification	1.6-1.7
tissu	3.26-3.29
triboluminescence	4.45, 4.47-4.48

U

ultracentrifugeuse	1.3
univers	1.2
urine	3.31, 3.33-3.36

V

vapeur	1.4-1.5
vaporisation	1.4
verre	2.13
vitamine A	2.14
vitamine B12	2.14
vitamine B2	2.14
vitamine C	2.19, 2.22-2.23
vitamines	2.14, 2.19, 2.22-2.23
vitesse de réaction	4.49-4.50
vue	2.14

2. EXPERIENCES LUDIQUES

2.1 PREPARATION RAPIDE DE PAPIER

Les quantités notées ci-après sont données pour un groupe de 5 personnes. La procédure longue de préparation d'un papier de plus grande qualité est présentée en expérience optionnelle.

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

1 casserole, 1 mixeur-broyeur, 1 cylindre gradué 100ml, 1 plaque chauffante, 1 treillis métallique, 1 passoire, 1 paire de ciseaux, 1 longue spatule en bois, 1 fer à repasser, protèges-langes, 2 carrés de tissus en coton, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

Hydroxyde de sodium (NaOH), eau de Javel, paille pour animaux.

MANIPULATIONS

(1) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Dans une casserole contenant approximativement 4l d'eau, introduire 90g d'hydroxyde de sodium en granulés (représente un volume d'environ 75ml).

Ajouter environ 250g de paille pour animaux (éventuellement coupée en petits fragments); mélanger avec la spatule en bois.

Couvrir et chauffer cette solution durant 30 minutes sur une plaque chauffante, si possible à ébullition, en mélangeant fréquemment avec la spatule en bois.

(2) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Verser la mixture dans une passoire et laver les fibres à l'eau durant 10 minutes (pour un lavage efficace, malaxer en portant des gants); vérifier le pH (qui devrait idéalement atteindre 7-8).

(3) PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Introduire la mixture rincée dans la casserole contenant environ 3l d'eau; ajouter 600ml d'eau de Javel.

Chauffer sans ébullition et mélanger de temps à autre avec la spatule en bois (éventuellement retirer les longs fragments de paille). Laisser la mixture dans l'eau de Javel durant 30 minutes.

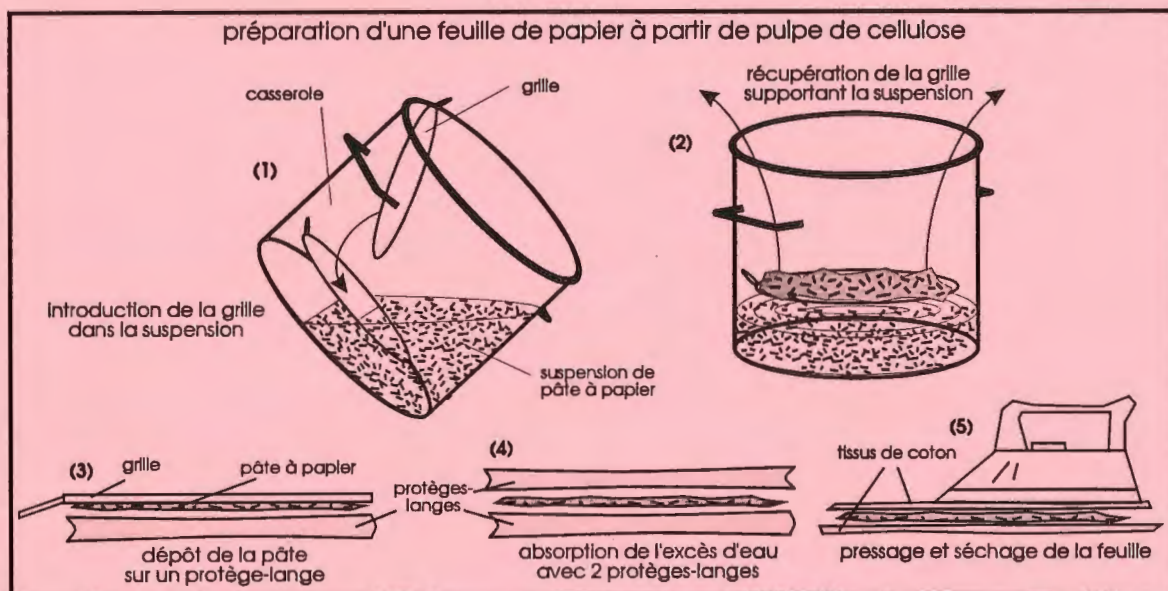
(4) Rincer à nouveau la pâte à papier blanchie à l'eau courante durant 10 minutes, en la versant dans la passoire.

