

Les manipulations de chimie ne sont **jamais anodines**, il convient de prendre des précautions lors des séances de TP.

1) VETEMENTS

- **Porter une blouse, en coton, fermée** dès que l'on entre dans la salle de TP ou dans la réserve. Si vous recevez un peu de liquide sur votre peau ou sur vos vêtements, rincez rapidement à grande eau, et vérifiez auprès des responsables du TP la toxicité du produit.
- Dans la mesure du possible, **éviter de porter des vêtements en nylon** (collants par exemple) car ils peuvent coller à la peau lors de contact avec des produits chimiques ou par combustion.
- **Pas de sandales, nu-pieds...** Il faut porter des chaussures telles que l'ensemble du pied soit recouvert...
- **PAS de lentilles de contact dans la salle de TP !** En cas de contact avec les yeux d'une substance chimique irritante, elles maintiennent ce contact plus longtemps, empêchent de bien rincer l'œil, et risquent de se coller...
- **Porter des lunettes de protection** pour éviter toutes les projections dans les yeux.
- **PAS de cheveux longs non attachés.**
- Les gants :
 - Lors de la manipulation de *produits dangereux*, **porter des gants adaptés** ; de nombreuses substances chimiques peuvent facilement pénétrer dans le corps par simple contact cutané (les fiches sécurité précisent le type de gants à utiliser).
 - Une fois la *manipulation terminée*, **ne pas les garder à la main** sous peine de contaminer par des produits toxiques toutes les surfaces touchées.
 - Ne **JAMAIS** manipuler ou s'approcher de **surfaces chaudes** (plaque chauffante, banc Köfler...) *en portant des gants*. En cas de contact, le gant reste collé à la main et aggrave la brûlure.

2) PIECE

- **Manipuler sous la hotte** les produits nocifs.
- Ne pas laisser **traîner les tabourets** pour une éventuelle évacuation rapide et **ranger les sacs sous les paillasses** pour éviter de trébucher avec un produit dangereux dans les mains...

3) PRODUITS ET MANIPULATIONS

- **Il ne faut absolument pas ingérer de produits chimiques :**
 - **NE JAMAIS PIPETER A LA BOUCHE.** Utiliser pour chaque prélèvement à la pipette une *propipette* (ou poire d'aspiration), quelle que soit la solution prélevée.
 - Ne pas porter ses mains à sa bouche, les mains sont souillées par les produits.
 - Il est **formellement interdit** de **MANGER ou BOIRE dans une salle de TP** (chewing-gums, pommes, en cas divers).
- Les solutions dont vous avez besoin sont en général dans des bouteilles étiquetées. Elles ont été préparées avec soin, et c'est pourquoi il faut éviter de les souiller, en suivant les précautions suivantes :
 - **reboucher ces bouteilles immédiatement** après y avoir prélevé le liquide désiré, avec le bouchon adéquat : il faut limiter le contact de la solution avec l'air de la pièce, et éviter aux préparateurs de jouer à le retrouver.

- **ne jamais pipeter directement dans la bouteille** : munissez-vous d'un bécher ou d'un verre à pied, dans lequel vous placez une quantité de solution *adaptée à celle dont vous avez besoin* (pas de bécher de 100 mL rempli s'il vous faut seulement 10 mL), ramenez ce récipient à *votre paillasse* et effectuez alors le prélèvement précis.
- **Identifier les béchers** contenant les solutions (les poser sur un morceau de papier indiquant les caractéristiques de la solution ou noter directement sur le bécher avec un feutre adapté), afin de les réutiliser de façon adéquate en **évitant tout gaspillage**.
- Dans certains cas (solutions chères ou délicates à manipuler), une **pompe est fixée sur la bouteille de produit** : il suffit alors d'actionner celle-ci pour récupérer la quantité nécessaire dans votre récipient.
- **Évitez les gestes brusques et désordonnés**, les récipients utilisés en chimie se brisent facilement...
- **ATTENTION** à la manipulation de la **verrerie** !!! **Ne JAMAIS FORCER** pour emboîter ou déplacer de la verrerie (mettre une propipette sur une **pipette**, déplacer une **burette** de son support, etc.), et toujours **tenir les 2 parties manipulées très proches l'une de l'autre**. En effet, la verrerie se casse facilement en cas d'effort, et peut occasionner des coupures graves, et ce d'autant plus que les mains sont éloignées l'une de l'autre.
- Ne **jamais verser d'eau dans un acide très concentré** (projections !) mais verser l'acide dans l'eau.
- **Utiliser une pince en bois** pour tenir un tube à essai, et *diriger l'extrémité* de ce dernier vers une zone sans risque
- Il ne faut pas chercher à reconnaître un produit à son odeur. Dès qu'il est détectable à l'odeur, c'est qu'il est en concentration excessive dans la salle de TP, et s'il est toxique, sa toxicité commence alors à agir...
- Les produits chimiques que l'on utilise sont en général toxiques et/ou corrosifs. Il faut prendre un maximum de précautions pour les utiliser (voir plus haut). Pour apprécier la toxicité d'un produit (surtout pour les solvants), il faut vérifier les pictogrammes représentés sur son récipient (cf. ci-contre).
- On manipulera en particulier **avec beaucoup de précautions** :
 - les *acides et bases concentrés*
 - les *agents déshydratants* (friands de tissus humains !)
 - les *agents oxydants* (provoquant brûlures puis ulcères)
 - les *métaux lourds* (dont le mercure, aux vapeurs cancérigènes)
 - les *produits organiques volatils* (troubles du système respiratoire et nerveux).
- Il est aussi possible de rechercher sa *VME* (valeur limite moyenne d'exposition). C'est la concentration à laquelle peut être exposé un travailleur pendant 8 heures par jour, ceci sans apparition de troubles physiologiques.
- On peut aussi consulter la *DL50* (dose létale 50) : dose à partir de laquelle la moitié de la population soumise meurt (c'est en général effectué sur le rat, et pour l'ingestion des produits).
- Les solvants présentent aussi un point éclair : c'est la température à laquelle le solvant s'enflamme très facilement, en présence d'une flamme. **On ne chauffera jamais un ballon contenant un solvant sans mettre de système de condensation des vapeurs.**

