

TP C3 : SPECTROPHOTOMETRIE

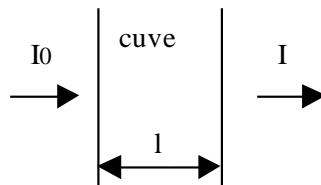
Capacités exigibles :

- Etalonner et utiliser un spectrophotomètre en s'aidant d'une notice.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.
- Dosages spectrophotométriques par étalonnage : déterminer une concentration en exploitant la mesure de grandeurs physiques caractéristiques du composé ou en construisant et en utilisant une courbe d'étalonnage. Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer une concentration ou une quantité de matière par spectrophotométrie UV-visible.
- Mettre en œuvre une méthode de suivi temporel.
- Exploiter les résultats d'un suivi temporel de concentration pour déterminer les caractéristiques cinétiques d'une réaction. Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- Proposer et mettre en œuvre des conditions expérimentales permettant la simplification de la loi de vitesse.

Définition de l'absorbance :

I_0 = intensité lumineuse incidente monochromatique sur une cuve de longueur l

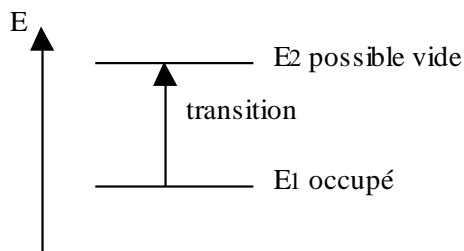
I = intensité lumineuse sortant de la cuve



L'absorbance est par définition $A = \log \frac{I_0}{I}$.

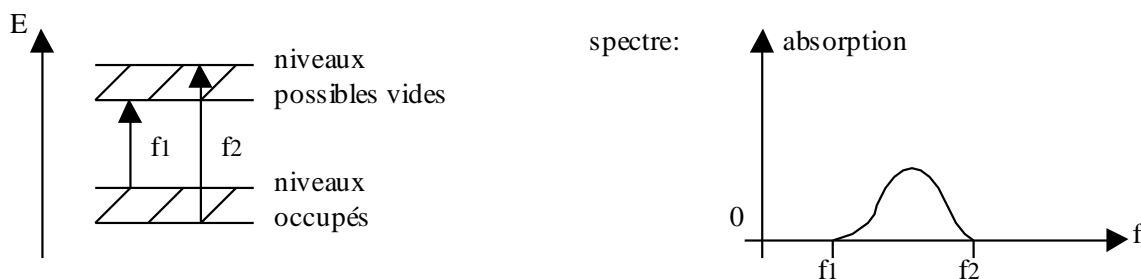
Généralités sur les spectres d'absorption :

Les électrons d'une molécule occupent des niveaux d'énergie et il y a, au-dessus, des niveaux d'énergie possibles vides. Lorsqu'on fournit l'énergie nécessaire sous forme de lumière par exemple, certains photons sont absorbés car ils provoquent une transition d'électrons d'un niveau occupé vers un niveau possible vide.



On a $E_2 - E_1 = h f = h \frac{c}{\lambda}$ avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde absorbée.

La réalité est compliquée car pour les molécules (ou ions) en solution, il y a des niveaux d'énergie possibles regroupés en bandes d'énergie et on a des groupes de longueurs d'onde absorbées.



Lien entre spectre d'absorption et couleur de la solution :

Il y a un rapport entre les radiations absorbées et la couleur observée : on voit la couleur complémentaire de la couleur absorbée :

λ (nm)	UV	400	500	600	700	IR
Couleur absorbée		bleu	vert	jaune	rouge	
Couleur complémentaire		jaune	rouge	bleu	vert	

Loi de Beer-Lambert : $A = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) l C_i$

où ε_i est le coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de l'espèce i (ce coefficient dépend de la longueur d'onde), l est la longueur de la cuve, et C_i est la concentration de l'espèce i .

