



## Pôle Spectrophotométrie UV-visible

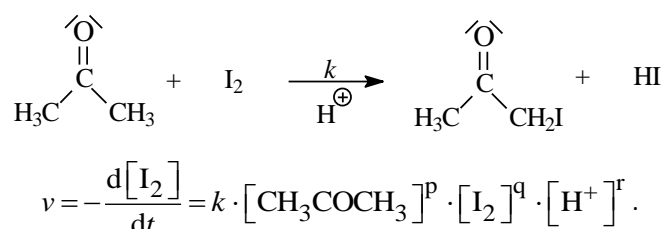


- Déterminer une loi de vitesse et mesurer une constante de vitesse
- Réaliser une régression linéaire et évaluer une incertitude-type avec python
- Déterminer la stœchiométrie d'un complexe

### 1- Suivi cinétique par spectrophotométrie

#### Présentation

En milieu acide et en présence de diiode, la propanone subit la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome d'iode. Cette transformation peut être modélisée par la réaction d'équation écrite ci-dessous. La loi de vitesse postulée prévoit des ordres partiels pour la propanone, le diiode et l'ion hydrogène.



L'objectif est de déterminer les valeurs des ordres partiels  $p$ ,  $q$  et  $r$ , ainsi que la valeur de la constante de vitesse  $k$  à la température du laboratoire. La démarche mise en œuvre, les résultats expérimentaux et leur exploitation seront consignés dans un compte-rendu succinct.



#### Appel examinateur qui pourrait être proposé à ce stade du TP

Proposer une méthode expérimentale pour suivre la concentration du diiode au cours du temps.

Proposer des conditions opératoires pour mettre en œuvre la méthode intégrale en vue de déterminer les valeurs des ordres partiels.

#### Éléments de réponse

- Les solutions aqueuses de diiode sont colorées : la consommation du diiode peut être suivie par spectrophotométrie à condition que cette espèce chimique soit la seule à absorber à la longueur d'onde de travail.
- La loi de vitesse fait intervenir trois termes. Les conditions expérimentales doivent conduire à ce que celle-ci ne dépende, en apparence, que d'une seule concentration. À ce titre, deux situations sont généralement proposées : la dégénérescence de l'ordre ou le travail en proportions stœchiométriques.

Une dégénérescence de l'ordre en diiode est ici impossible car cette situation, bien qu'a priori pertinente pour simplifier la loi de vitesse, conduirait à enregistrer une absorbance constante, situation inutile pour un suivi cinétique. Par conséquent, si l'on n'utilise pas l'option d'un travail dans les proportions stœchiométriques, la seule solution consiste à toujours travailler en excès de propanone. La loi de vitesse s'écrit alors  $v = k_{app}[I_2]^q$  avec  $k_{app} = k[P]_0^p[H^+]_0^r$ . La mesure de constantes de vitesse apparentes, dans le cadre de plusieurs expériences menées en avec des jeux de concentrations  $[P]_0$  et  $[H^+]_0$  différents, permettra d'accéder aux valeurs des ordres partiels et de la constante de vitesse.

## Préparation des mélanges réactionnels



En utilisant les burettes graduées de 50 mL mises en commun au centre de la salle, réaliser dans des fioles jaugées de 100 mL *pré-remplies à moitié avec de l'eau permutée*, les mélanges suivants en introduisant dans l'ordre : l'acide sulfurique, puis, après avoir mélangé, la solution d'acétone :

Solution	Volume d'acide sulfurique 0,250 mol·L <sup>-1</sup>	Volume d'acétone 1,40 mol·L <sup>-1</sup>
1	10,00 mL	10,00 mL
2	20,00 mL	10,00 mL
3	20,00 mL	15,00 mL

Homogénéiser et compléter au trait de jauge. Homogénéiser à nouveau.



**Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation**

*Une fiole jaugée est-elle une pièce de verrerie IN ou EX ?*

### Éléments de réponse

Une pièce de verrerie IN est destinée à contenir un volume donné (fiole jaugée, éprouvette graduée, ...) alors qu'une pièce de verrerie EX sert à délivrer un volume donné (pipette, burette graduée, ...).

## Mesure du coefficient d'absorption molaire



Préparer une solution diluée par un facteur 20 de la solution de diiode à  $1,20 \cdot 10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup> dans KI (la solution de diiode mise à votre disposition a été réalisée en dissolvant du diiode dans une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 % en masse).



**Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation**

*Pourquoi le diiode est-il dissous dans une solution aqueuse d'iodure de potassium et non dans l'eau ?*

*Pourquoi utilise-t-on obligatoirement une pipette jaugée et une fiole jaugée pour réaliser une dilution précise d'une solution ?*

*Un contact verre-verre est-il important pour prélever une solution à l'aide d'une pipette jaugée ?*

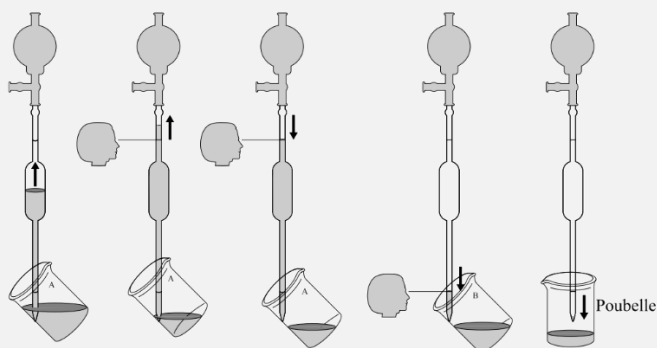
*Pourquoi ne faut-il pas remplir directement la fiole jusqu'au trait de jauge mais plutôt procéder à une homogénéisation intermédiaire, une fois la fiole jaugée remplie aux trois quarts ?*

## Éléments de réponse

- La molécule de diiode est apolaire : le diiode est donc très peu soluble dans l'eau. En revanche, en présence d'un excès d'ion iodure, le diiode est transformé en ion triiodure (équation de la réaction de sa formation :  $I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq)$ ) très soluble en phase aqueuse.
- La précision de la dilution dépend de la verrerie utilisée. Pour prélever un liquide, la pipette jaugée est la pièce disponible la plus précise. Pour contenir un volume de solution, la fiole jaugée s'avère la plus précise. Dans tous les cas, il est hors de question de réaliser une dilution avec un bécher et une éprouvette graduée !
- Lors de la phase d'aspiration d'un liquide à l'aide d'une pipette, la pointe inférieure de la pipette doit être immergée dans le liquide pour éviter de faire entrer de l'air. L'aspiration est maintenue jusqu'à ce que le ménisque dépasse le trait de jauge.

Puis, pendant les phases de vidange et d'ajustement du ménisque sur le trait de jauge, la pointe de la pipette n'est plus immergée.

Tout au long de la procédure, un contact verre-verre à 45° est maintenu (voir schéma issu d'un photocopié de l'ENS Paris-Saclay) pour éviter d'avoir une goutte de volume indéterminé en bas de la pipette.



- Lors du mélange de deux liquides, il n'y a pas conservation du volume en raison de la formation de nouvelles interactions intermoléculaires qui peuvent induire une contraction ou une expansion volumique par rapport aux liquides mélangés. Pour limiter ces effets, on réalise une pré-homogénéisation après remplissage de la fiole jaugée aux  $\frac{3}{4}$ . Cela évite de découvrir trop tard que le volume du mélange a dépassé le trait de jauge.



Régler le spectrophotomètre à la longueur d'onde de 490 nm.

Faire le zéro du spectrophotomètre avec de l'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution diluée.

En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire du diiode à cette longueur d'onde.



### Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation

*Pourquoi réalise-t-on le zéro sur un spectrophotomètre ? Comment choisir la solution pour le réaliser ?*

*Quels sont les points d'attention lors de la manipulation d'une cuve de spectrophotométrie ?*

*Quelles sont les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert ?*

*Pourquoi évite-t-on classiquement des valeurs d'absorbances supérieures à 2 avec un spectrophotomètre d'établissement scolaire ? Quelle solution proposer si cette situation se produit ?*

## Éléments de réponse

- Lors de son trajet de la source vers le récepteur, et en négligeant tout phénomène de réflexion, un rayonnement lumineux peut voir son intensité diminuer par suite d'une absorption par la cuve et par son contenu. L'absorbance est donc une grandeur dont la valeur fait intervenir plusieurs contributions :  $A = A_{cuve} + A_{solvant} + A_{solutés}$ . Comme seul le dernier terme est modélisable par la loi de Beer-Lambert, la réalisation du « zéro » permet de s'affranchir de la contribution de la cuve et du solvant en mesurant l'absorbance en l'absence du(des) soluté(s) étudiés. Cette opération consiste en un changement d'origine de telle sorte que  $A = A_{solutés} = \sum_i \varepsilon_i \ell C_i$
- Les faces latérales polies ou striées de la cuve ne doivent pas être positionnées dans la direction de propagation du faisceau lumineux. Elles servent à manipuler la cuve sans laisser de traces de doigts sur les faces lisses. Aucune bulle ou particule solide ne doit être présente sur le trajet optique afin d'éviter une diffusion de la lumière.
- L'application de la loi de Beer-Lambert nécessite un milieu faiblement concentré et l'absence d'agrégats solides ou de bulles sur le trajet optique.
- La définition de l'absorbance est  $A = -\log(I_{transmis}/I_{incident})$ . Par conséquent, une valeur d'absorbance égale à 2 signifie que l'intensité du rayonnement transmis représente 1 % de celle du rayonnement incident ( $I_{transmis} = I_{incident} \cdot 10^{-A}$ ). Les valeurs élevées d'absorbance correspondent à des situations où l'intensité lumineuse mesurée par le détecteur est très faible. Les appareils disponibles dans les établissements scolaires ne sont généralement plus capables de mesurer correctement l'intensité lumineuse lorsque celle-ci est très faible.

Si l'absorbance mesurée est trop élevée, il convient de procéder à une dilution de la solution jusqu'à ce que l'absorbance devienne suffisamment inférieure à 2. Attention à réaliser précisément la dilution si l'objectif est de déterminer la concentration d'un soluté au moyen d'une courbe d'étalonnage.



Estimer par la méthode de Monte-Carlo, à l'aide du script accessible par le lien <https://lc.cx/UOs-ak>, l'incertitude-type sur la concentration de la solution diluée et celle sur le coefficient d'absorption molaire.



Les valeurs des **concentrations** des solutions préparées par le laboratoire seront réputées appartenir à un intervalle dont la demi-étendue est égale à 1 % de la concentration annoncée.

L'**absorbance** d'une solution est réputée appartenir à un intervalle de demi-étendue 0,05 autour de la valeur lue sur le spectrophotomètre.

L'incertitude-type associée à une **pièce de verrerie** sera assimilée à la tolérance  $t$  affichée sur son corps.

## Réalisation des suivis cinétiques



Prélever 5,00 mL de la solution de diiode à  $1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et l'introduire dans un becher de 150 mL.

Démarrer l'agitation magnétique.

Introduire l'intégralité de la solution 1 dans le becher et déclencher aussitôt le chronomètre.

Au bout de 30 secondes, préparer la cuve en la rinçant deux fois avec la solution à introduire.

Mesurer l'absorbance du mélange réactionnel toutes les minutes pendant 10 minutes.

**Entre les mesures, laisser le couvercle du spectrophotomètre ouvert pour éviter que la température n'augmente.**

Répéter à l'identique le protocole avec les solutions 2, puis 3.



### Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation

Pourquoi n'a-t-on pas besoin de remplir la cuve avec le contenu du bécher avant chaque mesure ?

#### Éléments de réponse

La vitesse de la transformation dépend des concentrations et de la température. Les concentrations sont les mêmes dans le bécher et dans la cuve ce qui conduit à des évolutions similaires à condition que la température dans le spectrophotomètre n'augmente pas trop, ce qui justifie la consigne d'ouvrir le couvercle entre les mesures, voire de retirer la cuve du spectrophotomètre entre les mesures.

#### Exploitation des mesures

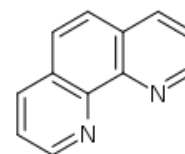
Exploiter les mesures réalisées pour déterminer les valeurs des ordres partiels et celle de la constante de vitesse.

Les régressions linéaires seront impérativement réalisées à l'aide du script python fourni. L'affichage de barres d'incertitudes pour les ordonnées est laissé au choix du candidat qui est libre d'utiliser l'un ou l'autre des scripts proposés grâce au lien fourni précédemment.

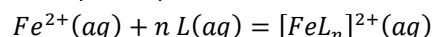
## 2- Détermination de la formule d'un complexe

#### Présentation

Les solutions aqueuses de nombreux complexes sont colorées. À ce titre, la spectrophotométrie dans le visible s'avère une technique pertinente pour déterminer leur stœchiométrie. Le complexe dont la formule va être déterminée est obtenu par combinaison de l'ion fer(II) et de l'ortho-phénantroline, ligand bidentate noté plus simplement  $L$  dans l'énoncé de ce TP.



La réaction de formation globale du complexe a pour équation :



L'objectif est de déterminer la valeur de  $n$ . Deux solutions aqueuses sont à votre disposition, chacune à la concentration  $C_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , l'une en ion fer(II) (solution  $S_{Fe}$ ), l'autre en ligand  $L$  (solution  $S_L$ ).

#### Travail préparatoire



Des mélanges sont constitués à partir d'un volume  $V_{Fe}$  de solution  $S_{Fe}$  et d'un volume  $V_L$  de solution  $S_L$ . La fraction volumique de la solution  $S_L$  dans le mélange est notée  $y : y = V_L / (V_L + V_{Fe})$ .

En supposant la transformation quantitative, dresser un bilan de matière sous la forme du tableau d'avancement ci-dessous. En déduire l'expression de l'absorbance du mélange dans l'hypothèse où seul le complexe  $[FeL_n]^{2+}$  absorbe à la longueur d'onde de travail.

	$Fe^{2+}$	$L$	$[FeL_n]^{2+}$
Concentration introduite dans mélange			
Concentrations finales si $Fe^{2+}$ en excès			
... si proportions stœchiométriques			
... si $L$ est en excès			

En déduire l'allure de la courbe  $A = f(y)$  et montrer qu'elle est maximale quand  $y = \frac{n}{n+1}$ .

## Éléments de réponse

Les concentrations apportées en ion  $\text{Fe}^{2+}$  et en ligand  $L$  s'expriment respectivement  $C_0 \cdot (1-y)$  et  $C_0 y$ .

Les proportions stœchiométriques correspondent à la situation :  $1 - y = \frac{y}{n} \Rightarrow y = \frac{n}{n+1}$

Si  $y < \frac{n}{n+1}$  : le ligand est en défaut  $A = \frac{\varepsilon \ell C_0}{n} \cdot y$  (fonction linéaire croissante)

Si  $y > \frac{n}{n+1}$  : l'ion fer(II) est en défaut  $A = \varepsilon \ell C_0 \cdot (1 - y)$  (fonction affine décroissante)

Lorsque le mélange est stœchiométrique, les deux réactifs sont limitants : cette situation correspond à l'intersection des deux droites. En ce point, l'absorbance est maximale.

## Réalisation des solutions



Réaliser à l'aide de burettes graduées les solutions décrites dans le tableau suivant (volume total systématiquement égal à 10 mL).

