

(c) Alexis Castelain, 2023



# MEMO



## CHIMIE GENERALE

Lise Boutenègre – [lise.boutenegre@chimieparistech.psl.eu](mailto:lise.boutenegre@chimieparistech.psl.eu)

Manon Leconte – [manon.leconte@ens.psl.eu](mailto:manon.leconte@ens.psl.eu)

### Rappel des règles de sécurité au laboratoire

Le port de la blouse et des lunettes de protection est obligatoire dans l'ensemble des salles de TP. Le port d'un pantalon, de chaussures fermées et de chaussettes couvrant les chevilles est obligatoire. Les cheveux longs doivent de plus être attachés et les mèches de cheveux pouvant vous gêner tirées en arrière. Le port de lentilles de contact est interdit.

### A propos des gants

Les gants sont des EPI à usage unique et à durée limitée. En effet, la transpiration naturelle des mains diminue l'imperméabilité des gants. On considère qu'il faut jeter un gant immédiatement après contact avéré avec un composé chimique toxique ou après 15 minutes d'utilisation. Au laboratoire, vous aurez accès à deux types de gants : latex ou nitrile. Les premiers sont adaptés pour la manipulation des solutions aqueuses, les seconds pour les solvants organiques et pour les solutions basiques.

Une fois porté un gant est considéré par défaut comme contaminé chimiquement. Il est donc hors de question de le porter au visage ou de l'utiliser sur des appareils que d'autres personnes utilisent sans gants (ordinateurs essentiellement). En outre, ils peuvent facilement fondre au contact d'une source de chaleur. On n'utilise donc pas de gant pour manipuler une plaque chauffante, un chauffe ballon, l'étuve ou le banc Kofler.

## Titrages

### Définition

**Titration** : méthode destructive de détermination d'une quantité de matière utilisant une transformation chimique totale, en pratique, quasi-totale. La mise en œuvre de la technique nécessite l'introduction d'incrément de quantité de matière d'un réactif titrant à une solution contenant l'espèce à titrer.

Il faut garder en tête que l'on raisonne sur des quantités de matière dans l'erenmeyer/le bécher et sur des concentrations dans la burette.

La rapidité d'un titrage dépend de la méthode de détermination du volume équivalent :

- pour un **titrage colorimétrique**, on cherche un changement de couleur. Il faut donc ne pas quitter des yeux l'erenmeyer. Pour aller vite, si vous avez une estimation du volume équivalent, vous pouvez verser rapidement la solution titrante jusqu'à 3 mL avant  $V_{eq}$  sans regarder l'erenmeyer, puis verser la solution au goutte-à-goutte en ne quittant pas des yeux l'erenmeyer. Afin de maximiser les incertitudes sur  $V_{eq}$ , vous avez tout intérêt à choisir un volume équivalent élevé (20 mL sur une burette de 25 mL) ;
- pour un **titrage potentiométrique ou pH-métrique**, on cherche un saut de potentiel. Il faut donc resserrer les points au niveau de l'équivalence uniquement. Pour aller vite, vous ne prenez que des points tous les 2 mL avant l'équivalence, puis vous resserrer progressivement les points dans la zone  $V = V_{eq} - 2$  mL jusqu'à verser le plus petit volume possible autour de l'équivalence. Une fois le saut passé, seuls deux points suffisent ;
- pour un **titrage conductimétrique**, on cherche une rupture de pente. En supposant que la courbe de conductimétrie est composée de deux portions de droites, il faut déterminer leur point d'intersection. On prend donc des points régulièrement espacés de  $V = 0$  mL à  $V \simeq 2V_{eq}$  pour pouvoir modéliser au mieux les portions de droites.

## Les indicateurs colorés

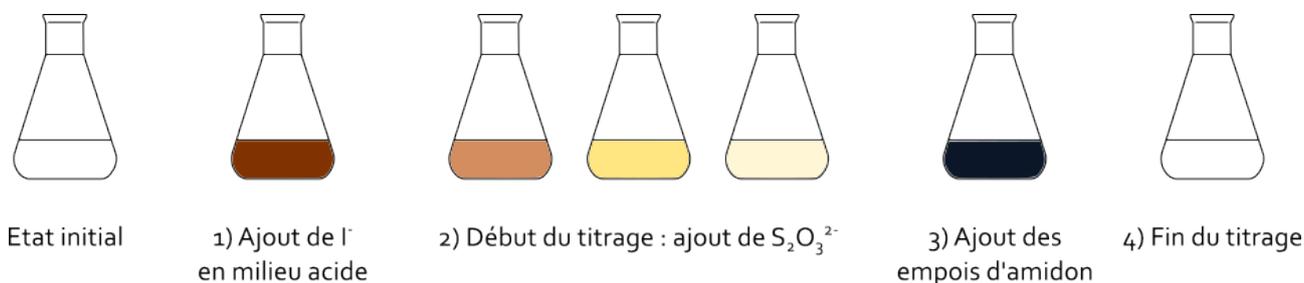
**Indicateurs colorés acido-basiques** On peut utiliser un indicateur coloré pour un titrage dont la réaction support est une équation acido-basique. Son choix peut être fait à partir d'une courbe de titrage simulée (par exemple sur Dozzaqueux) ou réelle, ou encore en calculant le pH à l'équivalence. Il faut faire en sorte que la variation de couleur se fasse après l'ajout d'un minimum de gouttes, soit au milieu du saut de pH. Les indicateurs colorés acido-basiques sont ajoutés en quantités si faibles qu'ils ne perturbent pas la réaction support du titrage. Ils servent de sonde à pH : les formes acide et basique ne possèdent pas les mêmes propriétés optiques du fait d'un changement dans leur système  $\pi$  entraîné par le départ d'un proton.

