

Tp X3 LE SPECTROPHOTOMETRE

Atelier 1. DETERMINER LE MAXIMUM D'ABSORPTION

Au cours de ce Tp il nous sera demandé de choisir une longueur d'onde d'étude. Pour y répondre on va tracer la courbe $A = f(\lambda)$.

Le professeur dispose d'une solution de diiode de concentration $[I_2] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Il remplit la cuve avec cette solution et mesure, à l'aide du spectrophotomètre l'absorbance A de la solution placée dans la cuve pour diverses longueurs d'onde λ de la lumière envoyée sur cette cuve. On fait donc varier pour une même concentration, la valeur de la longueur d'onde λ entre 400 nm et 700 nm. On trace ainsi $A = f(\lambda)$.

1°) A partir de cette courbe, justifiez le choix dans la suite du Tp de la longueur d'onde $\lambda = 470 \text{ nm}$

Atelier 2. DETERMINER LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION.

Le Lugol est un antiseptique couramment utilisé. On se propose dans cet atelier de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide d'un spectrophotomètre afin d'utiliser cet appareil pour déterminer le titre de la solution S_0 de Lugol.

1. ECHELLE DE TEINTE.

A l'aide de la solution S_0 «mère» de diiode de concentration $[I_2] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, on désire préparer 4 solutions «filles» de volume $V_{\text{Fille}} = 25,0 \text{ mL}$ de concentrations répertoriées dans le tableau ci-dessous.

2°) Proposer un protocole pour préparer la solution fille S. Bien détailler les calculs éventuels pour préparer la solution S. Complétez alors la 3^{ème} et 4^{ème} ligne du tableau de votre solution fille.⁴

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
$[I_2] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$
Volume $V_{\text{Mère Prélevée}}$ (mL) de la solution mère à prélever					
Volume V_{Eau} (mL) d'eau à ajouter pour compléter					
Absorbance A					

3°) Réaliser la préparation de votre solution fille. Transvaser la solution dans un tube à essais. Rassembler les tubes à essais sur un porte tubes. On réalise, à l'aide des solutions préparées (+ la solution mère), une échelle de teinte.

2. LA COURBE D'ETALONNAGE.

Mode opératoire.

- Aidez vous de l'annexe 1 «Aide au logiciel» pour paramétrer votre logiciel avant de poursuivre les mesures.
- Remplissez la cuve avec une des solutions filles et mesurez, à l'aide du spectrophotomètre relié à Latispro, l'absorbance A de la solution que vous avez placée dans la cuve. Reproduire cette opération pour les 5 solutions à disposition et complétez la dernière ligne du tableau en début de page.

4°) A l'aide de ces mesures, tracez alors la courbe $A = f([I_2])$. Justifier, à partir de la courbe, que les grandeurs portées sur le graphe sont liées par une relation de la forme $A = k[I_2]$. Déterminez la valeur du coefficient directeur k de la courbe obtenue. On gardera «précieusement» cette valeur en mémoire.

Le spectrophotomètre utilisé admet une gamme de mesures pour l'absorbance de $A_0 = 0$ à $A_{\text{max}} = 2,00$.

5°) On note $[I_2]_{\text{max}}$ la concentration molaire apportée en diiode au-delà de laquelle l'absorbance d'une solution de diiode n'est pas mesurable par le spectrophotomètre utilisé ici.

Déterminer par le calcul la valeur de $[I_2]_{\text{max}}$.

3. UNE APPLICATION: DETERMINATION DE LA CONCENTRATION INCONNUE.

On dispose, sur votre paillasse, d'un flacon de teinture de pharmacie. Cette solution de diiode est trop concentrée. On désire effectuer une dilution d'un facteur 100 de la solution mère. La solution obtenue est notée S_0' .

Le matériel mis à disposition est le suivant :

- fioles jaugées 50,0 mL, 250,0 mL, 500 mL.
- pipettes jaugées 5,0 mL, 10,0 mL, 20,0 mL ;
- éprouvettes graduées 10 mL, 20 mL, 100 mL ;
- pipette graduée de 1,0 mL (graduée de 0,1 mL en 0,1 mL)

6°) Détailler le protocole expérimental à suivre pour préparer cette solution.

Mode opératoire.

- Procédez à une dilution **précise** et mesurez l'absorbance au spectrophotomètre.

7°) Déterminer graphiquement à l'aide de la courbe précédemment tracée, la concentration molaire apportée en diiode de la solution S_0' . On fera apparaître clairement la méthode graphique utilisée.