Si $\varepsilon_i(\lambda) \approx 0$, l'espèce i n'absorbe pas la radiation λ .

Si $\varepsilon_i(\lambda) \neq 0$, l'espèce i absorbe la radiation λ .

Cette loi n'est valable que si les concentrations ne sont pas trop importantes. En effet, si les concentrations deviennent trop grandes, certains ions ou molécules seront « cachés » par d'autres, donc l'absorbance augmentera moins vite que la concentration, comparé au cas de solution peu concentrées.

Applications de la spectrophotométrie :

Grâce à la spectrophotométrie, on peut par exemple tracer des spectres d'absorption, effectuer des dosages, ou bien encore suivre la cinétique d'une réaction chimique.

Matériel dont nous disposons au laboratoire :

Au laboratoire, nous disposons de deux spectrophotomètres différents. Selon les binômes, vous travaillerez sur l'un ou l'autre. Dans les deux cas, tous les relevés d'absorbance doivent être faits « manuellement », puis traités sur Excel.

- Avec l'un des spectrophotomètres (que l'on appellera n°1), seuls trois boutons sont à utiliser : « set ref » (pour faire le blanc), et « wavelength + » et « wavelength - » pour changer la longueur d'onde.
- Avec l'autre (que l'on appellera n°2), la notice sera fournie.

Conseils pratiques :

- Remplir les cuves environ aux trois-quarts.
- Ne toucher les cuves que sur les faces striées ou dépolies, pas sur les côtés transparents (des traces de doigts pourraient diffuser la lumière dans toutes les directions).
- Mettre les cuves correctement dans le spectrophotomètre : il faut que la lumière traverse les côtés transparents des cuves.

I) Spectre d'absorption et pK_A d'un indicateur coloré :

1) Rappel :

Un indicateur coloré est un couple acide InH / base In^- de couleurs différentes. Il est mis en faible quantité et « subit » le pH de la solution.



2) Manipulation :

Dans une fiole de 50 mL, mettre 1 mL (exact) de la solution de BBT et compléter avec le solvant S.

Tracer les spectres (graphes $A = f(\lambda)$) des solutions pour :

- S = solution $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide sulfurique
- S = solution $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en soude
- S = solution tampon $pH_0 = 7$.

On superposera les différents spectres sur un même graphe.

Conseils pratiques :

Avant de faire chaque mesure, il faut régler l'absorbance à zéro (bouton « set ref » pour le spectrophotomètre n°1) avec une cuve remplie d'eau distillée (car l'eau distillée est incolore et n'absorbe pas la lumière). A chaque fois que vous changez la longueur d'onde, vous devez recommencer l'étalonnage. Je vous conseille donc, pour gagner du temps, de tracer les trois courbes simultanément, et pas successivement. On tracera les spectres pour λ allant de 350 à 750 nm de 25 en 25 nm.

3) Exploitation :

- Expliquer le lien entre l'allure des spectres et les couleurs des solutions.
- Déterminer expérimentalement le pK_A de l'indicateur BBT. Pour cela, on montrera qu'à λ fixée, on a :

$$pK_A = pH_0 - \log \left(\frac{A(pH_0) - A(\text{acide})}{A(\text{basique}) - A(pH_0)} \right).$$

Faire une moyenne sur vos différentes mesures, en éliminant éventuellement certaines valeurs correspondant à des points de mesure de l'absorbance trop proches les uns des autres. En déduire une valeur expérimentale de pK_A . Commenter.

- Montrer que les trois courbes doivent être concourantes. Le constater sur votre graphe.

II) Dosage spectrophotométrique par étalonnage :

1) Position du problème :

On veut déterminer expérimentalement la concentration massique en permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) contenu dans une solution de Dakin (antiseptique vendu en pharmacie).

On suppose que dans la solution de Dakin, seul le permanganate de potassium absorbe la lumière. D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance de la solution est alors proportionnelle à la concentration en permanganate de potassium.

On va effectuer un dosage par étalonnage.