(5) Introduire dans la casserole une petite portion (1/10) de pâte à papier préparée ci-dessus; ajouter de l'eau pour obtenir une suspension et mixer plusieurs fois 5 secondes avec le mixeur-broyeur.

Diluer la suspension dans la casserole avec encore de l'eau; glisser un treillis métallique sous la suspension et répartir uniformément en fine couche cette pulpe sur le treillis (voir la figure ci-dessous).

Soulever délicatement le treillis, laisser égoutter et renverser le tout (pâte vers le bas, treillis vers le haut) sur des protèges-langes. Retirer le treillis et recouvrir de protèges-langes pour absorber l'excès d'eau.

Retirer délicatement le papier (encore fragile) et le sécher au fer à repasser entre 2 carrés de coton.



2.2 TRANSFORMATIONS LACTEES

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

2 béchers 250ml, éprouvettes, 1 erlenmeyer 100ml, 1 cylindre gradué 50ml, 1 pipette graduée 1ml, 1 entonnoir, papiers filtre plissés, 1 baguette de verre, pipettes Pasteur, 1 bec Bunsen, 1 mortier avec pilon, 1 rouleau de papier indicateur de pH.

Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sulfate de fer ferrique ammoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$), nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), iodure de potassium (KI), ferrocyanure de potassium ($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), charbon actif (C), chlorure de calcium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) solide et 0.1M, hydroxyde de sodium (NaOH), éthylènediaminetétraacétate de sodium (Na_2EDTA , $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.02M, hydroxy-naphtol bleu ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{11}\text{S}_3$), lait entier, vinaigre, poudre à lever.

MANIPULATIONS

PREPARATION DE COLLE

(1) Dans un bécher, introduire 125ml de lait et 25ml de vinaigre. Chauffer modérément sur bec Bunsen, sans ébullition, en agitant jusqu'à ce que la totalité du lait soit floconneuse (environ 5 minutes).

(2) Filtrer la solution sur papier filtre. Eliminer le filtrat et presser le filtre pour évacuer l'excès de solution encore présente dans la caséine coagulée.

Récupérer cette masse en 2 fractions (2 béchers) et mettre de côté l'une des fractions (préparation des peintures; voir plus loin).

Ajouter 10ml d'eau à la seconde fraction. En agitant, ajouter une petite portion de poudre à lever; observer l'élévation du volume, ainsi que la formation de bulles et d'une crème

onctueuse; continuer d'ajouter de la poudre à lever jusqu'à disparition des bulles et stabilisation du volume.

Les propriétés adhésives de cette colle peuvent être testées sur du papier et d'autres matériaux.

PREPARATION DE PEINTURES

(1) Choisir 2 à 3 teintes parmi les 8 pigments décrits dans la table ci-après.

Pour la préparation, suivre la procédure décrite dans la table et agiter vigoureusement avec une baguette de verre avant de laisser décanter la mixture résultante.

Si aucun précipité ne se forme, ajouter encore un peu de chacun des réactifs.

pigment	réactif 1 (R1)	réactif 2 (R2)	procédure de préparation et produit de réaction
1 blanc	chlorure de calcium	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : carbonate de calcium CaCO ₃)
2 lavande	chlorure de cobalt	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : carbonate de cobalt CoCO ₃)
3 vert (difficile à obtenir)	chlorure de cobalt	ferrocyanure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : ferrocyanure de cobalt Co ₂ Fe(CN) ₆)
4 bleu royal	chlorure de cobalt	silicate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2ml de R2 (pigment préparé : silicate de cobalt CoSi ₃ O ₇)
5 jaune	nitrate de plomb	iodure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : iodure de plomb PbI ₂)
6 bleu de Prusse	sulfate de fer ferrique ammoniacal	ferrocyanure de potassium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : composé mixte Fe ^{II} +Fe ^{III} KFe ₂ (CN) ₆)
7 brun	sulfate de fer ferrique ammoniacal	carbonate de sodium	2 spatules de R1 + 5ml H ₂ O + 2 spatules de R2 (pigment préparé : hydroxyde de fer Fe(OH) ₃)
8 noir	-	-	aucune préparation préalable (pigment : charbon actif C)

(2) Eviter ce point si une portion de caséine préparée précédemment a été conservée, sinon, procéder comme suit.

Sur bec Bunsen, chauffer 200ml de lait dans un bécher et ajouter 10ml de vinaigre; agiter jusqu'à transformation du lait en une suspension floconneuse. Contrôler la limpidité de la solution surnageante; si tel n'est pas le cas, ajouter du vinaigre et agiter.

Filtrer et récupérer le filtre; le presser pour évacuer l'excès de solution.

