

Techniques expérimentales en Chimie Générale

ou

Tout ce qu'il faut savoir pour bien manipuler et pour bien répondre aux questions

Sommaire :

- Fiche expérimentale n°1 : la pH-métrie
- Fiche expérimentale n°2 : la conductimétrie
- Fiche expérimentale n°3 : les indicateurs colorés
- Fiche expérimentale n°4 : la spectrophotométrie
- Questions à caractère expérimental

Fiche expérimentale de chimie générale n°1 : la pH-métrie

Introduction

De nombreuses espèces organiques ou inorganiques ont des propriétés acido-basiques. Ces propriétés sont très intéressantes pour l'analyse d'une solution.

En effet, il est très facile de réaliser un dosage acido-basique donnant accès à la quantité de chacune des espèces acido-basiques présentes dans une solution.

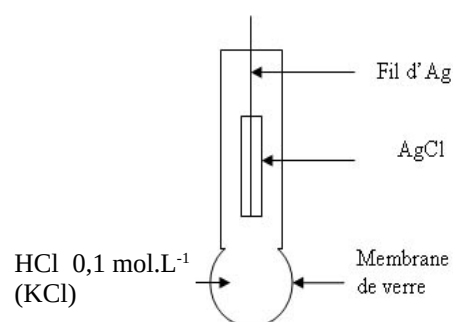
De plus, dans le cas de réactions dans lesquelles interviennent un acide ou une base, le pH de la solution est un paramètre crucial pour la réactivité des espèces.

Nous verrons dans cette fiche comment réaliser la mesure d'un pH grâce à l'utilisation d'un appareil appelé pH-mètre.

Présentation du matériel

Un pH-mètre est un voltmètre qui mesure une différence de potentiel entre deux électrodes : une électrode de verre, dont le potentiel dépend du pH de la solution, et une électrode de référence dont le potentiel est constant (exemple : électrode au calomel saturé, voir *chapitre 2 : Équilibres d'oxydoréduction*).

L'électrode de verre est constituée d'argent recouverte du précipité AgCl, plongeant dans une solution aqueuse de HCl, généralement à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution est séparée de la solution extérieure à analyser par une membrane de verre très fine, de 50 micromètres d'épaisseur.



L'existence d'un gradient de concentration en ions hydronium de part et d'autre de la membrane provoque une différence de potentiel (ddp). Les autres différences de potentiel étant maintenues constantes, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes ne dépend que du pH.

On peut montrer que la relation liant la différence de potentiel ΔE et le pH est de la forme : $\text{pH} = a + b \cdot \Delta E$.

Mise en place du matériel

La mise en place des différents éléments est très rapide, on raccorde les deux électrodes au pH-mètre. On place les électrodes dans un bécher rempli d'eau distillée et on allume ce dernier.

Remarque : on utilise parfois une électrode combinée, c'est-à-dire contenant à la fois l'électrode de verre et l'électrode de référence, ce qui simplifie la manipulation.

Il faut alors faire l'étalonnage du pH-mètre afin de déterminer les paramètres a et b . On n'a besoin que de deux valeurs de pH connues, la relation étant linéaire. On utilise des solutions dites tampon de pH connus et stables dans le temps.

Réalisation de l'expérience

On rince les électrodes et on les plonge dans une solution tampon neutre de pH égal à 7. On attend que la valeur obtenue soit stable avant de valider la mesure. On rince alors les électrodes et on utilise une deuxième solution tampon, de pH égal à 4 dans le cas de mesures en milieu acide, ce qui sera le cas ici, et de pH égal à 10 dans le cas de mesures en milieu basique. Le pH-mètre est alors étalonné.

Conclusion

La prise de pH est une opération simple, dès lors que l'étalonnage a été correctement réalisé. Cependant, il faut se limiter à des valeurs de pH qui ne sont ni trop acides, ni trop basiques.

En effet, en milieu trop acide, on ne peut plus confondre concentrations et activités et en milieu trop basique, il faut considérer l'influence des ions alcalins sur l'électrode en verre (on parle dans ce cas d'erreur alcaline).

Ainsi, le pH lu peut être considéré comme fiable pour des valeurs comprises entre 1 et 11 à 12.