Indicateur coloré	BBT	phénolphtaléine	hélianthine	vert de bromocrésol	rouge de méthyle
<b>Zone de virage</b>	6,0-7,6	8,2-10,0	3,1-4,4	3,8-5,4	4,4-6,2
<b>Couleur avant virage</b>	jaune	incolore	rouge	jaune	rouge
<b>Couleur après virage</b>	bleu	rose	jaune	bleu	jaune

**Tableau 1** – Zones de virage des indicateurs colorés acido-basiques usuels.

**Indicateur d'iode** Les empois d'amidon, l'iodex ou encore le thiodène sont des indicateurs colorés témoignant la présence de diiode. En présence de l'ion  $I_3^-$ , il se forme un complexe donnant une couleur bleue foncée voire noire à la solution. Lorsque tout le diiode est consommé, la solution devient incolore.

Afin d'observer un changement net de couleur à la fin du titrage, il ne faut pas ajouter l'indicateur d'iode au début, mais lorsque la solution devient jaune pâle. En effet, la cinétique de complexation/décomplexation entre l'amidon et l'ion triiodure est assez lente et peut donc fausser la détermination de l'équivalence.



**Figure 1** – Changements de couleurs observés au cours d'un titrage par iodométrie.

## Les solutions à étalonner

- Les solutions de **soude** se dégradent par dissolution du dioxyde de carbone présent dans l'air. On parle de soude carbonatée. En outre la concentration des solutions fraîches est approximative car les pastilles de soude sont très hygroscopiques. On étalonne une solution de soude avec un acide sec solide (acide oxalique anhydre, KHP, ...), en la plaçant dans la burette par commodité, avec quelques gouttes de phénolphtaléine en tant qu'indicateur coloré (cf. Cachau A/B p. 84) ;
- Les solutions d'**acide chlorhydrique** commerciales peuvent avoir une concentration peu précise. On les étalonne par du carbonate de sodium anhydre avec comme indicateur coloré de la 2<sup>de</sup> équivalence le bleu de bromophénol (cf. Cachau A/B p. 87) ;
- Les solutions d'**eau de Javel** se dégradent par rétrodismutation du dichlore. Elles s'étalonnent par ajout de KI en milieu acide puis titrage par une solution de thiosulfate de sodium ;
- Les solutions de **thiosulfate de sodium** s'étalonnent avec un mélange de KI et une masse précise de  $KIO_3$  sec en milieu acide. On place la solution de thiosulfate dans la burette par commodité (cf. Cachau redox p. 127) ;
- Les solutions de **permanganate de potassium** se dégradent par oxydation des composés organiques dissous dans l'eau, puis par oxydation de l'eau (réaction lente mais justifiant que l'on ne puisse stocker plusieurs mois la solution). Elles peuvent être étalonnées avec de l'acide oxalique ou avec du sel de Mohr, en plaçant la solution de permanganate dans la burette par commodité. La fin du titrage est repérée lorsqu'il y a persistance d'une coloration rose.

## Les électrodes en chimie analytique

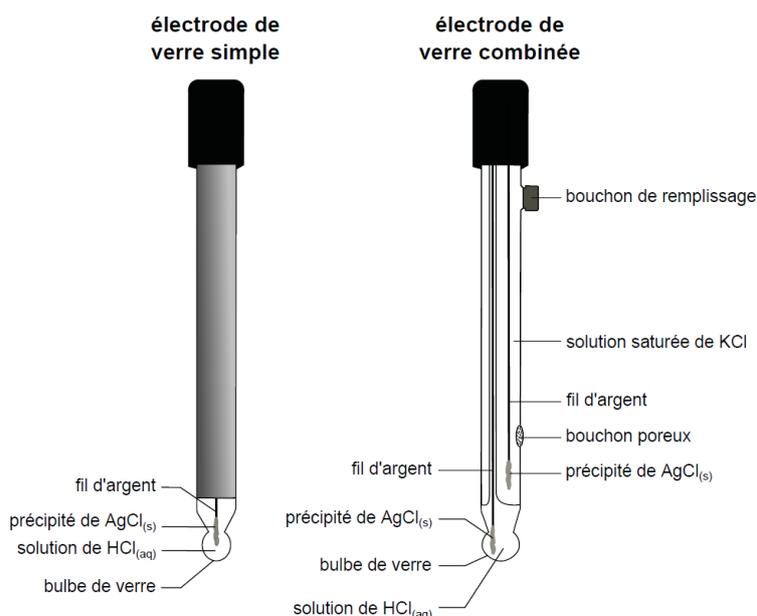
### pH-métrie

Le pH d'une solution est déterminé à partir de la mesure de la différence de potentiel entre la dite solution et une électrode de référence dont le potentiel est constant. Le pH-mètre est donc un voltmètre amélioré. L'électrode indicatrice, spécifique des ions  $H_3O^+$ , est appelée **électrode de verre** (figure 2).

L'expression de la différence de potentiel  $\Delta E$  entre les deux électrodes dérive de l'équation de Nicholski :

$$\Delta E = K + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left( \frac{[H^+]_{analyte}}{[H^+]_{ref}} \right) \quad (1)$$

avec  $K$  une constante,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température,  $\mathcal{F}$  la constante de Faraday,  $[H^+]_{analyte}$  la concentration en ions oxonium dans la solution à analyser et  $[H^+]_{ref}$  la concentration en ions oxonium dans l'électrode de référence.



**Figure 2** – Schémas d'une électrode de verre simple et d'une électrode de verre combinée (Source : Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*, p. 59).

☛ La loi de Nicholski n'a rien à voir avec la loi de Nernst !