Pictogrammes à connaître



substance inflammable
ou très inflammable

⚠ tenir loin des flammes ;
toujours refermer le flacon



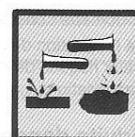
substance explosive

⚠ éviter les chocs,
tenir loin des flammes



substance comburante

⚠ tenir loin des substances
combustibles



substance corrosive

⚠ éviter le contact
avec la peau et les yeux



substance irritante ou nocive

⚠ éviter le contact
avec la peau et les yeux ;
ne pas ingérer, inhaler, toucher



substance toxique

⚠ éviter le contact
avec la peau et les yeux ;
ne pas ingérer, inhaler, toucher



substance présentant
un danger écologique

⚠ ne pas jeter à l'évier



substance radioactive

⚠ éviter toute exposition

4) EN CAS DE DANGER

- **Quelle que soit la situation, alerter ou faire alerter l'enseignant le plus rapidement possible.**
- **Projection d'acide ou de base dans l'œil : *mettre la tête sous le rince-œil*** pour rincer l'œil pendant ≈ 10 min.
- **Projection d'acide ou de base ailleurs :** passer immédiatement la partie concernée sous un *robinet d'eau pendant ≈ 10 minutes*, pour diluer le produit et bloquer sa progression sous la peau.
- Autres projections (produits organiques) : passer également la partie concernée sous le robinet, mais pour des produits hydrophobes, cela n'a pas beaucoup d'effet...
- **Mélange réactionnel qui s'enflamme :** *étouffer le feu* par un chiffon en coton par exemple. Si le feu est plus important, il y a un extincteur près de la porte.
- **En cas de feu électrique :** d'abord *couper le courant* à l'aide des "**arrêts coups de poings**" (dans l'allée centrale, le long des paillasses).

5) DIVERS

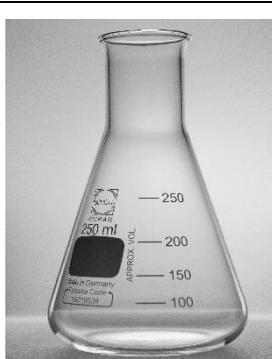
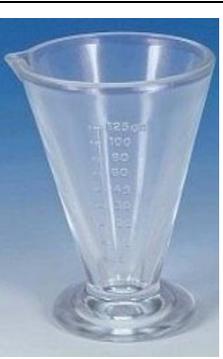
- **Produits résiduels :** les jeter dans les récipients de récupération prévus à cet effet, ou sinon dans l'évier en faisant couler de l'eau (produits peu concentrés, peu toxiques, et en faible quantité). **Ne jamais remettre un produit résiduel dans le flacon qui le contenait initialement** sous peine de risquer de contaminer toute la solution. Il en est de même pour le bécher (ou l'erlenmeyer) qui a servi à prélever le liquide.
- Attention à ne pas jeter aussi les **barreaux aimantés** ! Récupérer ces derniers avec une « canne à pêche », les rincer et les replacer dans leur boîte ou sur l'agitateur.
- Après chaque utilisation pour un produit donné, ***laver et rincer*** (à l'eau distillée) *pipettes, béchers, etc.* En fin de séance, *nettoyer et rincer toute la verrerie, et sécher la paillasse.* Penser aux suivants !
- La contenance des récipients est déterminée à 20 °C en général. Ne **jamais chauffer** un récipient **de mesure de précision** (fiolle jaugée...) car il perdrait alors sa précision (variation de volume irréversible).

VERRERIE

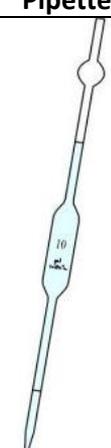
I) PRESENTATION

Vous devez connaître tous ces récipients, afin de pouvoir reconnaître et nommer le matériel que vous choisissez ou que vous devez utiliser pour une manipulation.

A) Verrerie non précise

Bécher	Erlenmeyer	Verre à pied	Eprouvette graduée
			
<p>Graduations indicatives uniquement.</p> <p>Bécher et erlenmeyer reçoivent le mélange réactionnel lors d'un dosage.</p> <p>Le col étroit de l'erenmeyer permet une agitation vigoureuse et limite le contact avec l'air.</p> <p>Un bécher est également utilisé comme récipient annexe pour réaliser un prélèvement.</p>		<p>Utilisé pour recueillir des produits liquides à jeter (« poubelle à réactifs »)</p> <p>Ne pas utiliser pour les réactions.</p>	<p>Permet la mesure approximative de volumes de liquides.</p> <p>Peu précise mais dans la pratique on tolère son utilisation pour la mesure de volumes qui n'ont pas besoin d'être « très » précis (solvant, catalyseurs, mise en milieu acide ou basique)</p>