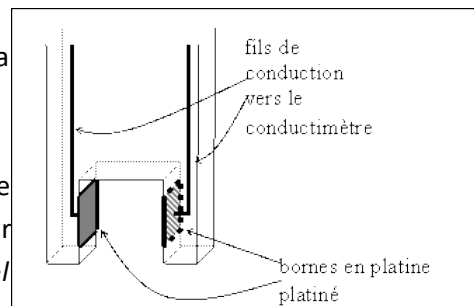
Fiche expérimentale de chimie générale n°2 : la conductimétrie

La présence d'ions dans une solution lui confère des propriétés de conduction électrique. Sa conductivité σ est facteur de la mobilité des ions et la mesure de cette grandeur physique permet d'obtenir des informations sur la structure des électrolytes. La conductimétrie permet également de suivre un dosage ou une cinétique de réaction. Après avoir présenté le montage conductimétrique, nous expliquerons comment étalonner la cellule conductimétrique et prendre une mesure.

Description de l'appareil

Un conductimètre est constitué d'un ohmmètre et d'une cellule de mesure : la cellule conductimétrique.

La cellule conductimétrique est un assemblage de deux plaques de platine platiné rectangulaires, de surface S , maintenues parallèles à une distance l sur un support en verre. L'appareil mesure la résistance R du volume de liquide $S \cdot l$ délimité par les plaques et indique la conductance G avec $G = 1/R$.



La conductance de ce volume de solution est liée à sa conductivité σ par la relation $G = \sigma/k$ où k est la « constante de cellule ». C'est une grandeur homogène à l'inverse d'une distance qui est caractéristique de la géométrie de la cellule. Sa valeur est de l'ordre de l/S , soit $k \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ pour les cellules usuelles ($S \approx 1 \text{ cm}^2$ et $l \approx 1 \text{ cm}$). Il faut la déterminer au préalable par une procédure d'étalonnage si on veut mesurer une conductivité.

En revanche cette étape est inutile si on s'intéresse uniquement à la conductance et à ses variations comme dans le cas d'un titrage conductimétrique par exemple.

Étalonnage de la cellule

L'étalonnage consiste à déterminer la constante de cellule en mesurant la conductance d'une solution étalon d'électrolyte dont la conductivité est connue. On en déduit alors $k = \sigma / G$. Il faut prendre quelques précautions avant la mesure :

- La cellule est sortie de sa garde d'eau distillée et préalablement rincée avec un peu de solution pour éviter que la mesure soit perturbée par des résidus d'eau distillée.
- la cellule doit être maintenue dans le bécher à l'aide d'un support et placée à distance des bords du récipient.
- Il faut également vérifier que toute la surface des plaques est immergée et faire attention à ne pas emprisonner de bulle d'air entre les plaques ce qui changerait le volume de solution faisant l'objet de la mesure.

La conductivité est fonction de la température, il faut donc se référer à la valeur tabulée pour la température de travail. Les solutions étalon sont en général des solutions de KCl de concentration connue.

Entre deux séries de mesures

Une fois la mesure effectuée on rince la cellule à l'eau distillée. Il faut éviter de frotter les plaques pour les sécher, en effet cela risque d'abîmer la surface des électrodes. On peut utiliser du papier Joseph placé contre le bord des électrodes pour aspirer le liquide par capillarité. Entre deux mesures, on doit maintenir la cellule dans un bécher d'eau distillée pour éviter son assèchement.

Mesure de conductivité

Lorsque la cellule est étalonnée, on peut procéder à la mesure proprement dite. Les précautions à prendre sont les mêmes que pour l'étalonnage :

après rinçage à l'eau distillée et séchage délicat, maintenir la cellule loin des bords du récipient et vérifier l'immersion complète des plaques ainsi que l'absence de bulle d'air.

Enfin si une homogénéisation de la solution est envisagée, lors d'un titrage par exemple, il faut faire attention à limiter l'agitation de manière à éviter la formation d'un tourbillon qui pourrait introduire une bulle d'air entre les plaques.