Cette équation est valide pour des valeurs ni trop élevées, ni trop faibles de pH. En milieu très acide, la solution n'est plus considérée comme idéale : on parle d'**erreur acide**. En milieu basique, les cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  interfèrent avec les protons car leur concentration n'est plus négligeable : on parle d'**erreur alcaline**.

Puisque le pH est une fonction affine de la différence de potentiel mesurée, il n'est pas utile d'étalonner un pH-mètre pour un simple titrage pH-métrique : le saut de pH ne sera pas translaté en abscisses. En revanche, il est impératif d'étalonner le pH-mètre si vous mesurez des valeurs de pH. Pour cela, il faut utiliser deux solutions tampon qui encadrent la valeur recherchée.

## Conductimétrie

La conductimétrie consiste en la mesure de la **conductance**  $G$  entre deux plaques de platine platinés au sein d'une cellule (figure 3). Elle est reliée à la **conductivité de la solution**  $\sigma$  par la loi suivante :

$$G = \frac{S}{l} \sigma \quad (2)$$

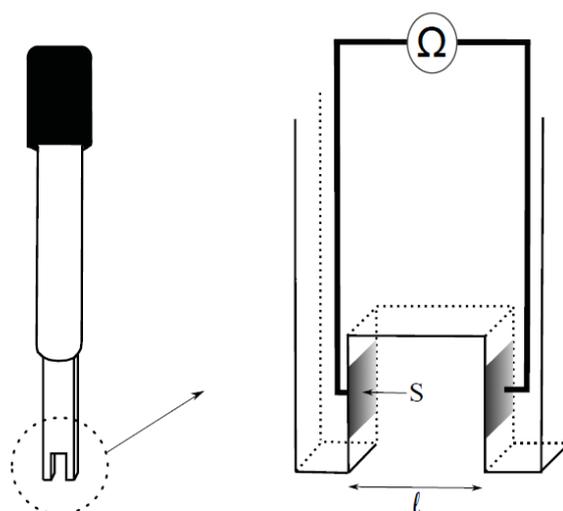
La conductivité est reliée à la concentration des espèces ioniques par la **loi de Kohlrausch** :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_i c_i \quad (3)$$

où  $z_i$  est la charge de l'ion  $i$ ,  $\lambda_i$  sa conductivité molaire ionique (souvent assimilée à la valeur à dilution infinie  $\lambda_i^\circ$ ) et  $c_i$  sa concentration.

☛ Les conductivités molaires ioniques peuvent être exprimées par moles d'ions ou par moles de charges. Il faut redoubler de vigilance si vous avez affaire à des espèces polyvalentes pour ne pas compter deux fois le facteur  $z_i$ .

Lors d'un titrage conductimétrique, on trace  $\sigma$  en fonction de  $V$  le volume de solution titrante versé. Cependant, la conductivité est proportionnelle à la concentration et non à la quantité de matière des espèces présentes en solution. Pour tenir compte de la dilution, on trace plutôt la **conductivité corrigée**  $\sigma \times \frac{V_0 + V}{V_0}$ , où  $V_0$  est le volume de la solution à titrer initial.



À gauche : schéma d'une cellule conductimétrique. À droite : zoom sur les plaques.

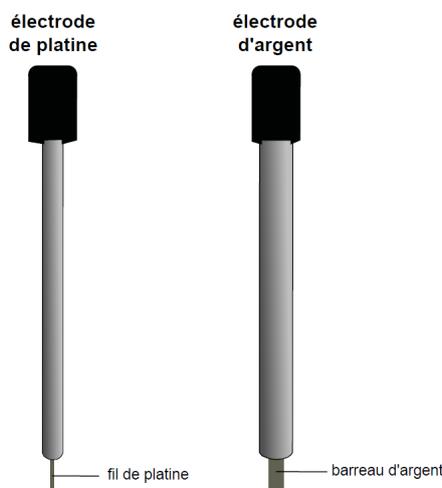
**Figure 3** – Schéma d'une cellule conductimétrique (**Source** : Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*, p. 66).

Puisque la conductivité est une fonction affine de la conductance mesurée, il n'est pas utile d'étalonner un conductimètre pour un simple titrage conductimétrique : la rupture de pente ne sera pas translatée en abscisses. En revanche, il est impératif d'étalonner le conductimètre si vous mesurez des valeurs de conductivité. Pour cela, il faut utiliser une solution de KCl de conductivité proche de celle que vous cherchez à mesurer.

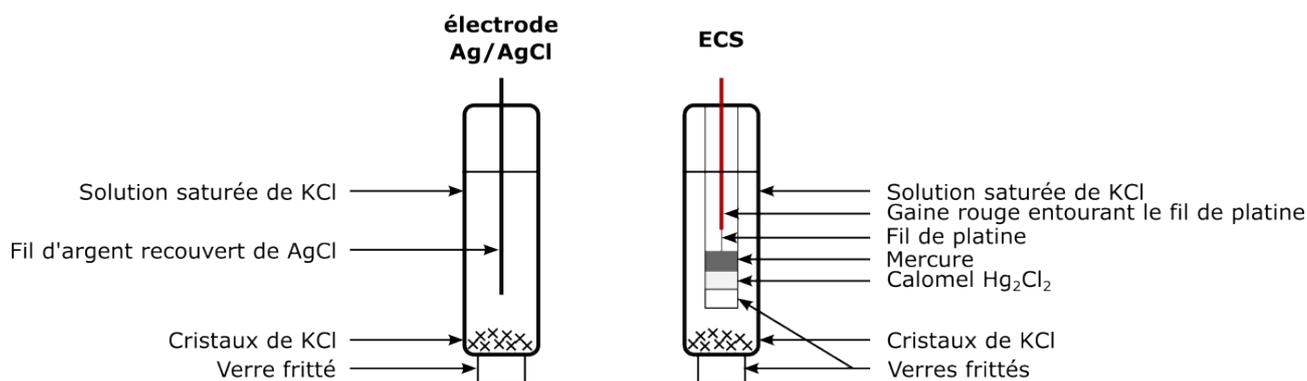
## Potentiométrie et voltampérométrie

Les montages de potentiométrie et de voltampérométrie diffèrent puisque dans le premier cas on se place généralement à courant nul mais pas dans le second. Les électrodes mises en jeu sont les mêmes (figures 4 et 5), mais leur nombre varie.