B) Verrerie précise

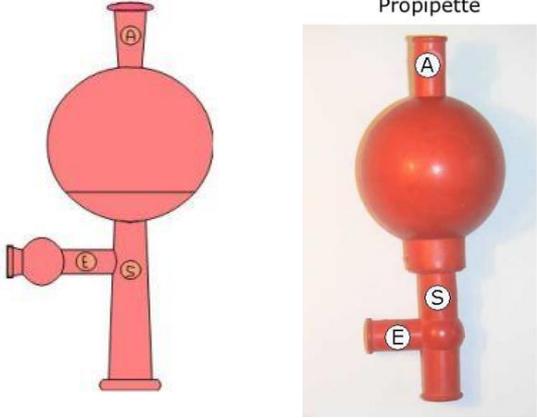
Pipette graduée	Pipette jaugée	Fiole jaugée	Burette graduée
			
<p>Permet le prélèvement d'un volume précis de réactif entre 0 et 10 mL par exemple.</p>	<p>Ex. : une pipette jaugée de 10 mL ne permet de prélever que 10 mL mais plus précisément qu'une pipette graduée</p>	<p>Permet de mesurer avec précision un volume total.</p> <p>Utilisation : dilution de solutions ; fabrication d'une solution par dissolution.</p>	<p>Colonne graduée munie d'un robinet à son extrémité inférieure (graduations au 1/20^{ème} ou au 1/10^{ème} de mL).</p> <p>Utilisation : délivrer un liquide et mesurer le volume qui a été versé.</p>

II) UTILISATION

A) Propipette

- Il est **absolument interdit de pipeter « à la bouche »** : outre le fait que cela peut *souiller la solution*, il y a le risque d'aspirer trop fort et d'*ingérer un peu de solution*, ce qui n'est jamais recommandé avec les préparations utilisées en chimie, voire extrêmement dangereux !
- Il faut donc utiliser **SYSTEMATIQUEMENT** une *propipette*. Celle-ci se fixe à l'embouchure supérieure de la pipette, et permet d'aspirer ou de rejeter la solution à prélever.

Il en existe de plusieurs types, dont :

Poire en caoutchouc	Pipeteur à crémaillère
 <p style="text-align: center;">Propipette</p>	 <p style="text-align: center;">Pompe à crémaillère</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Pour faire le vide on pince la valve (A) puis on comprime le corps de la propipette (met la propipette en dépression). On relâche alors (A). • Pour prélever, on pince la valve (S) dont l'ouverture permet l'aspiration du liquide (surveiller la montée, il ne faut pas que le liquide pénètre dans la pipette). • Pour vider la pipette et délivrer le liquide, on pince la valve (E) en maintenant la pipette verticale. • Attention, les propipettes de ce type sont détériorées lorsque la pipette est trop enfoncée dans le tuyau de caoutchouc. 	<p>La crémaillère de la pompe permet un contrôle précis de l'aspiration du liquide. L'écoulement est obtenu par pression sur le poussoir latéral.</p> <p>Pour installer le pipeteur sur la pipette, desserrer l'embout blanc, introduire la pipette en tournant bien dans l'axe, puis resserrer l'embout.</p>

- **Attention** à bien tenir la propipette proche de la pipette et à ne jamais forcer pour la mettre ou l'enlever afin d'éviter que cette dernière ne casse avec des risques de coupures importantes !!!
- **ATTENTION**, le liquide ne doit pas pénétrer dans la pipette !!!

B) Pipette

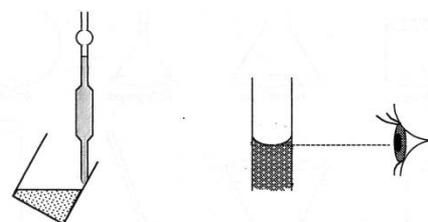
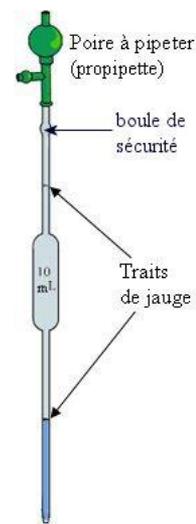
■ Préparation d'une pipette

- Si la pipette est sale, la rincer à l'eau distillée, essuyer la pointe de la pipette et absorber les quelques gouttes d'eau contenues dans la pipette à l'aide de papier absorbant.

- Dans tous les cas, rincer la pipette avec la solution en prélevant quelques millilitres de solution (sur une hauteur de 5 cm environ), incliner la pipette à l'horizontale, enlever la poire d'aspiration et faire tourner la pipette sur elle-même, la solution doit entrer en contact avec le réservoir et la tubulure au-dessus du trait de jauge jusqu'à la boule de sécurité.
- Vider la pipette, jeter la solution.

■ Utilisation d'une pipette

- Plonger l'extrémité inférieure de la pipette munie d'une propipette dans le liquide à prélever, et aspirer la solution, légèrement plus haut que le trait de jauge supérieur.
- **Incliner ensuite légèrement le récipient** contenant la solution (environ 45°), **appuyer le bout de la pipette contre le bord intérieur du récipient**, en la maintenant verticale, et faire redescendre avec précaution le liquide au niveau du trait de jauge (cela permet de faire varier la hauteur de liquide *de façon continue*, et donc de la **régler précisément**, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on laisse l'extrémité de la pipette à l'air libre au-dessus du liquide, et que la solution coule goutte à goutte).
- Vider le contenu de la pipette entre les deux traits de jauge (pipette à deux traits) ou complètement (pipette à un trait), en tenant la pipette verticalement, pointe de la pipette contre la paroi du récipient prévu pour recevoir le prélèvement (Bécher, erlenmeyer, fiole). Le récipient doit être incliné d'environ 45°.
- La main droite tient le haut de la pipette ET la propipette. La main gauche tient le bécher et maintient le bas de la pipette (Ces conventions sont pour un droitier)



- ✓ La position du liquide par rapport au trait de jauge ou à une graduation sera toujours repérée par la **position du bas du ménisque** (en dehors du mercure), en plaçant **l'œil à la hauteur du ménisque**.