Fiche expérimentale de chimie générale n°3 : les indicateurs colorés

Introduction

Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible organique dont la structure interne change lors de l'échange de proton ce qui entraîne une variation de couleur. Pour un indicateur de type acide appartenant au couple HIn/In^- , l'équilibre mis en jeu est : $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} = \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Sa constante d'équilibre est le K_a du couple, noté ici $K_{a,I}$: $K_{a,I} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-] / [\text{HIn}] C^0$, où C^0 est la concentration standard 1 mol.L^{-1} que nous omettrons dans la suite.

Le réarrangement de cette relation sous la forme $[\text{HIn}] / [\text{In}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] / K_{a,I}$ montre que le rapport des concentrations entre les deux formes de l'indicateur est proportionnel à la concentration en ions hydronium. Si le pH du milieu est fixé, alors ce rapport et donc la couleur de la solution le sont également.

On constate que pour la plupart des substances utilisées, une des deux formes impose sa couleur lorsqu'elle est en quantité dix fois supérieure à l'autre : cela permet de distinguer clairement deux domaines de pH de part et d'autre de $\text{p}K_{a,I}$ (cf figure 1). La zone de pH centré sur $\text{p}K_{a,I}$ dans laquelle on observe le changement de teinte est appelée la zone de virage. La couleur à $\text{pH} = \text{p}K_{a,I}$ est la « teinte sensible ». Il faut toutefois remarquer que ce critère au dixième n'est pas universel : il dépend de la nature de l'indicateur coloré, mais également de la sensibilité aux couleurs de l'observateur. Ainsi, un observateur dont l'œil est plus sensible aux variations de couleurs attribuera une zone de virage plus large à un indicateur donné.

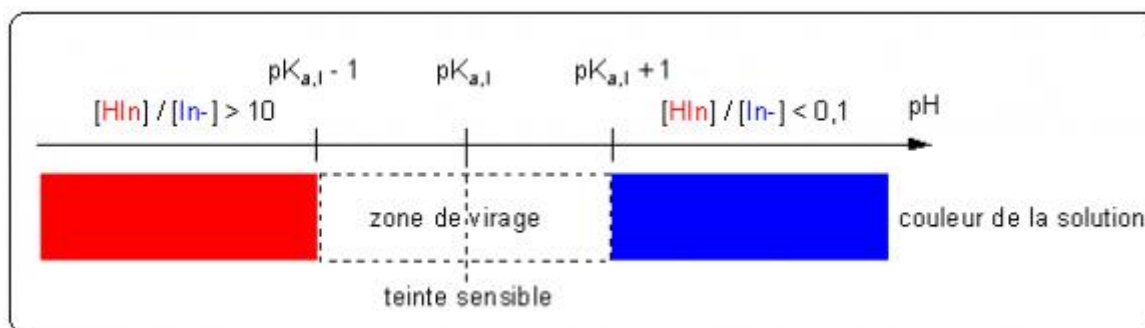


Figure 1. Couleur de la solution d'indicateur en fonction du pH

Utilisation d'un indicateur pour un test de pH

Un indicateur coloré peut être employé sous deux formes pour tester le pH d'une solution.

- Sous forme de solution : il est introduit directement dans la solution ou dans un échantillon de la solution à tester. On utilise en général une solution d'indicateur assez diluée pour que l'équilibre acido-basique mis en jeu ne perturbe pas trop la solution. Il s'agit en général de solutions à 0,1% en masse dans l'eau ou l'éthanol.
- Papier-pH : l'indicateur est absorbé sur une bandelette de papier sur laquelle on dépose une goutte de la solution à tester. L'intérêt du papier-pH est de couvrir tout le domaine de pH dans l'eau. Pour arriver à ce résultat, il suffit d'absorber plusieurs indicateurs colorés en même temps.

Titration colorimétrique

Un titrage permet de déterminer la concentration d'une espèce en le faisant réagir quantitativement avec un réactif titrant introduit en quantité contrôlée. Dans le cas d'un titrage colorimétrique, on repère l'équivalence par un changement de couleur d'un indicateur coloré.