☛ On préfère le terme voltampérométrie à voltamétrie. Le second est un anglicisme.



**Figure 4** – Schémas d'électrodes de travail pour la potentiométrie ou la voltampérométrie : l'électrode de platine et l'électrode d'argent (**Source** : Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*, p. 53).



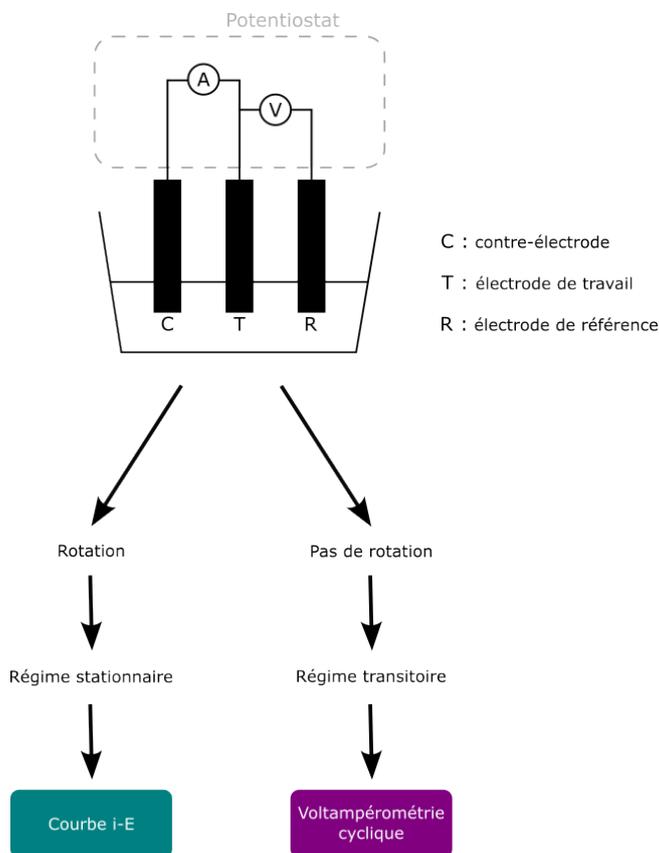
**Figure 5** – Schémas d'électrodes de référence : l'électrode Ag/AgCl et l'électrode au calomel saturé (ECS).

En potentiométrie à courant nul, on mesure la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence. Le potentiomètre est donc un voltmètre amélioré car il peut mesurer des valeurs plus faibles de potentiel et à courant nul.

*Les montages à 3 électrodes*

En voltampérométrie, on utilise un **montage à 3 électrodes**. On cherche à mesurer le courant délivré lorsque l'on fait varier le potentiel entre l'**électrode de travail** et l'**électrode de référence**. Or, le potentiel de cette dernière doit rester constant au cours de la mesure. Elle ne peut donc pas être parcourue par un courant et c'est pourquoi on utilise une **contre-électrode**.

**Remarque** Il n'est pas pertinent de mesurer le potentiel sur la contre-électrode car il possède des valeurs très élevées que l'on ne peut aisément rationaliser.



**Figure 6** – Utilisations d'un montage à 3 électrodes en voltampérométrie.

## Piles et électrolyseurs

Pour construire une pile ou un électrolyseur, il est fondamental de d'abord représenter le schéma électrique équivalent et de déterminer les polarités des électrodes.

### Pile

Dans une pile, on étudie un fonctionnement générateur. L'anode, siège de l'oxydation, est donc chargée négativement et la cathode, siège de la réduction, est chargée positivement. Pour s'en convaincre, on observe le trajet des électrons dans le circuit, dirigé vers l'électrode de polarité opposée.

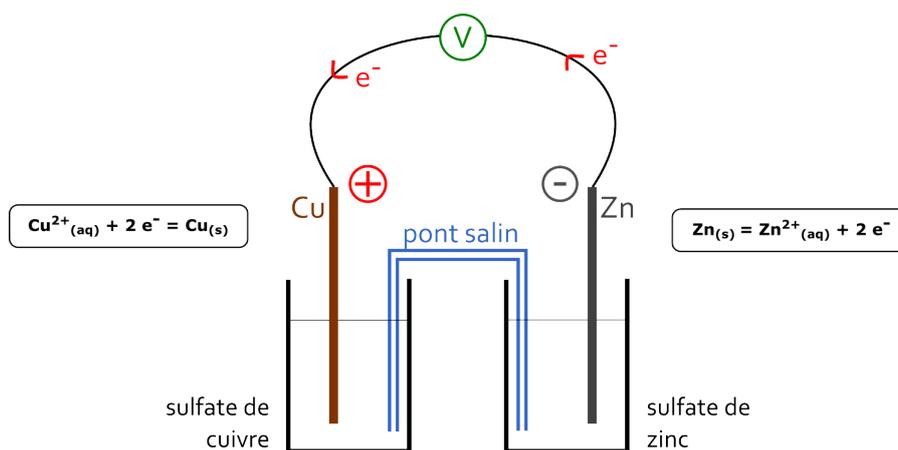
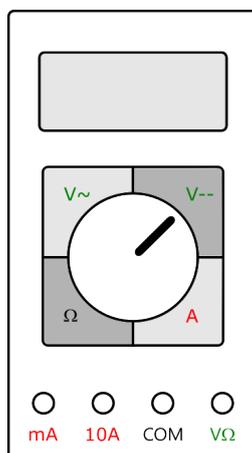


Figure 7 – Schéma électrique de la pile Daniell.

