

## TP O2: SPECTROPHOTOMETRIE – ECHELLE DE TEINTES – SUIVI CINETIQUE D'UNE REACTION D'OXYDOREDUCTION

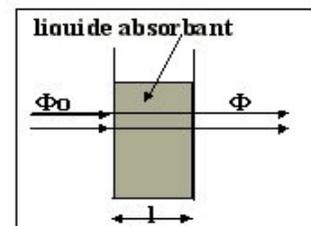
### OBJECTIF :

Déterminer la valeur de la concentration  $c_x$  d'une solution colorée à l'aide d'une échelle de teintes et d'un spectrophotomètre.

### I. PRINCIPE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE.

**PRINCIPE :** toute solution colorée absorbe plus ou moins les radiations lumineuses du spectre du visible.

L'absorption d'une radiation lumineuse par une entité chimique (atome, molécule ou ion) dépend en particulier de la longueur d'onde  $\lambda$  de la radiation. La grandeur physique qui caractérise l'absorption est l'**absorbance A**. Pour une longueur d'onde donnée, le spectrophotomètre mesure  $A$  (grandeur sans unité) de la solution contenue dans une cuve de dimension imposée. Dans ces conditions, l'absorbance est en relation simple avec la concentration de l'espèce chimique colorée (Loi de Beer-Lambert).



L'absorbance est définie par :  $A = \log(\Phi_0 / \Phi)$   $\Phi_0$  est le flux lumineux incident et  $\Phi$  le flux transmis.

On se propose d'étudier l'absorption du diiode en solution pour la radiation de longueur d'onde  $\lambda=400\text{nm}$ . On remarquera que ce n'est pas la longueur d'onde qui correspond au pic d'absorption (situé dans l'ultraviolet). Cela permet de ne pas dépasser les limites de mesure du spectrophotomètre.

### II. SPECTRES D'ABSORPTION.

On a réalisé des spectres d'absorption  $A = f(\lambda)$  de différentes solutions aqueuses (voir courbes 1,2 et 3 en annexe 1).

- A partir de ces courbes, justifier dans chaque cas la couleur des radiations absorbées.
- Comparer avec la couleur de la solution.
- En utilisant le document ci-joint proposer une relation entre la couleur d'une solution et l'aspect de son spectre.

### III. LOI DE BEER - LAMBERT ET APPLICATION AU DOSAGE

#### 1. Obtention d'une échelle de teintes

On dispose d'une solution aqueuse de diiode  $S_0$  de concentration molaire  $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution de Lugol pharmaceutique que l'on a dilué 100 fois ( $S_i$ ). On cherche à réaliser différentes solutions de diiode de concentrations  $C_i$  connues (cf. tableau ci-dessous).

#### Mode opératoire.

Introduire dans des tubes à essais identiques (numérotés de 1 à 9), un volume  $V_i$  de la solution  $S_0$  de diiode (cf tableau ci-dessous).

Compléter à 10 mL avec de l'eau distillée

Boucher et bien agiter.

Placer 10 mL de solution diluée de Lugol dans un tube à essai (numéro 10) (identique aux précédents).

N° du tube	Volume $V_i$ de solution $S_0$ à introduire (mL)	Volume d'eau à ajouter (mL)	Concentration $C_i$ de la solution diluée de diiode ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	A
1	1,0	9,0	0,10	
2	2,0	8,0	0,20	
3	3,0	7,0	0,30	

4	4,0	6,0	0,40	
5	5,0	5,0	0,50	
6	6,0	4,0	0,60	
7	7,0	3,0	0,70	
8	8,0	2,0	0,80	
9	10,0	0	1,0	

## 2. Relation entre absorbance et concentration

**ATTENTION : Utiliser toujours la même cuve pour toutes les mesures.**

- La longueur d'onde de travail est constante :  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .
- Remplir une cuve d'une solution de référence: eau distillée (ou "blanc") Pour une solution de référence et fixer  $A = 0$ .
- Remplir une cuve avec votre solution colorée préparée ci-dessus. Mesurer l'absorbance de chacune des solutions réalisées.
- Compléter le tableau ci-dessus.