Choix de l'indicateur coloré

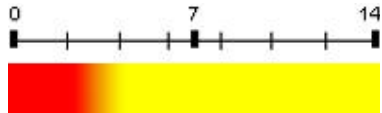
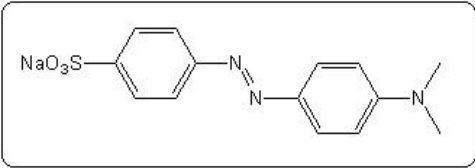
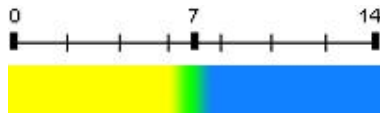
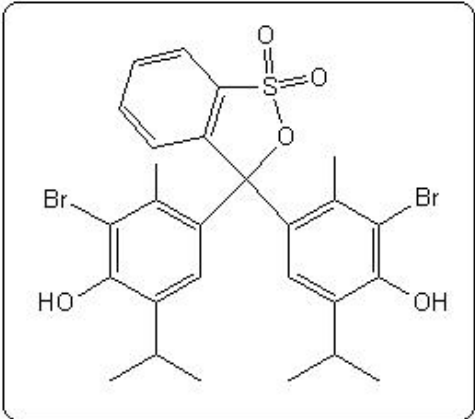
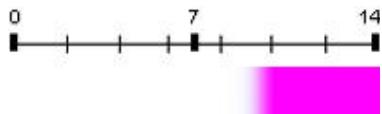
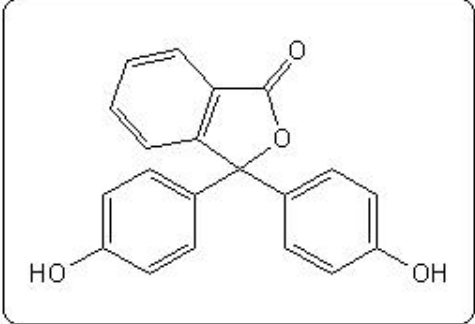
Pour permettre un repérage efficace, la zone de virage de l'indicateur coloré doit être la plus étroite possible et centrée dans la zone où la variation de pH est la plus importante, idéalement de $\text{p}K_{a,I} = \text{pH}_{\text{ég}}$.

Précautions à prendre lors des titrages

L'indicateur est une espèce acido-basique, son introduction va donc perturber le système étudié. Dans le cas du titrage d'un acide par une base par exemple, l'indicateur est sous forme acide avant l'équivalence et il réagit avec la base titrante lors du virage. Il faut donc prendre soin de l'introduire en faible quantité pour ne pas déplacer l'équivalence. Dans les cas usuels au laboratoire, on titre un volume de l'ordre de 10 mL de solutions 10^{-3} à 10^{-1} molaires, soit une quantité de 10^{-5} à 10^{-3} mol d'analyte. On y introduit quelques gouttes d'une solution diluée d'indicateur (0,1 % en masse.) On peut vérifier que la perturbation du système est faible : la masse molaire des indicateurs courant est de l'ordre de 300 g.mol^{-1} , la concentration de la solution à 1 g.L^{-1} est de l'ordre de $3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, la quantité introduite par l'ajout de 2 gouttes d'un vingtième de mL est donc de l'ordre de 3.10^{-7} mol ce qui est négligeable par rapport aux quantités d'analyte généralement engagées.

Principaux indicateurs

Les principaux indicateurs colorés acido-basiques utilisés au laboratoire ainsi que leurs caractéristiques sont donnés dans le tableau ci-dessous.