On relie les compartiments anodiques et cathodique par un ou plusieurs ponts salins et au niveau des électrodes par un câble électrique. On peut mesurer la tension délivrée par la pile à l'aide d'un voltmètre ou le courant débité avec un ampèremètre.

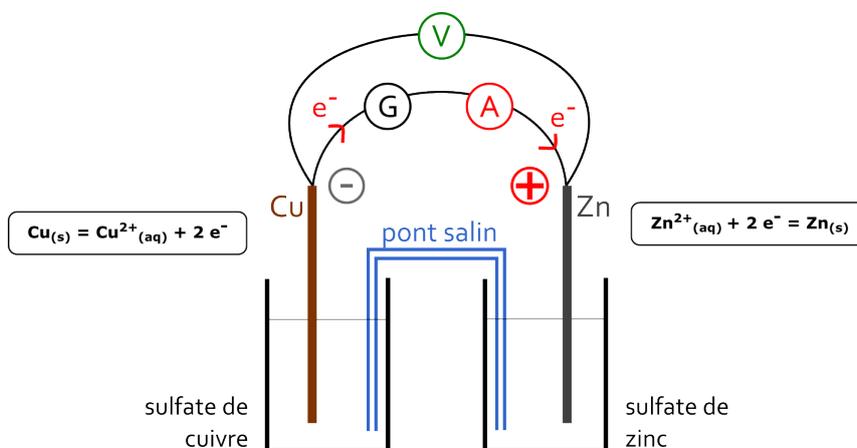
### Branchements sur un multimètre

- **Voltmètre** : Brancher les fils aux bornes de COM et  $V\Omega$ . Placer le curseur sur le plus haut calibre de la partie voltmètre en courant continu. Allumer l'appareil et observer l'affichage. Tant que la valeur est très inférieure par rapport au calibre, vous pouvez le baisser à l'aide du curseur.
- **Ampèremètre** : Brancher les fils aux bornes de COM et 10A. Placer le curseur sur le plus haut calibre de la partie 10A de l'ampèremètre en courant continu. Allumer l'appareil et observer l'affichage. Tant que la valeur est très inférieure par rapport au calibre, vous pouvez le baisser à l'aide du curseur. S'il est nécessaire, brancher le fil sur la borne mA au lieu de 10A pour pouvoir baisser davantage le calibre.



## Electrolyseur

Dans un électrolyseur, on étudie un fonctionnement récepteur. L'anode, siège de l'oxydation, est donc chargée positivement et la cathode, siège de la réduction, est chargée négativement. Les polarités sont inversées par rapport à la pile.

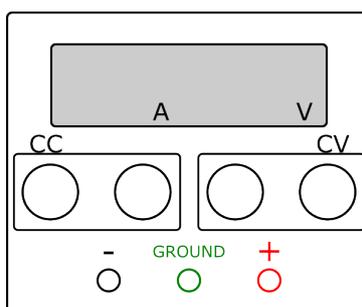


**Figure 8** – Schéma électrique de l'électrolyseur.

En guise de générateur, vous pouvez utiliser une alimentation stabilisée.

### Utilisation d'une alimentation stabilisée

- Régler le courant à imposer par l'alimentation en court-circuit ou la tension à imposer en circuit ouvert.
- Relier les électrodes de l'électrolyseur aux bornes de l'alimentation de même polarité.
- Ajouter un ampèremètre en série de l'alimentation, et un voltmètre aux bornes de la pile.
- Allumer l'alimentation et vérifier que les valeurs de courant et tension sont cohérentes. Si nécessaire, modifier la tension si vous êtes en mode CV, le courant si vous êtes en mode CC.



## Calorimétrie

### Principe

La calorimétrie permet de mesurer expérimentalement des chaleurs libérées. Le calorimètre est constitué d'un vase de Dewar qui fournit une très bonne isolation thermique, d'un thermomètre et d'un bouchon. Le vase de Dewar possède une double paroi avec entre les deux du vide qui permet la bonne isolation du système. On suppose que le calorimètre permet de parfaitement isoler le système contenu dans le calorimètre de l'extérieur. De cette façon, la chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle et on a :

$$\Delta H = \sum_i Q_i = 0$$

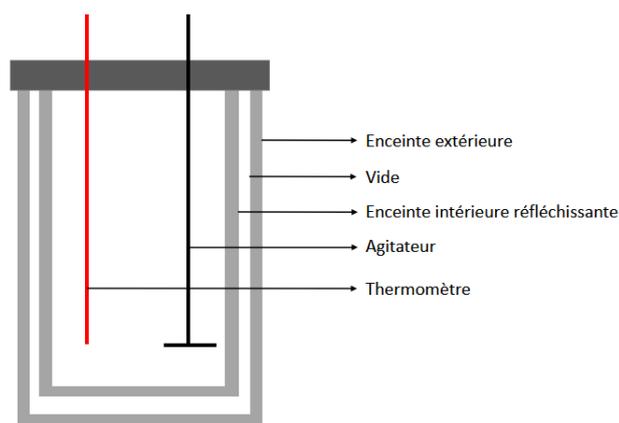


Figure 9 – Schéma d'un calorimètre

La calorimétrie peut être utilisée pour déterminer des enthalpie de réaction, des chaleurs latentes ou encore pour réaliser des dosages.