Tiédier les solutions pour accélérer la formation du complexe.

Solution	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{Fe}}$ (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$V_L$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$y$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Absorbance											

Enregistrer et superposer les spectres d'absorption des solutions en utilisant la même cuve tout au long des mesures. La cuve sera rincée entre chaque mesure d'abord avec de l'eau, puis avec la solution à  $y$  introduire.

Mesurer l'absorbance à la longueur d'onde du maximum d'absorbance.



### Exemples de questions qu'un examinateur pourrait poser pendant cette phase de manipulation

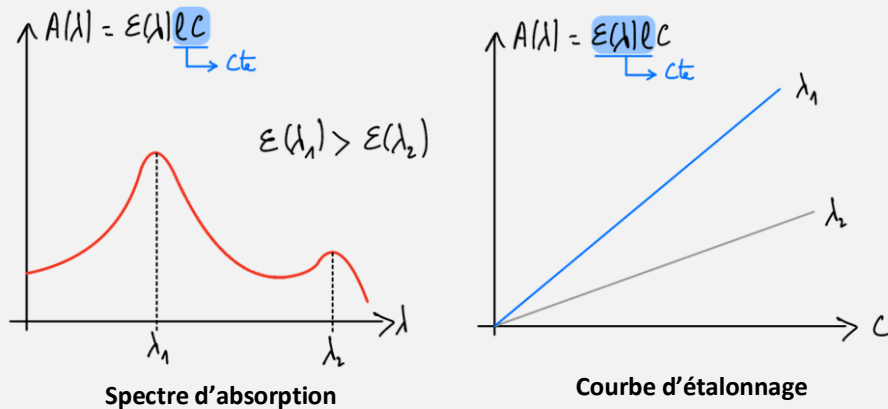
Pourquoi réalise-t-on l'ensemble des mesures avec la même cuve ?

Comment minimiser le risque de pollution de la cuve avec la solution qu'elle contenait précédemment ?

Comment choisit-on la longueur d'onde de travail pour réaliser des mesures d'absorbance ?

## Éléments de réponse

- Une unique cuve est utilisée pour l'ensemble des mesures puisque la cuve contribue à l'absorption de rayonnements et que cette contribution a été prise en compte lors de la réalisation du « zéro ».
- Avant de procéder à une mesure, la cuve est rincée une, voire deux fois, avec la solution qu'elle contiendra pour la prochaine mesure. Ainsi, les traces éventuelles de la solution précédente sont évacuées lors des rinçages.
- La longueur d'onde de travail est déterminée à partir d'un tracé d'un spectre d'absorption  $A = f(\lambda)$ . Cette opération revient à visualiser les variations du coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  puisque la concentration ne varie pas lors de ce tracé :  $A(C, \lambda) = \varepsilon(\lambda) \ell C = cte \cdot \varepsilon(\lambda)$ .



Le choix de travailler à une longueur d'onde maximisant le coefficient d'absorption molaire est guidé par la minimisation de l'incertitude-type sur la concentration. En particulier, la maximisation du coefficient d'absorption molaire permet de minimiser l'incertitude-type relative  $u_\varepsilon/\varepsilon$  sur cette grandeur conjointement à celle sur l'absorbance  $u_A/A$  puisque les absorbances mesurées seront supérieures à cette longueur d'onde.

$$C = \frac{A}{\varepsilon \ell} \Rightarrow \frac{u_C}{C} = \sqrt{\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 + \left(\frac{u_\ell}{\ell}\right)^2}$$

D'autre part, en se plaçant au niveau d'un maximum d'absorbance ( $dA/d\lambda = 0$ ), les effets d'une incertitude sur le repérage de la longueur d'onde de mesure sont minimisés puisque l'absorbance varie peu autour du maximum.

### Exploitation des mesures

Exploiter les mesures réalisées pour déterminer la valeur de l'indice  $n$ .

Déterminer si le complexe est chiral.