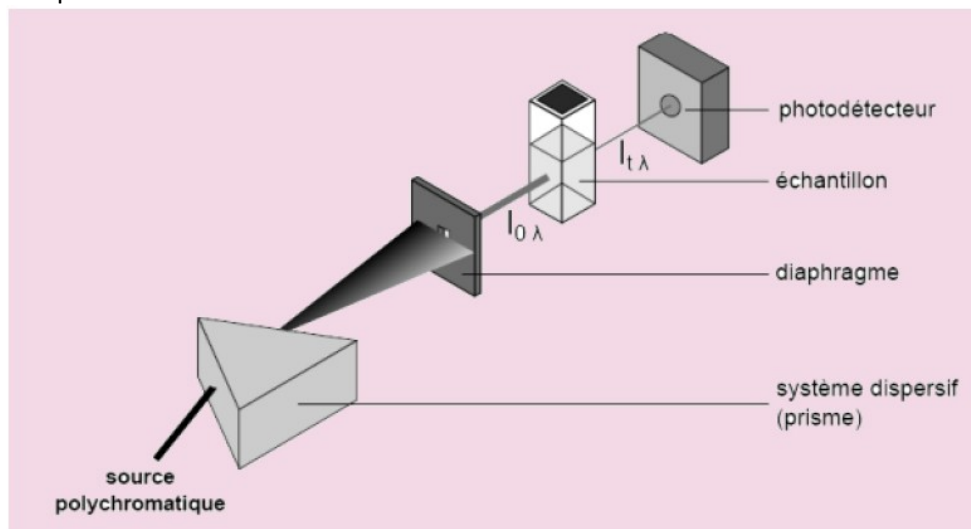
Indicateur	$\text{pK}_{a,l}$	Zone de virage	Couleur en fonction du pH	Formule de la forme acide
Hélianthine (Méthylorange)	3,7	2,4 – 4,4	 rouge jaune	
Bleu de bromothymol (BBT) 2 ^{ème} virage	7,1	6,0 – 7,6	 jaune bleu	
Phénolphtaléine	9,6	8,2 – 9,9	 incolore rose	

Fiche expérimentale de chimie générale n°4 : la spectrophotométrie

La longueur d'onde (ou la fréquence) d'un rayonnement électromagnétique absorbé est caractéristique de la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre niveau électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice. On ne s'intéressera par la suite qu'à la spectroscopie d'absorption. La technique utilisée est appelée spectrophotométrie.

Description de l'appareillage

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé en lycée est le spectrophotomètre monofaisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :



Une source polychromatique (émettant dans l'UV ou le visible) est placée devant un prisme. Ce système dispersif va décomposer le rayonnement polychromatique émis par la source. En orientant correctement le système diaphragme-échantillon-photodétecteur, la solution contenue dans la cuve sera irradiée avec un rayonnement quasi monochromatique. Le diaphragme, une simple fente fine, permet d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de faible largeur, donc de bonne qualité monochromatique, le photodétecteur mesurant quant à lui l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la solution échantillon, notée $I_{t\lambda}$.

Nature de l'échantillon

D'un point de vue pratique, l'échantillon est constitué de l'édifice à étudié, dissous dans un solvant et contenu dans une cuve. Il faut donc que solvant et cuve n'interfèrent pas dans les données mesurées. Ainsi on les choisira transparents dans le domaine choisi.

- Dans le commerce, il existe différentes cuves adaptées aux différents domaines spectraux rencontrés (plastique transparent pour le visible, quartz de plus ou moins bonne qualité pour l'UV).
- Pour ce qui est du solvant, son influence est neutralisée en **réalisant un blanc**, c'est-à-dire en mesurant l'intensité du rayonnement transmis après traversée de la cuve ne contenant que du solvant.
- Les échantillons doivent être **transparents** afin d'éviter tout phénomène de diffusion : ne pourront être analysées que les solutions limpides dans des cuves propres.

Résultats

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T .

La transmittance T est définie par : $T = \frac{I_{t\lambda}}{I_{0\lambda}}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log\left(\frac{I_{0\lambda}}{I_{t\lambda}}\right) = -\log(T)$. C'est une grandeur positive.

Étude qualitative

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible, il est d'usage de tracer le spectre, c'est-à-dire le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . La courbe obtenue est caractéristique de l'échantillon. On peut l'utiliser pour identifier la ou les molécules présentes dans l'échantillon. (Chaque molécule possède son propre spectre).

Étude quantitative : loi de Beer-Lambert

Pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes :

Longueur du trajet optique dans la solution (cm).

Concentration du composé i (mol.L^{-1}).

$$A = \sum \epsilon_i l C_i$$

Coefficient d'extinction molaire, spécifique de chaque composé i (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, qui dépend de λ , du solvant et de la température).

Cette loi est valable pour des solutions homogènes, transparentes et peu concentrées ainsi que pour un faisceau incident monochromatique. On admet en général qu'elle est valide tant que l'absorbance garde des valeurs faibles (typiquement A inférieure à 1,5-2).