(3) Introduire dans un mortier 1/4 à 1/2 spatule de caséine (si elle est sèche, ajouter 1ml d'eau); broyer le plus finement possible en pâte homogène.

Prélever à la pipette le précipité de pigment (pour certaines préparations, il est possible d'éliminer le surnageant limpide); introduire cette suspension dans le mortier; poursuivre le broyage. Si la peinture est trop solide, ajouter un peu d'eau; dans le cas contraire, ajouter de la caséine. Procéder de même avec les autres pigments.

Pour la peinture noire, broyer de la caséine et du charbon actif en présence d'eau.

DETERMINATION DU CALCIUM DANS LE LAIT

(1) Dans un erlenmeyer, ajouter dans l'ordre 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu; la solution se colore en bleu.

Agiter pour homogénéiser et vérifier que le pH de la solution soit proche de 13 (ajouter éventuellement encore un peu d'hydroxyde de sodium).

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution de chlorure de calcium à ajouter pour que la solution passe au violet (prendre patience, le volume à ajouter est élevé).

(2) Procéder de même, mais en ajoutant au départ 2ml de lait à une solution contenant 20ml d'eau, 4ml de Na_2EDTA , 1/2 spatule d'hydroxyde de sodium et 1 toute petite pointe de spatule d'hydroxynaphtol bleu (nettoyer correctement l'erlenmeyer afin d'éviter les contaminations provoquées par la manipulation précédente).

Lors de cette manipulation, le volume de solution de chlorure de calcium à ajouter est inférieur au point (1).

2.3 COLLOIDES ET EMULSIONS

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

4 béchers, 1 baguette de verre, 1 bec Bunsen, 1 thermomètre, 1 cylindre gradué.

Acétate de calcium ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fluorescéine ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5$), éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), paraffine, acide stéarique ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), huile minérale, tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), parfum.

MANIPULATIONS

CARBURANT SEMI-SOLIDE

(1) Dans un petit bécher, chauffer environ 5ml d'eau sur bec Bunsen; ajouter de l'acétate de calcium jusqu'à saturation (l'acétate de calcium ajouté en excès ne doit plus se dissoudre).

Ajouter une très petite pointe de spatule de fluorescéine.

(2) Tout en agitant constamment le bécher (ne pas utiliser de baguette de verre, mais imprimer plutôt un mouvement de rotation au bécher), ajouter de manière régulière 30ml d'éthanol à la solution précédente et noter le changement de consistance de la mixture résultante.

Finalement, enflammer la surface du composé obtenu.

Une seconde méthode pour la préparation de "chaleur en boîte" est donnée dans les expériences optionnelles.

CREME DE NETTOYAGE CORPOREL

(1) Dans un bécher, faire chauffer de l'eau à 70°C sur bec Bunsen; y introduire un bécher plus petit contenant 4 spatules de paraffine.

Lorsque cette dernière est fondue, ajouter 1/2 spatule d'acide stéarique et 20ml d'huile minérale, puis laisser chauffer à 70°C (contrôler assez précisément la température).

(2) Faire chauffer 15ml d'eau à 60°C dans un autre bécher (contrôler assez précisément la température) et y ajouter 1/2 spatule de tétraborate de sodium; agiter jusqu'à dissolution complète, puis ajouter quelques pipettes de parfum.

Tout en agitant régulièrement, ajouter lentement cette solution au mélange précédent, puis laisser refroidir.

2.4 AMIDON, SUCRES, ENZYMES, VITAMINE C ET ALIMENTS

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

Eprouvettes, 3 béchers 250ml, 1 couteau, 1 cylindre gradué 10ml, glace, 1 bec Bunsen, pipettes Pasteur, 1 baguette de verre, 1 thermomètre.

Solution de Benedict, tampon pH6.5, peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) 6%, pomme de terre, salade verte, sirop de fruits, banane verte, banane mûre, maizena, glucose (C₆H₁₂O₆), teinture d'iode, Jus d'orange, Jus de carotte, tablette de vitamine C effervescente, salive.

MANIPULATIONS

AMIDON ET SUCRES

(1) Introduire dans une éprouvette un cube de pomme de terre (environ 1cm³) finement émincé et ajouter 5-10ml d'eau.

Dans une seconde éprouvette, procéder de même avec un fragment de feuille de salade hâchée.

Introduire dans une troisième éprouvette 1 spatule de maizena et 5-10ml d'eau.

Ajouter 1-2 gouttes de teinture d'iode dans chaque éprouvette; agiter et laisser reposer quelques minutes, avant d'observer les colorations de ces solutions.