## Détermination de la masse en eau du calorimètre

### Méthode des mélanges

Pour déterminer la masse en eau du calorimètre, on peut utiliser la méthode des mélanges qui consiste à mélanger une masse connue d'eau chaude à une température connue à une masse d'eau froide connue à une température connue et noter la température d'équilibre. Cette manipulation est réalisée au moins 5 fois pour pouvoir déterminer l'incertitude sur cette valeur au moyen d'un calcul de type A. Etant donné que cette manipulation ne met pas en jeu de réaction chimique, on peut écrire le premier principe comme ceci :

$$Q_1 + Q_{\text{cal}} + Q_2 = 0$$

$$m_1 c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + \mu_{\text{cal}} c_{\text{eau}}(T_f - T_1) + m_2 c_{\text{eau}}(T_f - T_2) = 0$$

Donc :

$$\mu_{\text{cal}} = \frac{c_{\text{eau}}(m_2(T_f - T_2) + m_1(T_f - T_1))}{c_{\text{eau}}(T_1 - T_f)}$$

$$\mu_{\text{cal}} = \frac{(m_2(T_f - T_2) + m_1(T_f - T_1))}{(T_1 - T_f)}$$

## Polarimétrie

### Principe

Cette technique est basée sur le principe qu'une solution constituée d'espèce chirale est capable de dévier le plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée plane. Cet angle de déviation est donné par la loi de Biot.

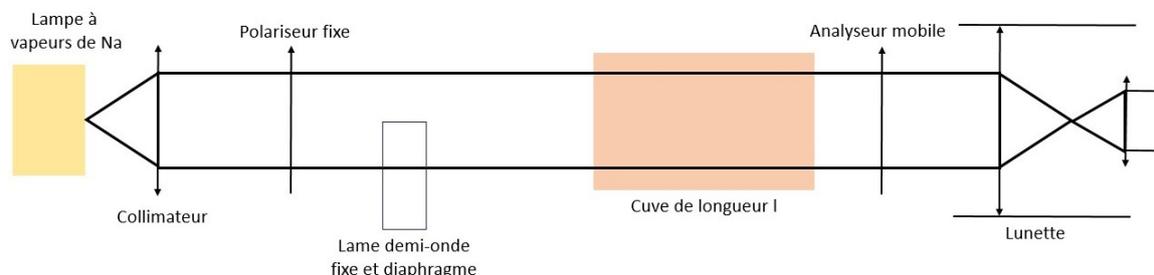
#### Loi de Biot

$$\alpha_i = [\alpha_i] l [i] \quad (4)$$

où  $\alpha_i$  est le pouvoir rotatoire de l'espèce  $i$  ( $^\circ$ ),  $[\alpha_i]$  est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce  $i$  ( $^\circ/\text{dm}/\text{g}\cdot\text{cm}^3$ ),  $l$  la longueur de la cuve de polarimétrie [dm] et  $[i]$  la concentration de l'espèce  $i$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

## Dispositif expérimental

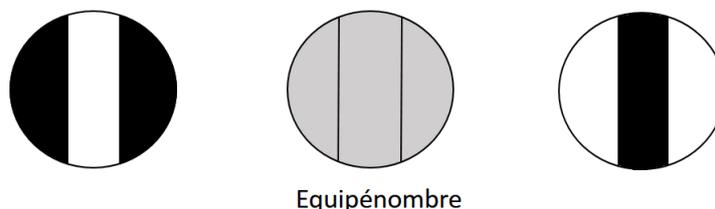
Un faisceau de lumière monochromatique polarisée traverse une solution contenant l'échantillon. Le polarimètre mesure alors l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière. En connaissant le pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur, la loi de Biot permet de trouver la composition d'un mélange. On utilise la plupart du temps un polarimètre de Laurent. Il est nécessaire de le régler avec la cuve vide ou le solvant pour réaliser le zéro.



**Figure 10** – Schéma d'un polarimètre de Laurent. (Source : J.Piard. *Chimie générale expérimentale*. DeBoeck, p.142).

## Mesure

En regardant dans l'oculaire, on observe que le champ de vue est divisé verticalement en **trois plages** d'intensité lumineuse différente. En fonction de la position de l'analyseur l'intensité lumineuse relative des trois plages varie. Ainsi, en tournant la molette on passe d'une situation extrême où l'une des plages est noire et les deux autres brillantes à la situation symétrique. Entre les deux, il existe la situation pour laquelle on a une zone de pénombre homogène entre les trois plages qu'on appelle **équipénombre**. C'est cet état de luminosité homogène que l'on cherche.



**Remarque** Sur certains polarimètres, on ne cherche pas l'équipénombre mais l'extinction totale. C'est le cas des appareils possédant un champ de vue divisé en deux plages.

## Lecture d'un vernier

Un vernier est constitué de deux échelles graduées. L'une d'entre elles est fixe et l'autre est mobile. On lit tout d'abord la valeur indiquée par le 0 de l'échelle fixe sur l'échelle mobile. L'échelle mobile est divisée en 180 portions étant toutes égales à  $1^\circ$ . Puis on lit sur l'échelle mobile la première coïncidence entre des graduations de chacune des échelles. Cette échelle mobile est décomposée en 20 parties chacune correspondant à  $1/20$  de degrés soit  $0,05^\circ$ . Sur la figure 11, le 0 de l'échelle fixe est placée sur la graduation 10 de l'échelle mobile et deux graduations coïncident pour la valeur 4,5 de l'échelle fixe on a donc :  $10 + 4,5 \times 0,05 = 10,225^\circ$ .

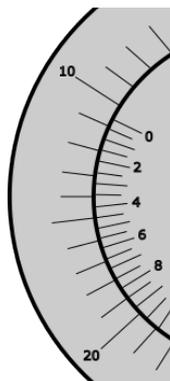


Figure 11 – Lecture d'un angle de déviation sur un vernier : la valeur mesurée est sur cet exemple 10,225°.