C) Burette

- Rincer la burette à l'eau distillée (quelques millilitres),
- La **purger** avec quelques millilitres de la solution de remplissage (faire couler le liquide dans la burette, et ouvrir ensuite le robinet, puis renouveler l'opération); il s'agit d'une **mise en milieu**. La burette est alors nettoyée, et la portion de la burette sous le robinet est remplie avec le produit utile (on commencerait sinon par verser de l'eau distillée, ou le produit précédemment utilisé).
- Remplir ensuite la burette (robinet fermé !) un peu au-dessus du zéro des graduations.
- Avant d'ajuster le zéro, vérifier que la burette ne contient plus de bulle d'air, en particulier sous le robinet ; si c'est le cas, " chasser " la bulle, puis laisser s'écouler un peu de solution afin que le bas du ménisque corresponde au zéro. Tous les volumes mesurés dépendent de ce réglage initial, qui doit donc être **effectué avec soin !**
- En fin de manipulation, rincer la burette à l'eau distillée.
- Pendant toutes ces opérations, on place un bécher "poubelle" sous la burette.
- **ATTENTION**, les burettes sont fragiles et onéreuses ; c'est pourquoi, pour tous ces rinçages, **vous ne devez pas les détacher du pied métallique auquel elles sont fixées**, même si cela vous semble plus pratique...

D) Fiole jaugée

- Le trait de jauge placé au niveau d'un mince tube de verre permet d'obtenir une assez **bonne précision sur le volume contenu dans la fiole** (mais seulement sur ce volume !!!). D'autres ustensiles plus « larges » n'ont pas cette propriété, en particulier les *béchers* (ne donnant qu'une valeur indicative du volume versé) et les *éprouvettes graduées*, (permettant d'évaluer des volumes quelconques, mais graduées de mL en mL).
- Afin de remplir avec précision une fiole jaugée, surtout lors d'un mélange ou d'une dilution (il n'est pas alors possible de retirer du produit excédentaire !), il est recommandé lorsqu'on se rapproche du trait de jauge de verser la solution goutte à goutte (pipette par exemple).
- Les fioles jaugées sont souvent utilisées au cours de **dilutions ou dissolutions** :
 - mesurer la quantité de produit souhaitée (solution à diluer, solide à dissoudre) et la placer dans la fiole.
 - ajouter un peu de solvant (eau en général) et agiter ;
 - achever le remplissage par étapes successives d'ajouts de solvant et d'agitation **afin d'obtenir une meilleure homogénéisation** de la solution.

III) PREPARATION DE SOLUTIONS

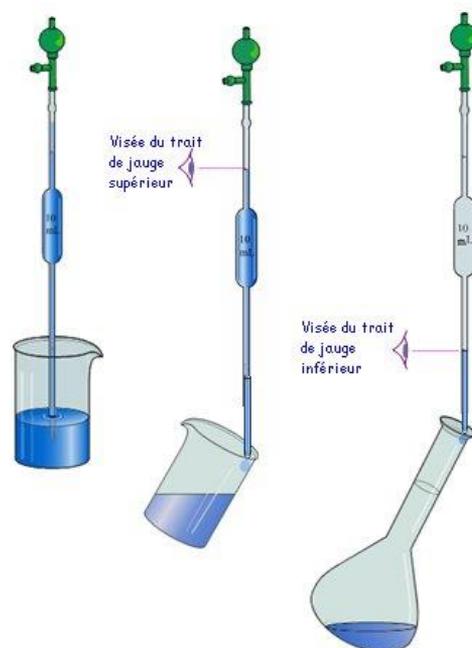
A) Dilution d'une solution mère dans un rapport connu

■ Exemple

Soit une solution S de concentration c . On veut préparer 200 mL d'une solution S' de concentration $c' = 0,1 c$.

■ Protocole :

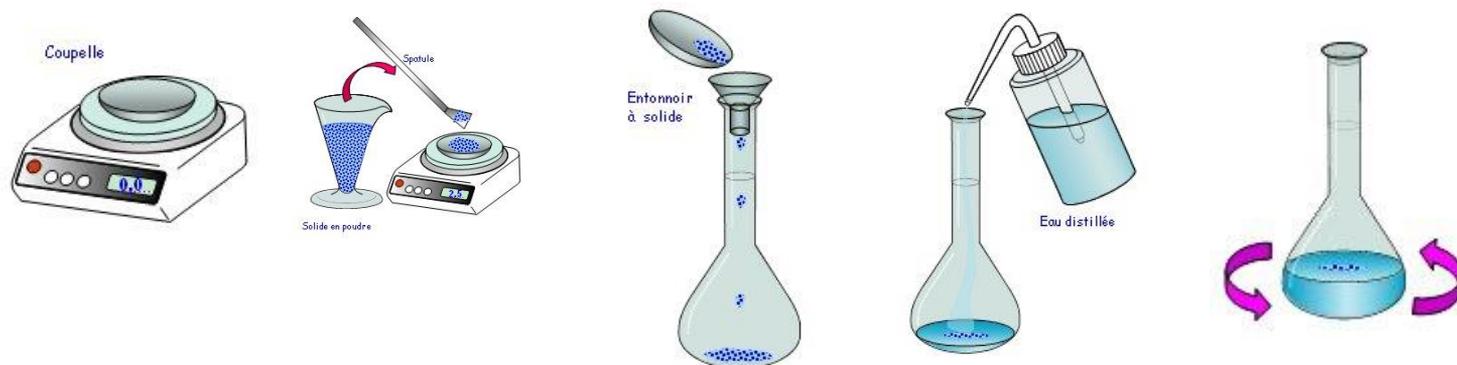
- Rincer un bécher puis une pipette de 20 mL avec un peu de solution mère.
- Remplir le bécher avec approximativement la quantité nécessaire au prélèvement.
- Prélever à l'aide de la pipette et de la poire d'aspiration la quantité de liquide ou de solution (ici 20 mL) et l'introduire dans une fiole jaugée de 200 mL.
- Ajouter alors de l'eau distillée mais sans remplir la partie renflée de la fiole jaugée.
- Homogénéiser la solution en lui imprimant un mouvement circulaire. Le liquide ne doit pas passer au-dessus du trait de jauge.
- Ajuster au trait de jauge à l'aide de la pissette, puis à l'aide du compte-goutte.
- Boucher la fiole jaugée avec un bouchon et homogénéiser la solution en retournant plusieurs fois la fiole.