(2) Diluer 10 gouttes de teinture d'iode dans 10ml d'eau.

Couper 1 tranche de banane très mûre et 1 tranche de banane très verte. Sur chacune d'elles, ajouter quelques gouttes de solution diluée d'iode; attendre quelques minutes et observer la coloration.

(3) Dans une éprouvette, introduire 1ml de sirop de fruits et 1ml d'eau; ajouter 10ml de solution de Benedict et agiter pour homogénéiser.

Chauffer modérément durant 5-10 minutes sur bec Bunsen et observer la coloration résultante. La coloration produite n'est pas systématiquement typique si la solution est chauffée trop fortement.

Cette mixture représente la solution témoin.

(4) Couper une lamelle de banane très verte et une lamelle de banane mûre; introduire ces 2 lamelles dans 2 éprouvettes, les broyer avec une baguette de verre.

Ajouter 10ml de solution de Benedict et agiter pour homogénéiser.

Chauffer modérément durant 5-10 minutes sur bec Bunsen et observer la coloration résultante.

ROLE DES ENZYMES

(1) Dans un bécher, introduire 1 spatule de maizena et ajouter 100ml d'eau; agiter pour

dissoudre, puis transvaser 10ml de cette solution dans une éprouvette.

Ajouter 3ml de solution tampon pH6.5, puis 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter et observer la coloration de la solution résultante.

(2) Dans une seconde éprouvette, introduire 10ml de la solution de maizena, 3ml de solution tampon pH6.5, 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter : la solution doit avoir la même couleur qu'au point précédent.

Ajouter environ 1ml de salive. Agiter et observer la variation de coloration de la solution (le processus s'étend sur près d'une demi-heure).

(3) Dans une troisième éprouvette, introduire une spatule de glucose, 3ml de solution tampon pH6.5, puis 1-2 gouttes de teinture d'iode. Agiter et observer la coloration de la solution.

(4) Dans une nouvelle éprouvette, introduire un cube de pomme de terre (environ 1cm³) hâché en petits dés de 1mm de côté, puis couvrir avec de la solution de peroxyde d'hydrogène.

Observer la formation de mousse dans la mixture; noter chaque minute la hauteur atteinte par la mousse, puis la hauteur maximale.

Répéter l'opération dans une autre éprouvette en refroidissant la solution dans un béccher rempli de glace.

Répéter finalement l'opération, en chauffant la solution dans un bain marie à 50-60°C.

VITAMINE C ET EFFET PROTECTEUR

(1) Dans une grande éprouvette, introduire 1/8 à 1/4 de tablette de vitamine C et 10ml d'eau; agiter pour dissoudre la tablette et attendre la fin de l'effervescence.

Dans une autre grande éprouvette, introduire 10ml d'eau; agiter vigoureusement pour saturer l'eau en oxygène.

Préparer une troisième grande éprouvette, vide.

Couper une tranche de banane en 3 fractions et placer rapidement celles-ci dans les 3 éprouvettes préparées ci-dessus; les broyer avec une baguette de verre.

Agiter fortement de temps en temps les 2 premières éprouvettes (pour saturer les solutions en oxygène) et comparer après plusieurs heures la différence de couleur des 3 pulpes de banane.

(2) Introduire 1/2 tablette de vitamine C dans un béccher et ajouter 125ml d'eau; agiter jusqu'à disparition de l'effervescence.

Transvaser 10 gouttes de cette solution dans une éprouvette. Ajouter 5ml d'eau et 1 pointe de spatule de maizena, puis agiter pour homogénéiser.

Dans une éprouvette, diluer 10 gouttes de teinture d'iode dans 10ml d'eau; en agitant, compter le nombre de gouttes de cette solution diluée d'iode à ajouter à la solution de vitamine C jusqu'à persistance d'une coloration violette.

(3) Introduire dans une éprouvette 30 gouttes de Jus d'orange, 5ml d'eau et 1 pointe de spatule de maizena; agiter pour homogénéiser.

En agitant, compter le nombre de gouttes de solution diluée d'iode à ajouter pour colorer la solution en violet.

Répéter l'opération complète, en remplaçant le Jus d'orange par 30 gouttes de Jus de carotte.

3. ENQUETE POLICIERE; EXAMEN MEDICAL

3.1 LABORATOIRE DE POLICE SCIENTIFIQUE

BUTS DE L'EXPERIENCE

Récolter des indices afin de déterminer si un individu, qui a disparu de son domicile, est la victime ou non d'une affaire de meurtre non encore élucidée.