## Spectrophotométrie UV-visible

### Nécessité de faire un "blanc"

Toute mesure d'absorbance doit être précédée d'un "blanc". On place la cuve contenant le solvant d'étude dans le spectrophotomètre et on mesure l'absorbance pour la soustraire aux valeurs suivantes. Cela permet de prendre en compte les pertes dues aux réflexions du rayon incident aux interfaces (air/cuve, cuve/solvant, solvant/cuve et cuve/air) et à la diffusion dans le solvant. Pour que le blanc soit valable, il faut donc **toujours utiliser la même cuve et dans le même sens**.

### Les matériaux de cuve

Matériau	Résistance aux solvants	Domaine de transparence	Prix
Plastique (PS)	Eau seulement	340-900 nm	5 cts
Plastique (PMMA)	Eau seulement	300-900 nm	10 cts
Verre optique	Tous	350-2000 nm	100-200 €
Quartz	Tous	200-3000 nm	200-400 €

### La loi de Beer-Lambert et ses limites

#### Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon lc \quad (5)$$

où  $\epsilon$  est le **coefficient d'absorption molaire** à la longueur d'onde de mesure et  $l$  la longueur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert n'est valable que si :

- la **concentration de l'espèce n'est pas trop importante** (généralement inférieure à  $10^{-2}$  mol/L). Sinon, les espèces sont trop proches les unes des autres ce qui modifie leurs propriétés d'absorption et le détecteur pourrait ne pas détecter assez d'intensité lumineuse ;
- l'échantillon est une **unique phase liquide homogène** ;
- le composé **ne se dégrade pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée ;

- le composé **n'émet pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée.

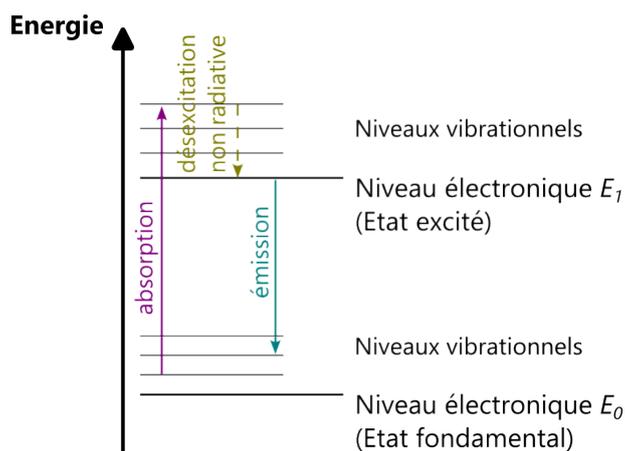
Le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde et du type de transition électronique considéré. Il est beaucoup plus grand pour les complexes métalliques (MLCT et LMCT) et pour les composés organiques à conjugaison étendue (transitions  $\pi - \pi^*$ ) que dans les solutions d'ions libres (transitions  $d - d$  interdites de symétrie).

Lorsque l'on cherche à déterminer la concentration d'une espèce à partir de son absorbance, on se place toujours au **maximum d'absorption** (longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, notée  $\lambda_{max}$ ). Cela permet de maximiser la précision sur la mesure car le rayonnement envoyé par le spectrophotomètre n'est pas parfaitement monochromatique et autour de  $\lambda_{max}$  la valeur d'absorbance varie peu. De plus, les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont souvent tabulées aux maxima d'absorption.

## Fluorimétrie

### Paramétrisation d'une expérience de fluorimétrie

Certains composés peuvent émettre de la lumière après absorption d'une onde électromagnétique. On parle de luminescence. Dans le cas de la fluorescence, l'absorption se fait d'un état électronique de basse énergie (mais possiblement à un état vibrationnel excité) vers un état électronique de plus haute énergie et à un niveau vibrationnel également excité. Il s'en suit une première désexcitation non radiative au sein de l'état  $E_1$  vers un niveau vibrationnel plus bas en énergie. Puis, le composé émet un photon en se désexcitant de l'état électronique  $E_1$  vers l'état  $E_0$ .



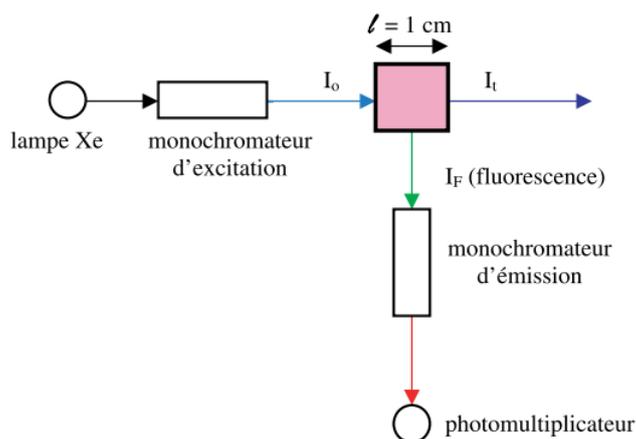
**Figure 12** – Diagramme de Perrin-Jablonski représentant les transferts énergétiques entre un état fondamental  $E_0$  et un état excité  $E_1$ .

Comme on peut le voir sur la figure 12, l'énergie associée à l'émission est plus faible que l'énergie associée à l'absorption. Pour paramétrer une expérience de fluorimétrie, on choisit comme longueur d'onde d'excitation le maximum d'absorption et comme plage d'émission des longueurs d'onde supérieures à celle-ci.

En outre, la présence de plusieurs niveaux vibrationnels (ainsi que les niveaux rotationnels) explique la présence de bandes sur le spectre d'émission et non de raies.

