

Précautions à prendre dans l'exécution de quelques expériences de chimie

Les expériences de chimie, cours ou T.P., ne sont jamais absolument sans danger :

- respiration d'un produit volatil plus ou moins toxique : Cl_2 , NO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , CO ...,
- manipulation d'un liquide corrosif : H_2SO_4 , HNO_3 , Br_2 , solutions concentrées d'hydroxyde de sodium...,
- manipulation d'appareil fragile : bris de verre...

Il n'y a cependant pas lieu d'avoir peur de manipuler certains corps dangereux, il suffit de savoir comment il faut les manipuler pour éviter un accident. Ces quelques pages, qui reprennent pour l'essentiel une brochure parue il y a de nombreuses années dans le cadre du Bulletin de l'Union des Physiciens (brochure épuisée depuis longtemps), se proposent de rappeler quelques conseils très élémentaires dans la manipulation de certains produits dangereux et dans l'exécution de quelques expériences de cours ou de T.P.

1. MANIPULATION DE PRODUITS DANGEREUX

A) H_2SO_4 :

L'acide sulfurique provoque des brûlures au contact de la peau, brûlures d'autant plus graves que l'acide est concentré et que le temps de contact est plus long. A côté de cette action directe, il est également dangereux de mettre l'acide au contact de certains produits chimiques. On peut observer :

- un dégagement de chaleur avec projection d'acide,
- un incendie avec des produits organiques,
- une explosion avec des chlorates, des nitrates...,
- une émission de gaz toxiques avec les sulfures, bromures, chlorures, nitrates, cyanures...

Afin de manipuler avec le maximum de précautions, il est impératif d'appliquer les règles suivantes :

- NE JAMAIS METTRE D'EAU DANS L'ACIDE CONCENTRÉ,
- pour diluer, verser *lentement* l'acide dans l'eau tout en agitant,

- manipuler avec une protection efficace : lunettes, gants en néoprène, blouse en COTON,
- INTERDICTION ABSOLUE DE PIPETER PAR ASPIRATION : utiliser une propipette,
- ne pas se mettre dans un courant d'air pour transvaser,
- ne pas approcher le visage des ballons ou appareils où l'on chauffe de l'acide,
- maintenir l'étiquette de la bouteille en bon état de propreté afin d'éviter les confusions.

B) HNO_3 :

L'acide nitrique provoque des brûlures graves, attaque les voies respiratoires. L'acide nitrique peut servir également de comburant.

Précautions d'utilisation : appliquer les mêmes règles que pour l'acide sulfurique (l'ordre de dilution pouvant cependant être quelconque ici).

C) NH_3 :

Pour transvaser les solutions concentrées d'ammoniac, prendre les mêmes précautions que pour l'acide sulfurique car les vapeurs sont dangereuses pour les yeux.

D) NaOH :

Les dangers de l'hydroxyde de sodium sont surtout directs. La soude intervient par sa grande affinité pour l'eau et sa causticité. Les brûlures par la soude sont plus graves que les brûlures par les acides. Il est nécessaire d'appliquer une protection individuelle rigoureuse :

- port de lunettes,
- INTERDICTION ABSOLUE de manipuler des pastilles de soude à mains nues (employer une spatule), de pipeter par aspiration (employer une propipette),
- préparer les solutions aqueuses avec précaution : dégagement de chaleur important et risques de projections,
- éviter la formation de « brouillard » concentré de soude (lésions possibles des voies respiratoires). La concentration maximale admise est de 2 mg/m^3 d'air.

E) Cl_2 :

Le chlore agit sur les voies respiratoires et peut provoquer des suffocations. La gravité dépend de la concentration et du temps d'exposition. En cas d'accident, il est préférable de prendre contact avec un Centre Anti-poison. Il est bon de s'assurer égale-

ment si des élèves ne sont pas particulièrement sensibles au chlore (bronches délicates, asthmatiques...), dans ce cas, il est préférable de les dispenser d'un exercice pratique utilisant le chlore.

D'une manière générale, la règle de conduite doit être « NE PAS RESPIRER DE CHLORE » Pour cela, on appliquera les règles suivantes :

- opérer sur de petites quantités de matières,
- travailler avec des appareils soigneusement montés,
- travailler dans une hotte avec une bonne aspiration (attention à la forte densité du chlore), si la ventilation ne peut être correctement assurée, opérer, lorsque cela est possible, avec des solutions de chlore,
- détruire le chlore n'ayant pas réagi (cas d'une circulation de chlore) en le faisant barboter dans un piège à chlore : flacon laveur contenant de la soude, suivi d'un second flacon laveur contenant une solution de KI.

F) Br_2 :

Le brome provoque des brûlures douloureuses, les vapeurs sont aussi nocives que le chlore. Le brome est un liquide dangereux à manipuler : porter impérativement gants et lunettes. Pour la plupart des réactions, il est possible de l'utiliser en solution dans un solvant inerte (CCl_4).