2) Manipulation :

On se place à 540 nm (longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium). Faire le zéro avec de l'eau distillée.

Mesurer l'absorbance A pour des solutions étalons de permanganate de potassium de concentrations $C = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Mesurer l'absorbance de la solution de Dakin.

3) Exploitation :

Grâce aux mesures sur les solutions étalons, tracer le graphe $A = f(C)$. Modéliser par une droite passant par l'origine.

En déduire la concentration molaire, puis la concentration massique, en permanganate de potassium dans la solution de Dakin.

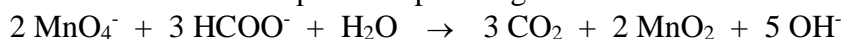
Sur l'étiquette du flacon de la solution de Dakin, on peut lire que la concentration en permanganate de potassium est égale à $0,01 \text{ g.L}^{-1}$. Conclure.

Données : $M(K) = 39 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(Mn) = 55 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

III) Suivi cinétique d'une réaction chimique par spectrophotométrie :

1) Position du problème :

On étudie l'oxydation de l'ion méthanoate par l'ion permanganate :



On souhaite déterminer l'ordre partiel relatif aux ions permanganate. Pour cela, on suit l'évolution de l'absorbance en fonction du temps à 540 nm (longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium). On n'oubliera pas de faire le zéro avec de l'eau distillée.

2) Manipulation :

Dans un bécher, introduire 5 mL d'une solution d'acide méthanoïque à la concentration 0,1 mol.L⁻¹ et 50 mL d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium à la concentration 0,04 mol.L⁻¹.

Ajouter 0,5 mL d'une solution de permanganate de potassium à la concentration 0,03 mol.L⁻¹. Agiter. Mettre dans la cuve du spectrophotomètre. Noter l'absorbance toutes les 20 secondes pendant environ 10 min (en fait tant que l'absorbance décroît).

Conseils pratiques :

On peut déclencher le chronomètre au moment où on introduit le permanganate de potassium, ou bien au moment où on introduit la cuve dans le spectrophotomètre, ça n'a aucune importance (ça aura juste pour effet une translation de la courbe).

On suppose que seules les espèces MnO_4^- et MnO_2 absorbent la lumière. On s'attend alors à ce que l'absorbance tende vers une valeur A_∞ . Mais expérimentalement, on constate qu'au bout d'un certain temps (environ 10 min), l'absorbance augmente très légèrement. Cela s'explique par le fait qu'au bout d'un certain temps, MnO_2 est en quantité importante. Or, c'est un composé très peu soluble, et de très fines particules existent alors en suspension dans la cuve de mesure, faisant augmenter très légèrement l'absorbance. Dès que l'absorbance augmente, il faut alors arrêter de prendre des mesures, et extrapoler la valeur de A_∞ .

3) Exploitation :

Quelle est la méthode utilisée ici pour déterminer l'ordre partiel relatif au permanganate ?

On suppose que seules les espèces MnO_4^- et MnO_2 absorbent la lumière.

Si l'ordre partiel relatif aux ions permanganate est 0, montrer que $[\text{MnO}_4^-]$ est une fonction affine du temps, et que $(A - A_\infty)$ est une fonction affine du temps.

Si l'ordre partiel relatif aux ions permanganate est 1, montrer que $\ln [\text{MnO}_4^-]$ est une fonction affine du temps, et que $\ln (A - A_\infty)$ est une fonction affine du temps.

Si l'ordre partiel relatif aux ions permanganate est 2, montrer que $\frac{1}{[\text{MnO}_4^-]}$ est une fonction affine du

temps, et que $\frac{1}{A - A_\infty}$ est une fonction affine du temps.

Tracer les graphes $(A - A_\infty)$, $\ln (A - A_\infty)$ et $\frac{1}{A - A_\infty}$ en fonction du temps. Conclure quant à l'ordre partiel relatif au permanganate. Déterminer la constante de vitesse apparente de cette réaction.