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

2 béchers 250ml, 2 éprouvettes, 1 vaporisateur, pipettes Pasteur, gants à usage unique, 1 pinceau, feuilles de papier filtre, tissu de gaze, 1 fer à repasser, 1 sèche-cheveux, 1 rouleau de papier indicateur de pH, 2 cuves de développement photographique, 1 bec Bunsen, pièces à conviction.

Iode (I_2), benzoflavone ($C_{19}H_{12}O_2$) 0.06%, leuco-malachite vert ($C_{23}H_{26}N_2$) 0.1%, peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 6%, méthanol (CH_3OH), rhodizonate de sodium ($C_6O_6Na_2$), acide acétique (CH_3COOH) 15%, luminol ($C_8H_{17}N_3O_2$) 0.1% (cette solution contient H_2O_2), solution de Griess, hydroxyde de sodium ($NaOH$).

SCENARIO

Un corps, profondément mutilé, a été retrouvé dans le lac, près de la baie de Vidy. D'autre part, un individu, Mr. Duschmoel, a disparu de son domicile depuis quelque temps.

Alertés par des voisins, des inspecteurs récoltent des indices dans son appartement. Ceux-ci devraient permettre de déterminer si le corps retrouvé est effectivement celui de Duschmoel et, le cas échéant, d'identifier éventuellement son agresseur, ou si, au contraire, aucune relation ne peut être trouvée entre les deux cas.

La liste et la description des pièces rapportées au laboratoire par les inspecteurs sont données ci-dessous :









- Une lettre, tapée à la machine, retrouvée froissée à côté de la machine, sur le bureau de Duschmoel. La lettre n'est pas achevée, mais comporte les indices révélateurs d'une dénonciation. Le nom du destinataire de cette lettre n'apparaît pas. D'autre part, l'examen visuel des caractères de la lettre indique que celle-ci a effectivement été tapée sur la machine à écrire de Duschmoel.
- Un petit lambeau de survêtement, retrouvé accroché à un coin saillant de meuble. Le tissu ne comporte aucune tache suspecte, mais son origine et sa composition sont inconnues.
- Un second tissu, déchiré lui-aussi, mais de plus grande dimension, est retrouvé dans la poubelle de Duschmoel. Ce tissu, en coton, est en mauvais état et comporte de nombreuses taches suspectes; certaines taches s'apparentent à du chocolat ou éventuellement du sang, tandis que d'autres taches ressemblent à du cambouis, ou éventuellement des résidus de poudre. Pour

faciliter les analyses au laboratoire, le tissu a été découpé par les inspecteurs en 2 pièces, comportant chacune une tache distincte.

Dans l'inventaire des vêtements que Duschmoel possède, les inspecteurs notent la présence exclusive de viscose et de rayon, de coton, de polyester; après vérification auprès du médecin-traitant de Duschmoel, il s'avère que ce dernier souffre d'allergie aux vêtements de laine, de soie, ou de nylon.

Finalement, les inspecteurs ont, à l'issue d'une longue recherche, isolé les empreintes digitales de Duschmoel ainsi que de 3 individus fichés par la police pour de petits brigandages.

Les 3 malfrats ont chacun eu des contacts plus ou moins houleux avec Duschmoel; les photos et les empreintes de ces 4 individus peu recommandables sont reproduites ci-dessous :

			
07342.22451-b	99857.44122-x	18634.34621-f	51003.40455-r
			
DUSCHMOEL Raymond	SCHNELLZUG Lucien	MANVUSSA Gérard	DELAPENDERIE Edouard-Adalbert
07342.22451-b	99857.44122-x	18634.34621-f	51003.40455-r

Etant donné la lettre de menace inachevée, ainsi que le désordre apparent au domicile de Duschmoel qui fait penser à une lutte les inspecteurs penchent pour la thèse du meurtre de Duschmoel, puis de la dissimulation du corps dans le lac par son agresseur, qui est probablement le destinataire de la lettre.

Le rôle des enquêteurs consiste dans un premier temps à étayer cette thèse, en recherchant des indices parmi les pièces retrouvées dans l'appartement de Duschmoel, puis, le cas échéant, à confondre éventuellement le meurtrier.

IDENTIFICATION DE FIBRES SYNTHETIQUES

PORTER GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer un petit échantillon de tissu à identifier (1cm², découpé en petits carrés) dans une éprouvette; recouvrir le tissu d'hydroxyde de sodium solide.

Humidifier un bout de papier indicateur de pH avec 1-2 gouttes d'eau, puis chauffer fortement l'éprouvette sur bec Bunsen (faire attention aux éventuelles projections), tout en

maintenant le papier indicateur juste au-dessus de l'éprouvette pour éviter qu'il ne soit atteint de projections d'hydroxyde de sodium.

Observer la coloration du papier pH.