## 3. Exploitation

Tracer la courbe  $A = f(C_i)$ . Etablir la relation simple entre l'absorbance et la concentration de diiode pour la longueur d'onde de travail. Généraliser en énonçant la loi de Beer Lambert.

## 4. Application au dosage

Comment peut-on vérifier que la quantité de diiode présent dans la solution de Lugol est en accord avec la valeur indiquée par le fabricant (voir annexe 2) ?

# IV. SUIVI DE LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ENTRE L'EAU OXYGÉNÉE ET LES IONS IODURES.

## 1. Mode opératoire de l'acquisition informatique (réalisé par le professeur)

- Régler la longueur d'onde de travail :  $\lambda = 450 \text{ nm}$  . Justifier la valeur.
- Faire le blanc
- Mélanger dans un becher :
  - 20,0 mL de solution de  $\text{K}^+ + \text{I}^-$  à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  .
  - 10,0 mL d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  .
  - 8,0 mL d'eau distillée.
- A la date  $t = 0 \text{ s}$  correspondante au démarrage de l'acquisition, ajouter : 2,0 mL de solution  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
La courbe  $A = f(t)$  s'affiche sur l'écran pendant une durée de  $t = 600 \text{ s}$ .
- Relever la courbe d'absorbance  $A = f(t)$  (voir courbe 4 annexe 3).

## 2. Mode opératoire réalisée par les élèves

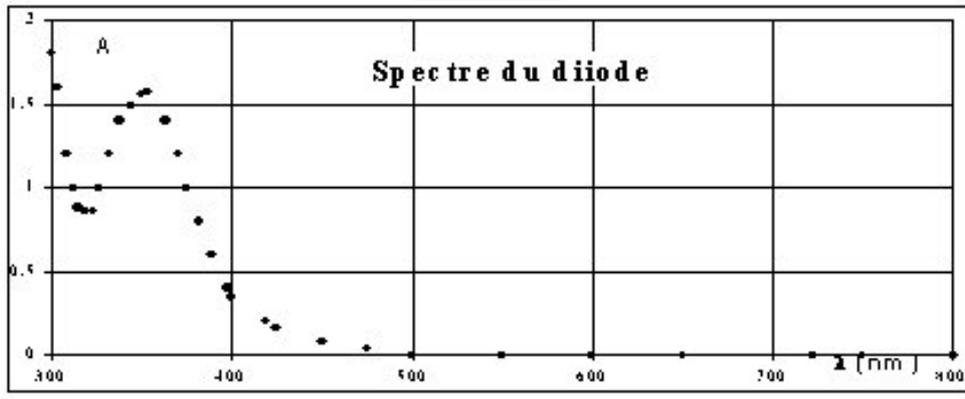
- La formation de diiode donne une couleur jaune, orangée puis brune à la solution. Quelle couleur du spectre visible une solution jaune absorbe-t-elle ? En déduire la longueur d'onde à choisir parmi celles disponibles sur les colorimètres pour suivre la formation du diiode.
- Faire le blanc.
- Régler la longueur d'onde de travail à  $\lambda = \dots\dots\dots$
- A l'aide de l'éprouvette graduée, placer dans le bécher un volume 20,0 mL de solution de  $K^+ + I^-$  à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Rincer l'éprouvette et y placer 10,0 mL d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis 8,0 mL d'eau distillée.
- Verser l'éprouvette dans le bécher en déclenchant le chronomètre. Agiter. Observer.
- Remplir une cuve et mesurer toutes les deux minutes environ l'absorbance de la solution (toujours avec le même appareil). Noter précisément la date à laquelle chaque mesure est effectuée.
- Faire un tableau de mesures et poursuivre les mesures pendant 15 minutes.