Remarque : ϵ dépend de la température de l'échantillon. Il est donc parfois nécessaire de thermostatier le spectrophotomètre ou du moins de prendre des précautions pour que le faisceau ne chauffe pas trop l'échantillon.

Questions à caractère expérimental

Dosages conductimétriques

1. Décrire une cellule de conductimétrie et expliquer brièvement le principe de fonctionnement d'un conductimètre.

La cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques de platine platiné, de surface S distantes d'une longueur l et délimitent un volume V de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance ($G = I/U$) de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :

$$G = \sigma / K_{\text{cell}} \text{ (avec } G : \text{conductance en } S ; \sigma \text{ conductivité en } S \cdot m^{-1} \text{ et } K_{\text{cell}} : \text{constante de cellule en } m^{-1}).$$

K_{cell} est appelée constante de cellule et dépend des dimensions de la cavité constituée par les deux plaques :

$$K_{\text{cell}} = l / S \text{ (} l \text{ en } m, S \text{ en } m^2 \text{ et } K_{\text{cell}} \text{ en } m^{-1}).$$

2. Pourquoi étalonne-t-on un conductimètre ?

L'étalonnage du conductimètre permet de déterminer la valeur K_{cell} de la constante de cellule du conductimètre en utilisant une solution étalon (généralement du chlorure de potassium KCl à $0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) dont la conductivité en fonction de la température est connue. Cela est nécessaire car la valeur de K_{cell} qui permet d'accéder à la conductivité de la solution à partir de la mesure de la conductance G évolue avec le temps.

3. Lors d'un dosage conductimétrique, est-il nécessaire d'étalonner le conductimètre ?

Lors d'un dosage conductimétrique, il est inutile d'étalonner le conductimètre puisque seules les ruptures de pentes permettent la détermination des volumes équivalents.

4. Comment repère-t-on l'équivalence ? Comment faire pour obtenir des segments de droites ?

L'équivalence est atteinte lorsqu'on observe une rupture de pente. Pour que la courbe de la conductivité en fonction du volume V_B de solution titrante versée soit constituée de segments de droites, il faut soit :

- Ajouter un grand volume d'eau dans le bécher pour pouvoir négliger l'augmentation du volume lors du dosage.
- Reporter en ordonnée la conductivité corrigée : $\sigma \times (V_A + V_B)$ avec V_A le volume de solution titrée.

Dosages potentiométriques

5. Expliquer le principe de fonctionnement d'un potentiomètre.

Un potentiomètre permet de mesurer une différence entre une électrode indicatrice (ou électrode de travail) et une électrode de référence. Le potentiel de l'électrode de référence est fixe alors que le potentiel de l'électrode de travail est fonction de la concentration d'une ou des espèces en solution.

6. Qu'est-ce qu'une électrode de référence ? Décrire l'électrode de référence au calomel saturé.

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connu et est indépendant de la composition de la solution que l'on cherche à doser. L'électrode au calomel saturé fait intervenir le couple Hg_2Cl_2/Hg :

$$Hg_2Cl_2(s) + 2 e^- = 2 Hg(l) + 2 Cl^- \Rightarrow E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Cl^-]^2}$$

$[Cl^-]$ étant maintenue constante car la solution interne est une solution saturée en chlorure de potassium, $E_{ECS} = cte$.

7. Qu'appelle-t-on électrode indicatrice ? Quelles sont les électrodes nécessaires au suivi potentiométrique du dosage argentimétrique des chlorures ($Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)}$) ?

Une électrode indicatrice est une électrode dont le potentiel dépend de la concentration des espèces en solution. Lors d'un suivi potentiométrique du dosage des ions chlorure, on utilise une électrode d'argent (électrode indicatrice des ions Ag^+) et une électrode de référence. Si l'électrode de référence est l'ECS, il faut impérativement la munir d'une allonge pour éviter la précipitation de $AgCl_{(s)}$ dans l'électrode.