B) Préparation d'une solution par dissolution d'un solide.

- Rincer la fiole jaugée à l'eau distillée.
- Verser quelques millilitres d'eau distillée dans la fiole, surtout pour préparer une solution acide ou basique.

- Peser la quantité de solide : poser la coupelle de pesée sur la balance et faire la tare. À l'aide d'une spatule mettre la masse désirée de solide dans la coupelle (la noter si nécessaire) ; il ne doit pas y avoir de solide sur la balance après la pesée.
- Verser le contenu de la capsule à peser dans la fiole jaugée à l'aide de l'entonnoir à solide.
- Ajouter de l'eau distillée afin de dissoudre le solide, mais sans remplir totalement la fiole jaugée.
- Agiter la fiole jaugée par petite rotation pour dissoudre totalement le solide. Ne pas boucher la fiole. Lors de l'agitation, le liquide ne doit pas passer au-dessus du trait de jauge. Ajouter éventuellement de l'eau si tout n'est pas dissous et agiter à nouveau jusqu'à totale dissolution du solide.



- Ajuster au trait de jauge à l'aide de la pissette puis à l'aide du compte-goutte. (Mettre les yeux au niveau du trait de jauge pour éviter les erreurs de parallaxe.)
- Boucher la fiole jaugée, maintenir le bouchon avec l'index et homogénéiser la solution en retournant plusieurs fois la fiole jaugée.

IV) INCERTITUDES DE MESURE

On réduit au maximum l'incertitude due à la lecture par un usage attentif et dans les règles, des instruments de mesure.

Afin d'évaluer les incertitudes liées à l'utilisation de la verrerie :

- relever l'incertitude indiquée par le fabricant sur la verrerie utilisée ;
- évaluer les incertitudes liées aux erreurs de lectures (en général de l'ordre d'une demi-graduation).

A) Volume d'une goutte

Il est utilisé dans de nombreuses évaluations d'incertitudes. On le détermine grâce à une burette, et on considère ensuite qu'on a ainsi établi **l'ordre de grandeur du volume de n'importe quelle goutte**.

Pour l'obtenir, il suffit de compter le nombre de gouttes n tombant de la burette lorsque le niveau baisse de 1 mL : le volume d'une goutte est alors de l'ordre de $1/n$ (en mL).

Valeur couramment admise : $V_{goutte} = 0,05 \text{ mL}$.

B) Ordre de grandeur des incertitudes au laboratoire de chimie

Ci-dessous les incertitudes données par le **constructeur du matériel**

Dispensettes : appareil EX à 20°C

MODELE	GAMME	GRADUATION	Exactitude	Précision
Optific SAFety	1-5mL	0.1mL	0,30%	0,05%
	2-10mL	0.2mL	0,30%	0,05%
Vitlab Genius	1-10mL	0.2mL	0,50%	0,10%
Hirschmann	5-30mL	0.5mL	0,50%	0,10%
Hirschmann	20-100mL	1mL	0,50%	0,10%
Hirschmann	10-60mL	1mL	0,50%	0,10%
Analog III Brand	10-100mL	1mL	0,50%	0,10%

Définitions	
Verrerie notée EX : la mesure précise du volume est donnée pour le volume de solution sortant de l'appareil	
Verrerie notée IN : la mesure précise du volume est donnée pour le volume de solution à l'intérieur de la verrerie.	
Classes	A et AS sont plus précises et plus coûteuses que les verreries de classe B.

FIOLES JAUGEES : verrerie IN à 20°C

Capacité (mL)	Classe	Tolérance : +/- mL
20	A	0,04
50	A	0,05
100	A	0,1
200		0,15
250	A	0,15
500	A	0,25
1000	A	0,4
2000	B	1,2
5000	A	1,2

PIPETTES JAUGEES : verrerie EX à 20°C

Capacité (mL)	Classe	Tolérance : +/- mL
1	B	0,015
5	AS	0,015
10	AS	0,02
10	B	0,04
20	B	0,06
25	B	0,06
50	AS	0,05
100	AS	0,08

VERRERIE GRADUEE : +/- 1/2 graduation

Pesée au labo balance au 1/100 g reproductibilité : 0.01g linéarité : +-0.03g

SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Il est très important en chimie organique de pouvoir déterminer la nature des substances existant, afin de connaître les produits d'une réaction, de suivre les étapes de leur synthèse, d'en vérifier la pureté...

L'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer la structure précise des molécules est la spectroscopie.