Répéter l'opération complète, mais en absence de tissu (échantillon témoin).

IDENTIFICATION DE TRACES DE POUDRE SUR UN TISSU

(1) Découper, dans une large feuille de papier filtre, un carré de dimension identique à celle du tissu sur lequel des résidus de poudre sont suspectés.

Découper également un carré de même dimension dans un tissu de gaze.

Immerger brièvement le carré de papier filtre dans une cuve de développement photographique contenant la solution de Griess, puis sécher ce papier filtre avec un sèche-cheveux.

Immerger également le carré de gaze dans une cuve de développement photographique contenant la solution d'acide acétique à 15%; ne pas laisser sécher ce tissu.

(2) Sur le carré de papier filtre sec, déposer le tissu à évaluer, face à tester (c'est-à-dire face comportant les taches suspectes) contre le papier filtre; recouvrir le tout avec le carré de gaze encore humide.

Avec un fer à repasser (réglé sur la position synthétique ou laine), repasser ce sandwich en le pressant fortement jusqu'à ce que le carré de gaze soit totalement sec.

Ouvrir le sandwich et observer attentivement le carré de papier filtre.

(3) Dissoudre, par petites fractions, du rhodizonate de sodium dans 100ml d'eau, jusqu'à saturation (la solution doit avoir la couleur du thé), puis introduire cette solution dans un vaporisateur.

SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Vaporiser la solution de rhodizonate de sodium sur le carré de tissu testé au point précédent. Observer attentivement la coloration du tissu.

MISE EN EVIDENCE DE SANG SUR UN TISSU

(1) Préparer dans une éprouvette un mélange contenant à parts égales (10 gouttes de chaque) la solution de leuco-malachite vert, la solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) et du méthanol.

Ajouter 1 goutte de ce mélange fraîchement préparé sur la tache incriminée et observer l'éventuelle coloration résultante.

(2) Dans l'obscurité, verser 1 goutte de solution de luminol sur la tache suspecte (ne pas verser la solution sur une tache déjà testée avec le réactif précédent). Observer l'éventuelle émission de lumière.

DETERMINATION D'EMPREINTES DIGITALES

(1) En portant des gants pour éviter de la contaminer, prélever précautionneusement la feuille de papier suspecte.

SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer la feuille de papier avec le texte vers le haut, au-dessus d'un bécher contenant 1 petite pointe de spatule d'iode. Chauffer modérément ce bécher sur bec Bunsen. Lorsque les vapeurs d'iode apparaissent, couper le bec Bunsen et promener lentement toute la surface de la feuille au-dessus du bécher (ne pas respirer les vapeurs).

Observer attentivement la feuille. Si l'iode a été entièrement consommé avant que l'ensemble de la feuille ait été révélé, ajouter encore un peu d'iode et répéter l'opération sur les surfaces non exposées de la feuille.

(2) SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Placer, face testée vers le haut, la feuille révélée aux vapeurs d'iode. Passer rapidement, mais sans force, avec un pinceau doux imbibé de solution de benzoflavone sur les empreintes digitales révélées précédemment.

Laisser la feuille sécher et l'observer. Relever les détails saillants caractérisant les empreintes décelées.

3.2 DETERMINATION DE SUBSTANCES XENOBIOTIQUES PRESENTES DANS DES URINES

BUTS DE L'EXPERIENCE

Mettre en évidence des substances étrangères (caféine, nicotine, acide salicylique), présentes dans des échantillons d'urine simulant des patients nerveux (caféine), fumeurs (nicotine) et malades (acide salicylique), par chromatographie sur couche mince et détection spécifique. Les manipulations qui suivent sont relativement longues, délicates et fastidieuses.

MATERIEL DE TRAVAIL, REACTIFS

Béchers 250ml, éprouvettes, pipettes Pasteur, pipettes graduées 10ml, 1 cylindre gradué 10ml, 1 entonnoir, papier filtre rond, papier filtre plissé, plaques de chromatographie sur couche mince en silice (SiO_2), 2 flacons vaporisateur, 2 verres de montre, 1 bec Bunsen, 1 sèche-cheveux.

Urines, thé, cigarettes, solution anti-verrues, tampon pH8, tampon pH4.5, chloroforme (CHCl_3), chlorure de butyle ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$), méthanol (CH_3OH), solution de Dragendorff, chlorure de fer ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2%.

PREPARATION DES SOLUTIONS TEMOINS

(1) Dans un bécher, introduire 8 sachets de thé et 100ml d'eau; faire bouillir. Enlever les sachets.

Introduire 10ml de cette solution dans une éprouvette, ajouter 4ml de solution tampon pH8 et 2ml de chloroforme.