Dosages pH-métriques

8. Expliquer brièvement le principe de fonctionnement d'un pH-mètre.

Le pH-mètre n'est rien d'autre qu'un millivoltmètre relié à deux électrodes :

- l'électrode de verre dont le potentiel dépend de la concentration en ion oxonium (H_3O^+) dans la solution, c'est donc l'électrode indicatrice (on parle d'électrode spécifique).

- L'électrode au calomel saturée (ECS) qui a un potentiel constant, c'est-à-dire qui ne dépend pas de la composition de la solution dans le bécher, c'est donc l'électrode de référence.

La pH-métrie est donc une technique potentiométrique.

En travaux pratiques, on utilise souvent une électrode combinée.

9. Pourquoi ajoute-t-on souvent de l'eau dans le bécher lors d'un dosage pH-métrique ? Cela change-t-il le volume de solution titrante versée à l'équivalence ? Peut-on rajouter autant d'eau que l'on veut ?

On ajoute souvent de l'eau dans le bécher lors d'un dosage pH-métrique pour que l'électrode combinée soit bien immergée. Cela ne change pas le volume de solution titrante versée à l'équivalence car la quantité de matière d'espèce titrée n'est pas modifiée par l'ajout d'eau. Si on ajoute trop d'eau, on dilue fortement l'espèce titrée et le saut de pH sera très faible et le dosage peu précis. C'est pour cela qu'on vous conseille toujours de ne pas choisir les gros béchers pour ce type de dosage.

10. Expliquer pourquoi on étalonne un pH-mètre.

L'étalonnage du pH-mètre est nécessaire afin que la tension mesurée entre les électrodes soit convertie justement en valeur de pH. En effet, l'électrode de verre a un potentiel qui est fonction affine du pH donc la tension mesurée l'est aussi : $U = a + b \times pH$. Les constantes a et b sont propres au matériel utilisé, ce qui rend un étalonnage nécessaire pour que la conversion de U en pH soit juste.

11. Quels avantages apporte la conductimétrie par rapport à la pH-métrie ?

Dans certains dosages, la conductimétrie permet une meilleure précision pour le repérage de l'équivalence que la pH-métrie (ruptures de pentes très visibles alors que les sauts de pH sont faibles). La conductimétrie, grâce à une modélisation par des segments de droite, nécessite un petit nombre de points de mesure, au contraire de la pH-métrie, qui nécessite un resserrage des points de mesure autour de l'équivalence.

Dosages colorimétriques, avec indicateur coloré ou spectrophotométriques

12. Qu'est-ce qu'un indicateur coloré acido-basique ? Pourquoi doit-on toujours minimiser la quantité d'indicateur coloré acido-basique lors d'un dosage ?

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide/base pour lequel les solutions aqueuses des formes acides et basique ont des couleurs différentes. Un indicateur coloré possède des propriétés acido-basiques, il peut fausser le dosage s'il est introduit en trop grandes quantités.

13. Comment choisir l'indicateur coloré adapté pour un dosage donné.

Pour permettre un repérage efficace, la zone de virage de l'indicateur coloré doit être la plus étroite possible et centrée dans la zone où la variation de pH est la plus importante, c'est-à-dire le saut de pH.

14. Qu'est-ce qu'un indicateur de fin de réaction ? Donner un exemple.

Un indicateur de fin de réaction est une espèce chimique qui interagit spécifiquement avec le réactif à titrer ou avec un produit de la réaction de titrage en formant une espèce colorée par complexation ou précipitation. Exemple : le noir ériochrome T complexe les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

15. Proposer une méthode de dosage du diiode.

Le diiode I_2 peut être dosé par les ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$. L'équivalence du dosage est repérée par colorimétrie. À l'équivalence la couleur brune du diiode (réactif titrant) disparaît. Pour avoir un meilleur contraste lors du virage à l'équivalence on peut aussi utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène qui forment un complexe bleu nuit avec I_2 .

16. Quelles sont les réglages préliminaires à effectuer avant de mesurer une absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre ?

Avant de mesure une absorbance il faut :

- Régler la longueur d'onde du faisceau incident au maximum d'absorption (pour avoir le maximum de précision sur les mesures).*
- Faire le blanc avec une cuve remplie de solvant afin de soustraire l'absorbance de la cuve et du solvant à l'absorbance mesurée.*