## 3. Exploitation

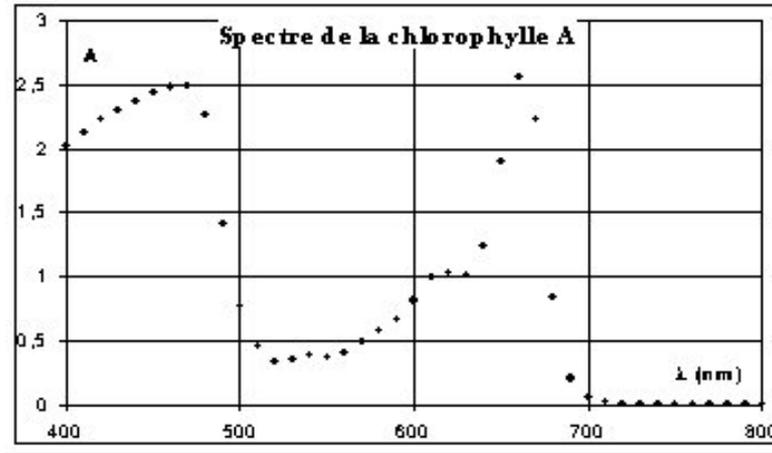
- a. Etablir l'équation de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure. Quel est le type de réaction ?
- b. Etablir le tableau d'avancement (on notera  $x$  l'avancement de la réaction).
- c. Déterminer l'avancement maximal. En déduire la valeur théorique de la concentration en diiode formé lorsque la réaction est terminée.
- d. Quel fait expérimental nous indique que la réaction est bien terminée ?
- e. En déduire la valeur de constante de proportionnalité  $k$  entre l'absorbance et la concentration en diiode. Comparer avec la valeur obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert. (cf. III.3)
- f. Etablir la relation entre  $x$  et  $A$ . Tracer le graphe de  $x = f(t)$
- g. Déterminer  $t_{1/2}$
- h. Comparer les deux vitesses à la date  $t = 0 \text{ s}$  et  $t = 500 \text{ s}$ . Commenter.

Remarque : penser à utiliser un tableau...