### Présentation de l'appareil

Le rayonnement incident est émis par une lampe au xénon polychromatique. Il est rendu monochromatique en passant par un monochromateur avec une intensité  $I_0$  avant de traverser la cuve contenant l'échantillon à analyser. Les molécules fluorescentes absorbent le rayonnement incident et émettent dans toutes les directions. Un détecteur est placé orthogonalement au rayon incident pour recueillir la lumière émise sans prendre en compte la lumière incidente. Une cuve de fluorimétrie possède donc quatre faces translucides.



**Figure 13** – Schéma d'un fluorimètre (Source : Aubailly. *L'Actualité chimique*. 2004, 271, 36-39).

**Remarque** Il est possible d'acquérir un **spectre d'excitation**. Pour cela, on fixe la longueur d'onde du monochromateur d'émission et on balaye les longueurs d'onde incidente. Cela permet d'observer pour le maximum d'émission quelle longueur d'onde d'excitation offre la meilleure efficacité. Dans la majorité des cas, les spectres d'excitation et d'absorption d'un composé sont semblables, c'est pourquoi il n'est pas nécessaire de faire cette mesure.

## Lien entre intensité de fluorescence et concentration

### Définition

Le **rendement quantique** est le rapport de l'intensité de fluorescence sur l'intensité du rayonnement absorbé :

$$\phi_F = \frac{I_F}{I_A} \quad (6)$$

Le rendement quantique est compris entre 0 et 1. Il y a en effet une compétition entre désexcitations radiative et non radiative (perte d'énergie thermique). Plus le rendement quantique est élevé, plus l'espèce fluorescente est efficace.

On peut relier l'intensité du rayonnement absorbé à la concentration grâce à la loi de Beer-Lambert :

$$I_A = I_0 - I_T = I_0(1 - 10^{-\epsilon lc}) \quad (7)$$

Pour des absorbances très faibles ( $A < 0,05$ ), on peut linéariser l'équation précédente et obtenir une relation linéaire entre l'intensité de fluorescence et la concentration :

$$I_F = \phi_F I_0 \times 2,3\epsilon lc \quad (8)$$

Pour doser un composé, il est donc possible de mesurer son spectre de fluorescence à l'aide d'une gamme étalon comme on le fait en spectrophotométrie UV-visible. L'avantage de la fluorescence est que l'on peut doser des solutions beaucoup plus diluées avec une grande précision.

Il est possible de mesurer le rendement quantique de fluorescence en utilisant un étalon. Pour cela, on mesure l'intensité de fluorescence d'un composé dont on connaît le rendement quantique de fluorescence (par exemple la quinine).

## Glossaire pour la verrerie

 Pour apprendre à manipuler correctement la verrerie de chimie analytique

	Précision	IN/EX	Applications
<b>Bécher</b>	Nulle	–	Pour le transfert de liquides ; pour contenir la solution à titrer s'il y a des électrodes
<b>Erlenmeyer</b>	Nulle	–	Pour agiter un liquide ou pour stocker un liquide volatil
<b>Fiole jaugée</b>	Excellente	IN	Pour préparer une solution de concentration connue
<b>Eprouvette</b>	Moyenne	EX	Pour prélever un solvant ou une solution dont on se moque de la quantité de matière
<b>Pipette Pasteur</b>	Nulle	–	Pour ajouter/prélever des gouttes, par exemple pour ajuster la jauge d'une fiole
<b>Pipette graduée</b>	Moyenne	EX	Pour prélever grossièrement un petit volume ou pour prélever un volume original
<b>Pipette jaugée</b>	Excellente	EX	Pour prélever un liquide dont on veut connaître les quantités de matière
<b>Micro-pipette</b>	Excellente	EX	Pour prélevée un très petit volume de solution aqueuse
<b>Burette</b>	Bonne	EX	Pour mener un titrage volumétrique

**IN** : le volume à l'intérieur de la verrerie est égal au volume affiché ;

**EX** : le volume délivré par la verrerie est égal au volume affiché.

### Points de vigilance pour l'agrégation

- On ne pipette pas dans une fiole jaugée ! On transvase d'abord le contenu dans un bécher.
- Avant de commencer un titrage, vérifiez toujours que le 0 est bon et qu'il n'y a pas de bulle en sortie de burette.
- Pour enfoncer ou retirer une propipette, ne prenez pas la pipette au niveau du bulbe mais à son extrémité.
- Pour mieux apprécier le changement de couleur lors d'un titrage colorimétrique, on privilégie l'utilisation d'un entonnoir plutôt qu'un bécher : il permet d'agiter plus fort, de manière plus contrôlée et de mieux observer son contenu.

## Bibliographie

Pour savoir comment bien manipuler

- *Techniques expérimentales en chimie - Classes prépas et concours*. Anne-Sophie Bernard, Sylvain Clède, Matthieu Emond, Hélène Monin-Soyer, Jérôme Quérard. Ed. Dunod, coll. J'intègre.

Pour savoir comment fonctionnent les appareils

- *Chimie générale expérimentale*. Jonathan Piard. Ed. De Boeck.
- *Principes d'analyse instrumentale*. F James Holler, Timothy A Nieman, Douglas A Skoog. Ed. de Boeck
- *Analyse chimique*. Francis et Annick Rouessac. Ed. Dunod, coll. Sciences Sup.

Pour trouver de (très) bons protocoles de chimie générale

- *Des expériences de la famille acide-base*. Danielle Cachau-Herreillat. Ed. de Boeck
- *Des expériences de la famille Réd-Ox*. Danielle Cachau-Herreillat. Ed. de Boeck
- *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*. Elodie Martinand-Lurin, Raymond Grüber. Ed. de Boeck