G) Sodium ou potassium :

Ne jamais prendre avec les doigts. Le couper sur une soucoupe *sèche* avec un couteau *sec* et le prendre avec une pince *sèche*. Le décaper soigneusement et n'en utiliser que de très petits morceaux.

H) Phosphore :

Ne jamais laisser le phosphore à l'air. Le couper sous l'eau, le prendre avec des pinces (jamais avec les doigts : brûlures très graves et cas d'empoisonnement). N'en utiliser que de très petits morceaux.

I) Liquides volatils et inflammables :

Opérer tout bec éteint quand on manipule sur l'éther ou le sulfure de carbone : les vapeurs denses « rampent » sous les tables et donnent avec l'air des mélanges détonnants au contact d'une flamme.

Si l'on fait une dissolution de P blanc dans CS_2 pour montrer son inflammation spontanée au contact de l'air, il est prudent d'utiliser la totalité de la solution.

J) Réactif « nitrate d'argent ammoniacal » ou diammino Ag (I) :

Pour préparer ce réactif, il faut précipiter le nitrate d'argent par la soude et redissoudre le précipité sous forme de complexe par la quantité juste nécessaire d'ammoniaque. Dès que l'on n'utilise plus le réactif : le JETER et LAVER le verre. Au bout de 24 heures, la solution laisse déposer de l'argent fulminant. Dés-séché, ce dernier explose violemment au moindre choc et pulvérise le verre. Il est également très dangereux de mélanger ce réactif avec de l'alcool.

II. QUELQUES PRECAUTIONS EXPERIMENTALES**A) Utilisation de gaz comprimé :**

S'assurer du bon fonctionnement du manodétendeur. L'arrivée trop brusque d'un gaz sous pression peut faire sauter les bouchons d'un appareil (projections de liquides corrosifs ou chauds ou inflammation de vapeurs combustibles); Il faut prévoir un flacon compte-bulles et un flacon de garde.

B) Appareils de préparation à chaud :

Dès que l'on a fini de se servir d'un appareil ayant dégagé un gaz recueilli sur une cuve à eau, LE DÉMONTER DÈS QUE L'ON CESSE DE CHAUFFER pour éviter un retour d'eau (ex. eau dans H_2SO_4 chaud). De toute façon, prévoir un flacon de garde.

C) Utilisation des trompes à eau :

Il est bon de généraliser son utilisation car elles permettent de faire des montages très propres et d'éliminer de nombreuses substances gazeuses par dilution dans un grand volume d'eau.

D) Mélanges détonnants avec l'oxygène :

Il faut opérer sur de petits flacons (100 ml) à large ouverture et entourés d'un chiffon humide.

E) Réactifs catalytiques (mousse de platine) :

Il est bon de prévoir deux tubes : l'un pour les oxydations, l'autre pour les hydrogénations afin d'éviter les mélanges détonnants. La mousse de Pt adsorbe et conserve une certaine quantité de gaz. Dans le cas où l'on ne possède qu'un seul tube, il faut prendre la précaution, après chaque utilisation, de chauffer le catalyseur pour qu'il désorbe le gaz.

F) Nettoyage du matériel :

Il faut exiger que le matériel soit d'une grande propreté car des traces de produits chimiques peuvent causer des accidents graves (deux ou trois gouttes de benzène se vaporisent dans un flacon d'oxygène).

Quand deux manipulations se suivent, il faut éviter d'utiliser les mêmes flacons, trop vite nettoyés.

Il faut mettre en garde les agents de laboratoires contre les dangers des produits signalés plus haut.

QUELQUES PRECAUTIONS CONCERNANT CERTAINES REACTIONS

I) Oxydation en phase sèche par l'oxygène :

— P, Mg : Opérer sur de petites quantités (réaction très exothermique = risques de rupture du flacon. Vérifier que les têts entrent bien dans le flacon et se placent au milieu du flacon (trop haut, le flacon risque de se briser).

— Na : le métal doit toujours être bien décapé. Veiller à ne pas laisser tomber du sodium qui est alors fondu dans le flacon qui peut contenir de l'eau. Dans cette expérience, il faut remplir le flacon d'oxygène par déplacement.

— Fe : dans ce cas, on laissera au contraire, une couche d'eau assez épaisse dans le fond du flacon pour éviter qu'il se brise sous l'action des gouttelettes d'oxyde.

II) Réduction de l'eau par le sodium :

Bien décaper le morceau de sodium. Ne pas l'immobiliser à la surface de l'eau. N'utiliser que de très petits morceaux. Se protéger contre les projections par une plaque de verre ne fermant qu'incomplètement le cristalliseur, ou mieux par une toile métallique.