Durant 1 minute, imprimer un mouvement de rotation à l'éprouvette (ne pas agiter trop fortement, sous peine de créer une émulsion stable). Laisser reposer.

(2) Dans un bécher, introduire le tabac de 2 cigarettes fortes et 100ml d'eau; laisser macérer quelques minutes en agitant.

Récupérer par filtration 10ml de cette solution dans une éprouvette; ajouter 4ml de solution tampon pH8 et 2ml de chlorure de butyle.

Comme précédemment, imprimer un mouvement de rotation à cette éprouvette durant 1 minute (éviter la formation d'une émulsion stable), puis laisser reposer.

(3) Récupérer les 2 phases organiques d'extraction :

Avec une pipette, éliminer le surnageant de la première éprouvette (le chloroforme, plus dense, est au fond), puis transvaser la phase chloroforme dans une éprouvette propre (T1). Avec une pipette, récupérer dans une éprouvette propre (T2) la phase chlorure de butyle (moins dense, donc surnageante) présente dans la seconde éprouvette. Introduire 2ml de solution anti-verrues dans une nouvelle éprouvette (T3).

SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer lentement ces 3 éprouvettes sur bec Bunsen (les solvants sont inflammables), pour réduire chaque phase à un volume minimal (moins de 0.5ml approximativement).

PREPARATION DES ECHANTILLONS D'URINE

(1) Préparer 9 éprouvettes propres. Pour chacun des 3 échantillons d'urine, procéder selon les indications de la table qui suit.

Après adjonction des réactifs et solvants, faire tourner modérément les éprouvettes pendant 1 minute, comme précédemment; laisser reposer quelques minutes pour séparer les 2 phases.

éprouvette	volume d'urine	volume de tampon	volume de solvant	composé recherché
E1	10ml d'urine 1	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E2	10ml d'urine 1	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E3	10ml d'urine 1	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique
E4	10ml d'urine 2	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E5	10ml d'urine 2	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E6	10ml d'urine 2	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique
E7	10ml d'urine 3	4ml tampon pH8	2ml chloroforme	caféine
E8	10ml d'urine 3	4ml tampon pH8	2ml chlorure de butyle	nicotine
E9	10ml d'urine 3	4ml tampon pH4.5	2ml chlorure de butyle	acide salicylique

(2) Comme lors de la préparation des solutions témoins, récupérer les phases organiques d'extraction :

Éliminer le surnageant des éprouvettes E1, E4, E7 susceptibles de contenir de la caféine, puis transvaser les phases chloroforme dans des éprouvettes propres.

Récupérer dans des éprouvettes propres les phases chlorure de butyle des éprouvettes E2, E3, E5, E6, E8, E9 susceptibles de contenir de la nicotine (E2, E5, E8) et de l'acide salicylique (E3, E6, E9).