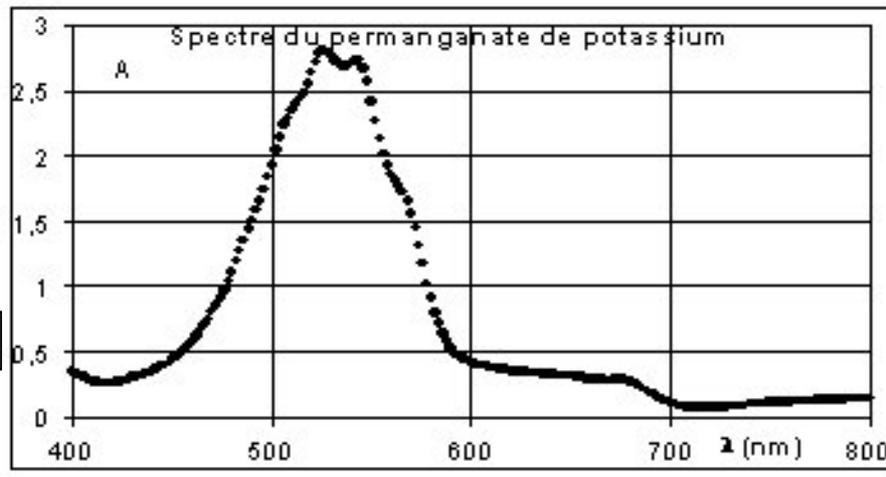
**ANNEXE 1**



**Courbe 1**

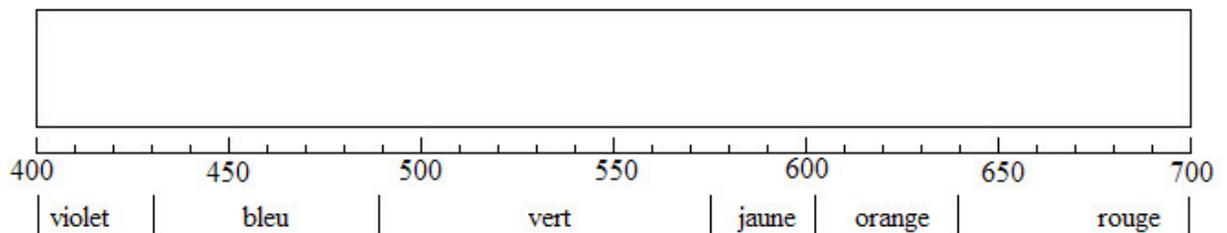


**Courbe 2**



**Courbe 3**

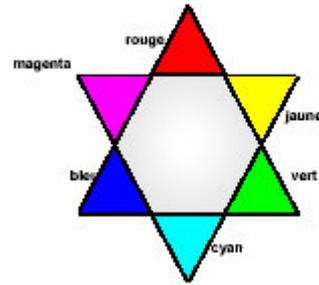
**Relation entre couleur et longueur d'onde:**



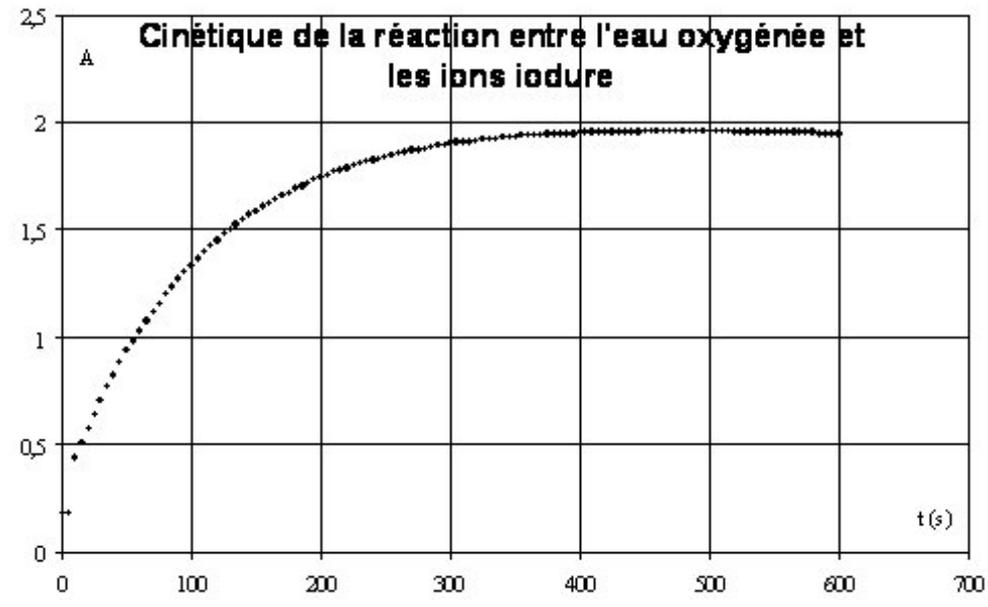
**Une relation entre la couleur d'une solution et l'aspect de son spectre**

- Les six couleurs de base sont indiquées dans le tableau ci-dessous :
- Les trois couleurs primaires sont le rouge, le vert et le bleu. Quand on les additionne on obtient du blanc.

Couleur absorbée	Couleur perçue
Rouge	Cyan
Rouge-vert	Bleu
Vert	Magenta
Bleu-vert	Rouge
Bleu	Jaune
Rouge-bleu	vert

**ANNEXE 2**

**Formule du Lugol** : 1g de  $I_2$  + 2g de KI dans 100 mL d'eau ( $M_{I_2} = 126,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**ANNEXE 3**

Courbe 4