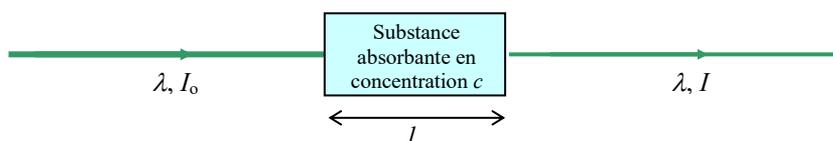
Les méthodes spectroscopiques, aujourd'hui très utilisées, reposent sur la manière dont les molécules absorbent des radiations électromagnétiques, cette absorption étant liée à la structure des molécules. Les spectrophotomètres sont souvent actuellement couplés à des ordinateurs possédant en mémoire les spectres de très nombreuses substances, permettant une analyse rapide et très précise ; de telles techniques ont notamment permis de découvrir le principe actifs de médicaments contenus dans des végétaux (taxol dans l'if) ou des animaux (dolastine chez le lièvre de mer).

Il existe différents types de spectroscopie. Ceux auxquels on a le plus souvent recours en chimie organique se classent en quatre catégories : les spectroscopies de masse, RMN (résonance magnétique nucléaire), IR (infrarouge), et UV-visible. Nous ne nous intéresserons qu'à l'étude de la spectroscopie d'absorption UV-visible, facile à mettre en œuvre et à interpréter. Elle peut de plus être utilisée pour effectuer un dosage ou un suivi cinétique de réaction chimique.

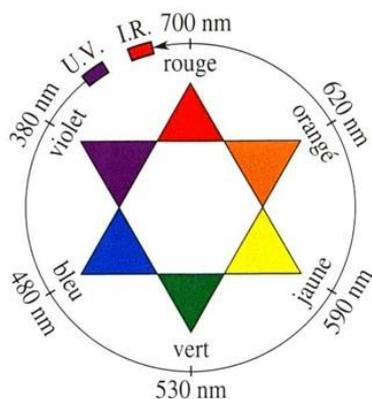
A) Spectrophotométrie

1) Notion d'absorption

Quand un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, une partie seulement de ce flux lumineux est transmise, l'autre étant absorbée ou réfléchi du fait de l'interaction entre les photons du faisceau et la matière du milieu. L'intensité du faisceau transmis est donc I , différente de I_0 .



Une substance est **colorée**, lorsqu'elle **absorbe une partie des radiations visibles** (entre 400 et 750 nm). La couleur perçue par l'observateur correspond aux longueurs d'onde transmises. Les **radiations absorbées ont donc la couleur complémentaire de la couleur de l'échantillon**, d'après l'« étoile des couleurs complémentaires » suivante :



Exemple : le violet cristallisé $C_{14}H_{18}N_3Cl$ absorbe les longueurs d'onde de façon notable entre 500 et 630 nm environ, c'est-à-dire autour du jaune. Il est donc violet.

2) Loi de Beer-Lambert

Pour caractériser l'absorption, on définit la **densité optique D.O.** ou **absorbance A** :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

(grandeur sont *sans dimension*).

Pour une substance absorbante en solution, de concentration c assez faible, l'absorbance suit la **loi de Beer-Lambert** :

$$D(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \ell c$$

$\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire
(en mol⁻¹.L.m⁻¹) fonction du solvant, de λ , de T .
concentration de la solution
longueur de la cuve
traversée

Les densités optiques sont des grandeurs additives, donc si plusieurs substances absorbent la lumière dans la cuve, avec c_i concentration de la substance i , et ε_i son coefficient d'extinction molaire :

Cas d'un mélange de substances i absorbantes : $D(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \ell c_i$

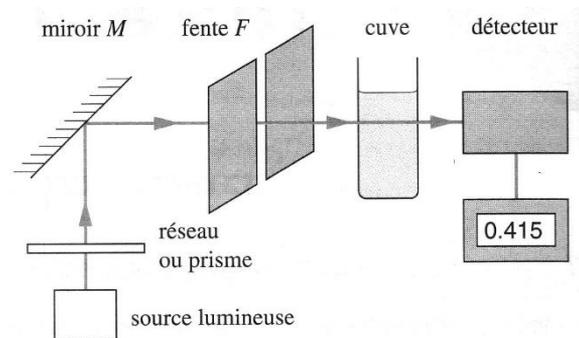
■ Conditions de validité de la loi de Beer Lambert

- Lumière monochromatique
- Faibles concentrations
- La solution ne doit être ni fluorescente, ni hétérogène (bulles, précipité...)
- La solution n'est pas le siège d'une réaction photochimique.

B) Spectrophotomètre

1) Principe

- Une *lampe à incandescence* émet un spectre lumineux continu.
- Un *système dispersif* (prisme ou réseau) permet de séparer les longueurs d'onde.
- L'une d'elles est *isolée par une fente* suffisamment étroite pour que le faisceau obtenu soit considéré comme monochromatique (8 nm de largeur environ). Cette longueur d'onde peut être *sélectionnée* en modifiant l'orientation d'un miroir intermédiaire.
- Le faisceau monochromatique obtenu traverse la cuve. Le faisceau transmis est capté par *une cellule photoélectrique*, qui permet de mesurer son intensité I .