III) Appareil producteur d'hydrogène :

Vérifier que tout l'appareil producteur est parfaitement « purgé » avant toute inflammation de l'hydrogène ou avant de chauffer tout tube à réduction utilisant cet hydrogène. Vérifier la purge sur un tube à essais de 25 à 30 ml.

IV) Réactions avec le chlore :

Ne pas réaliser la combustion explosive de l'hydrogène dans le chlore en présence de lumière solaire ou UV.

Combustion de l'hydrogène dans un flacon de chlore : retirer immédiatement le tube à dégagement d'hydrogène si la flamme vient à s'éteindre. Se protéger de la lumière pour cette réaction.

V) Chlorure d'hydrogène :

Eviter de respirer les vapeurs (toux, suffocations pouvant aller jusqu'au crachement de sang).

Lors de la préparation à partir de $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, mettre un flacon de garde pour éviter tout retour.

VI) Dioxyde de soufre :

Ne pas déplacer les syphons de SO_2 . Il est très imprudent de les amener dans une salle de classe.

VII) Acide sulfurique :

Attention aux bris des laveurs à H_2SO_4 et, en général, de tout appareil contenant cet acide. Indiquer aux élèves toutes précautions pour chauffer cet acide dans un tube à essais : chauffer la surface libre pour éviter les projections.

VIII) Acide nitrique :

— Interdiction de la réaction du phosphore blanc sur HNO_3 (sans intérêt d'ailleurs).

— Synthèse par oxydation catalytique de NH_3 : la réaction risque d'être explosive, il faut opérer avec un large excès d'oxygène pour l'éviter.

— Attention à certains dérivés de l'acide nitrique qui sont des explosifs : NH_4NO_3 , poudre noire ($\text{KNO}_3 + \text{C} + \text{S}$). Ne jamais écraser le mélange dans un mortier. Ecraser les produits séparément. Les mélanger à l'aide d'une baguette de bois.

— Attention au contact HNO_3 + produits organiques.

— Recueillir dans toute la mesure du possible les vapeurs nitreuses (NO_2) : travailler sous la hotte ou usage de la trompe à eau.

IX) NH_3 :

Réaction avec le chlore : n'opérer qu'en solution.

X) Aluminothermie :

Opérer dans un creuset placé sous une hotte. Dessécher les produits et les mélanger en les brassant sur une feuille de papier. Éviter les cartouches de BaO_2 , une mèche de Mg placée au milieu du creuset suffit à amorcer la réaction. Ne jamais placer le visage au-dessus du creuset dans le cas où la réaction tarde à démarrer.

IV. QUELQUES PRECAUTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Beaucoup de liquides volatils forment, avec l'air, des mélanges détonnants (alcools, benzène, éther...).

2° Interdiction de réaliser un mélange acétylène-oxygène dans un flacon (sans intérêt par ailleurs).

3° Ne pas réaliser la réaction entre le chlore et l'acétylène par mélange des deux gaz.

4° Utiliser le brome en solution dans un solvant inerte si l'on veut faire des réactions d'addition (alcène en particulier).

5° Prévoir un dispositif permettant la destruction du chlore n'ayant pas réagi (voir précédemment).

6° Nitration du benzène en vue de la préparation du nitrobenzène : il n'est pas nécessaire d'employer le mélange sulfonitrique, l'acide nitrique fumant est suffisant.

Il faut piéger les vapeurs de NO_2 qui se dégagent. Pratiquement, pour éviter ce dégagement, mettre l'acide dans un petit ballon que l'on agite dans un bain d'eau glacée. Ajouter *très lentement* le benzène sans cesser d'agiter. Ne pas jeter les résidus de benzène dans l'évier : la loi l'interdit, il faut stocker et confier aux pompiers pour destruction.

7° Ne jamais préparer l'ester nitrique du glycérol (nitroglycérine).

8° Par ailleurs, du point de vue expérimental, il faut développer les techniques suivantes :

- montage avec réfrigérant à reflux si le mélange réactionnel est porté à l'ébullition,
- condenseur à air si le mélange n'est pas porté à l'ébullition,
- usage des plaques chauffantes ou des chauffe-ballons (pas de flammes),
- trompe à eau pour piéger les vapeurs toxiques ou combustibles.

CONCLUSION.

Ces quelques pages ne donnent que quelques conseils élémentaires dont l'application permet d'éviter les accidents les plus courants et les plus graves. Ces conseils ne sont cependant pas exhaustifs, il est impossible en si peu de place de faire un bilan de tous les problèmes qui se posent dans un laboratoire de chimie.

Bien entendu, si des collègues ont rencontré des difficultés non signalées, ils peuvent nous en faire part (avec l'explication éventuelle), nous les communiquerons alors à l'ensemble de nos collègues.

S. ALEXANDRE,
(Lycée Poincaré - Nancy).