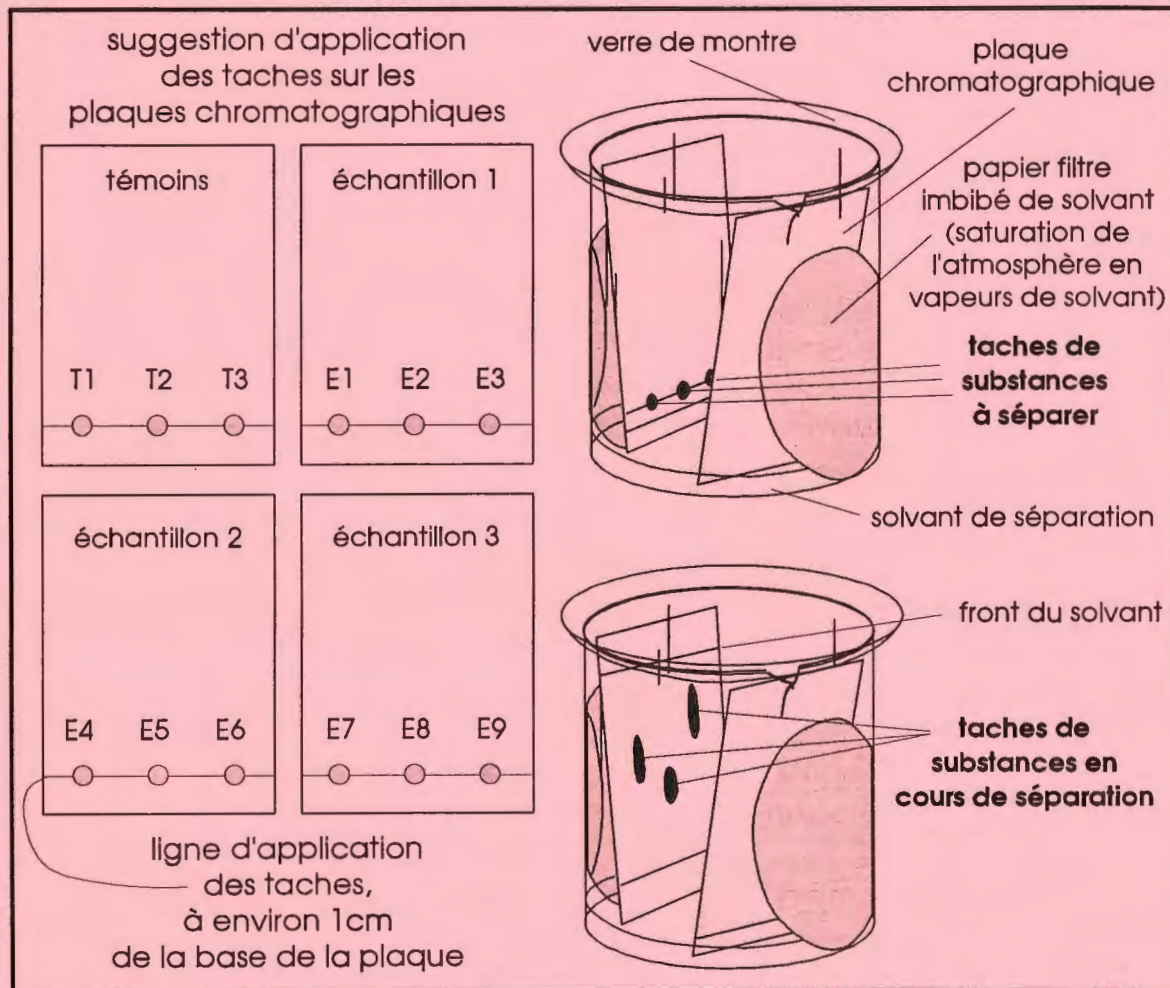
SOUS CHAPELLE, AVEC LUNETTES DE SECURITE.

Chauffer précautionneusement et lentement ces 9 éprouvettes sur bec Bunsen (les solvants sont inflammables), pour réduire chaque phase à un volume minimal (moins de 0.5ml approximativement).

SEPARATION DES SOLUTIONS TEMOINS ET DES EXTRAITS D'URINE

(1) Préparer un mélange chloroforme:méthanol 9:1 (18ml de chloroforme + 2ml de méthanol); agiter pour homogénéiser et introduire 10ml de cette mixture dans 2 béchers.

Imbiber des petits papiers filtre ronds (4 par béccher) avec ce mélange de solvants; tapisser les parois des 2 bécchers avec ces papiers filtre et couvrir les bécchers d'un verre de montre (voir la figure ci-dessous).



(2) Découper 4 plaques de chromatographie sur couche mince, de 6cm de large sur 8cm de haut.

A 1cm de leur base inférieure, tracer très finement un trait au crayon (ne pas endommager la silice).

Préparer un capillaire en étirant une pipette sur un bec Bunsen.

Prélever par capillarité chacun des 3 extraits de solutions témoins (T1- T3) et des 9 fractions d'urines (E1-E9) et déposer chacune de ces 12 solution à égale distance sur le trait dessiné (appliquer 3 extraits par plaque; noter l'ordre dans lequel les solutions sont déposées).

Pour une séparation optimale, il est conseillé de déposer plusieurs fois chaque solution sur la même tache et attendre l'évaporation du solvant entre chaque application au capillaire (voir la figure à la page précédente).

(3) Lorsque les taches sont sèches (utiliser un sèche-cheveux pour évaporer le solvant), introduire verticalement les 4 plaques chromatographiques dans les 2 bécchers contenant le solvant de séparation.

Recouvrir les bécchers d'un verre de montre et laisser le solvant migrer jusqu'à 1cm du haut des plaques (environ 10-15 minutes).

Retirer les plaques du bécher, noter au crayon la hauteur à laquelle le solvant a migré, puis les laisser sécher.

IDENTIFICATION DES SUBSTANCES XENOBIOTIQUES SEPARÉES

SOUS CHAPELLE, AVEC GANTS ET LUNETTES DE SECURITE.

Vaporiser modérément les plaques chromatographiques avec la solution de Dragendorff, puis avec la solution de chlorure de fer ferrique.

Observer les colorations (entourer au crayon les taches colorées) et comparer les taches des témoins aux taches des extraits d'urine.

Identifier les urines de patient nerveux (contenant de la caféine), de patient fumeur (contenant de la nicotine) et de patient malade (contenant de l'acide salicylique).