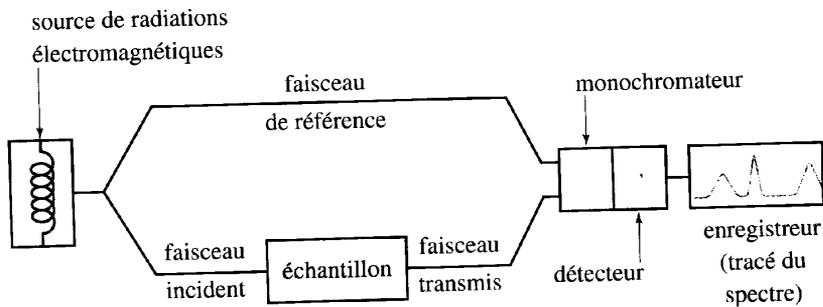


Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre.



2) Étalonnage

- Pour une solution donnée, le spectrophotomètre affiche en général l'absorbance A ou la transmittance T (attention à vérifier ce que vous avez choisi !).
- Il faut tenir compte de l'absorbance de la solution, ainsi que de celle de la cuve :

$$A_{total} = A_{solutés} + A_{solvant} + A_{cuve}$$

- Si on utilise, à λ donnée, une cuve identique remplie uniquement de solvant pur (cuve de référence ou blanc) :

$$A_{blanc} = A_{solvant} + A_{cuve}$$

- On en déduit alors la densité optique des solutés par simple soustraction :

$$A_{solutés} = A_{total} - A_{blanc}$$

- En pratique, on peut régler la densité optique sur zéro (ou la transmittance sur 100 %) lorsque le faisceau traverse la cuve de référence ; on dit qu'on « fait le blanc ». On lit ainsi directement $D_{solutés}$ lorsqu'on place la cuve d'analyse sur le trajet du faisceau.
- Si on ne dispose pas de deux cuves identiques, il faut placer successivement solvant et solution dans la cuve unique, en prenant bien soin de rincer la cuve à chaque fois.

3) Précautions d'emploi

- Allumer les spectrophotomètres $\approx \frac{1}{4}$ d'heure avant de les utiliser, pour les laisser chauffer et atteindre leurs caractéristiques. Une fois éteints, il faut attendre un certain temps avant de les rallumer afin de ne pas les endommager.

• **!! ATTENTION, l'étalonnage doit être effectué pour chaque longueur d'onde** (car $D_{solvant}$ et D_{cuve} dépendent de λ)

- En général, si l'indication de D dépasse une certaine valeur (dépendant des spectrophotomètre, en général 1 ou 2), la mesure n'est pas fiable car il y a saturation du système.
- Il faut alors diluer la solution étudiée ou utiliser une cuve plus mince.
- On prendra **grand soin des cuves**. Il faut vérifier que leurs faces transparentes (traversées par le faisceau) sont propres, et les tenir par les faces dépolies. Une flèche ou un triangle indique la **face d'entrée** du faisceau dans la cuve, on en tiendra donc compte en positionnant cette dernière dans le porte-cuve.

!!! Ne pas remplir les cuves complètement, mais seulement aux 3/4 de leur hauteur.

C) Exploitation des mesures

1) Tracé d'un spectre d'absorption

Pour une substance donnée, on peut tracer $A = f(\lambda)$, constituant son **spectre d'absorption**.

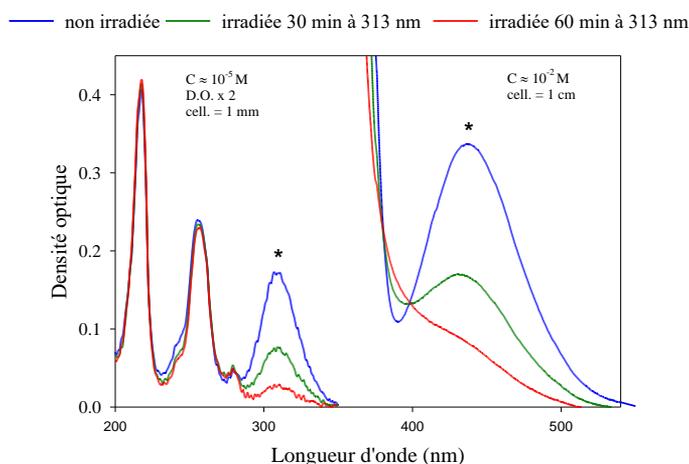
On peut ainsi identifier cette substance, en comparant le tracé obtenu à des spectres connus.

On peut également déterminer **la zone dans laquelle est absorbé le mieux**.

Pour les utilisations de type **dosage ou suivi cinétique**, on se place au **maximum d'absorption**, car c'est à cette longueur d'onde qu'une variation relative de concentration se traduira par une variation relative maximale d'absorption, permettant des mesures plus précises.

Pour nous, l'étendue de variation de λ correspond au domaine visible. D'autres appareils permettent d'explorer le spectre I.R. ou U.V. des substances, et de les identifier encore plus précisément.

Solution aqueuse du complexe trinuécléaire Pt-Tl-Pt



2) Détermination de la concentration d'un soluté

On se place au **maximum d'absorption**.

On utilise une **solution étalon** de concentration c_0 connue dont on mesure la densité optique D_0 .

Si la solution à étudier a une densité D , sa concentration est telle que $D = D_{\text{solvant}} + \varepsilon(\lambda)lc$, tandis que $D_0 = D_{\text{solvant}} + \varepsilon(\lambda)lc_0$.

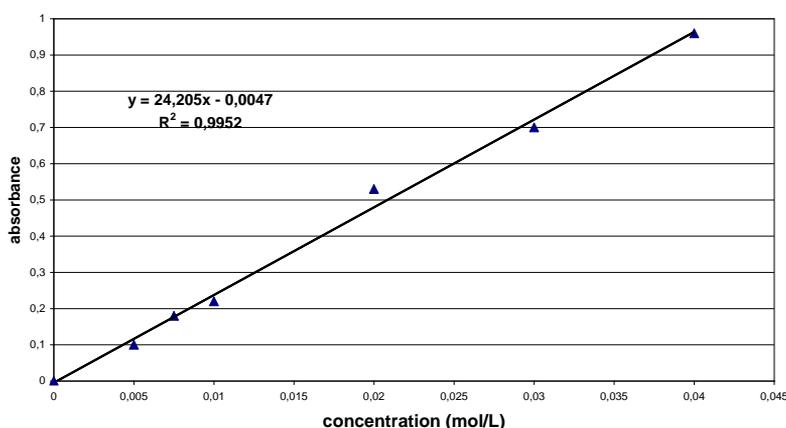
On en déduit alors c :

$$c = c_0 + \frac{D_{\text{solvant}} - D_0}{\varepsilon_{\lambda} l}$$

Méthode la plus classique :

réalisation d'une **droite d'étalonnage** $A = f(c)$ en utilisant un ensemble de solutions étalons de concentrations variables connues pour lesquelles on mesure l'absorbance A . Lorsqu'on dispose de la droite, il suffit de reporter l'absorbance mesurée pour la solution de concentration c afin de lire sur l'axe des ordonnées la concentration correspondante.

Etalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration à 640 nm



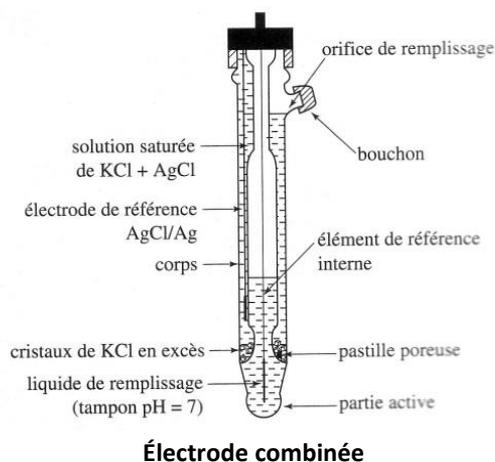
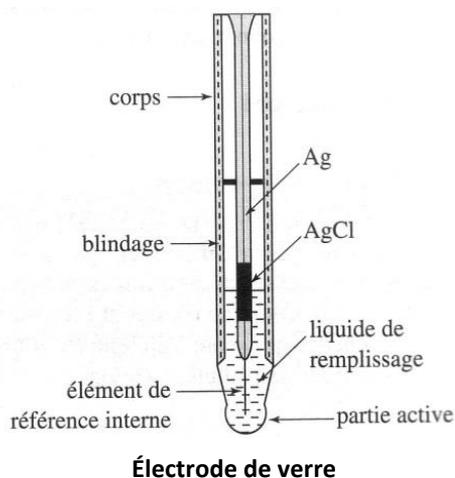
3) Suivi des variations d'une concentration

On se place au **maximum d'absorption**.

En suivant l'évolution au cours du temps de la concentration d'une substance absorbante, **réactif ou produit d'une réaction donnée**, on peut étudier la **cinétique de cette réaction**.

FICHE METHODE : REALISATION D'UN DOSAGE PH-METRIQUE

Les dosages pH-métriques font intervenir **deux électrodes** : l'électrode de **mesure**, en **verre**, et l'électrode de **référence** (généralement au calomel saturé) ; ces deux électrodes sont souvent combinées dans une électrode combinée spécifique à la pH-métrie : la **sonde de pH**.



■ Précautions : l'électrode de verre est fragile !!

- Ne jamais laisser une électrode de verre à l'air libre : elle doit toujours être immergée dans un liquide !
- **Ne pas heurter l'électrode de verre, très fragile.** On introduira donc l'électrode dans la solution après avoir mis en route une agitation modérée.
- Maintenir l'électrode verticalement autant que possible ; ne **JAMAIS** la **renverser tête en bas** !
- Entre chaque mesure, rincer et essuyer **délicatement** l'électrode.
- Après utilisation, l'électrode sera rincée et **immergée** dans de l'eau distillée.

■ Étalonnage

- Il est obligatoire d'étalonner le pH-mètre si l'on veut une valeur absolue du pH (détermination d'un pK_A par exemple) ; pour un titrage cela n'est pas nécessaire mais il est de coutume de le faire.
- L'étalonnage se fait avec **2 solutions tampons** : d'abord une solution tampon de pH = 7, puis celles de pH = 4 pour le dosage d'un acide ou de pH = 9 pour le dosage d'une base.

■ Fin du titrage

- Rincer la ou les électrodes à l'eau distillée ou déminéralisée.
- Remettre l'électrode de verre ou l'électrode combinée dans son support avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

■ Tracés et exploitation des courbes

- L'usage de l'**ordinateur** implique que les équivalences doivent être déterminées par le logiciel (**extrémum** de la **dérivée première** ou **annulation** de la **dérivée seconde**, voire **méthode des tangentes**), et non par une construction arbitraire utilisant des outils non dédiés à l'analyse chimique.

■ Remarques et problèmes fréquemment rencontrés

- **Agitation trop vigoureuse** pendant les mesures.
- Agitation insuffisante (ou non attente de la stabilisation de la mesure après ajout de la solution titrante).
- **Etalonnage mal effectué** (mauvaise solution tampon, erreur de procédure) *ou effectué depuis trop longtemps* ;
- Joint ionique (ou pont salin) bouché ou ne trempant pas dans la solution ;
- Electrodes non débarrassées de leur tube de protection ;
- Problèmes de **branchement des électrodes** : mauvais contact, inversion de branchement, etc.