8°) Connaissant le facteur de dilution, calculez la concentration molaire apportée c en diiode de la teinture de pharmacie.

9°) Pourquoi a-t-il été nécessaire de diluer la teinture de pharmacie (solution commerciale S_0) ?

Atelier 3. SUIVID'UNE REACTION CHIMIQUE

Une autre application du spectrophotomètre, est de suivre l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique.

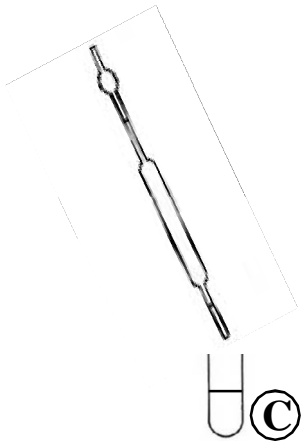
A l'aide d'un spectrophotomètre, on étudie la transformation d'un mélange de solutions aqueuses d'iodure de potassium (K^+ , I^-) et de peroxydisulfate de potassium ($2K^+$, $S_2O_8^{2-}$). Pour cela, on suit l'évolution de la concentration en diiode, seule espèce chimique absorbante pour la longueur d'onde choisie, en fonction du temps.

1. LE PROTOCOLE

Mode opératoire.

- Dans la fenêtre «Acquisition» (bord gauche de l'écran), sélectionner l'onglet «Temporelle» est déjà préselectionné. Choisir les paramètres suivants:
 - Points **45**
 - Total **8 min** Le logiciel va automatiquement choisir le temps T_e entre chaque mesure (en l'occurrence T_e **11 s**)
- On dispose de solutions:
 - de d'iodure de potassium (K^+ , I^-) à $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
 - et de peroxydisulfate de potassium ($2K^+$, $S_2O_8^{2-}$) à $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

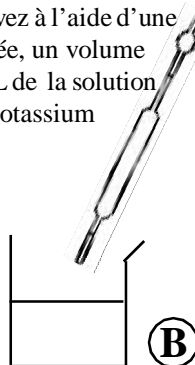
- ① Prélevez à l'aide d'une pipette adaptée, un volume **précis** $V = 2 \text{ mL}$ de la solution de peroxydisulfate de potassium et versez ce volume dans la cuve C d'absorption.



- ② Placez cette cuve dans votre spectrophotomètre.



- ③ Versez un peu de solution d'iodure de potassium dans un bécher. Prélevez à l'aide d'une pipette adaptée, un volume $V = 2 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium



- ④ La cuve déjà placée dans le spectrophotomètre, un élève **se tient prêt** à refermer le capuchon de la cuve et simultanément déclencher l'acquisition en appuyant sur la touche F10 des mesures.

- ⑤ On verse rapidement (mais proprement) la solution d'iodure de potassium dans la cuve et à l'instant où tout a été versé, on referme le spectrophotomètre et on déclenche l'acquisition F10.

Une courbe $A = f(t)$ va se tracer automatiquement.



2. DEVELOPPEMENT THEORIQUE en attendant que la courbe se trace.

Répondre aux questions, pendant que les mesures s'effectuent automatiquement. Les couples oxydant/réducteur intervenant sont $I_{2(Aq)} / I_{(aq)}^-$ et $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$.

10°) Ecrivez l'équation de cette réaction. Faire apparaître les demi-équations électroniques correspondantes aux couples mis en jeu. Précisez les notions d'oxydation et de réduction.

11°) En quoi cette réaction chimique se prête bien à une étude de son évolution au cours du temps grâce au spectrophotomètre ?

12°) Construisez le tableau d'avancement, en déterminant le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction que l'on notera x_{maxtheo} . Le mélange initial est-il dans les proportions stoechiométriques ?

13°) Rappeler l'expression de la vitesse volumique $v(t)$ de la réaction en fonction de l'avancement $x(t)$ de la réaction et le volume V_{tot} du mélange. Puis en fonction de $[I_2]$.

14°) On rappelle la relation de Beer Lambert $A = k [I_2]$. Montrer alors que la vitesse volumique $v(t)$ de la réaction peut se mettre sous la

$$\text{forme } v(t) = \frac{1}{k} \frac{dA}{dt}$$

3. EXPLOITATION DES MESURES. Répondre aux questions, une fois les mesures effectuées par l'ordinateur.

Mode opératoire.

- Aidez-vous de l'annexe 2 «Aide au logiciel» pour paramétrer votre logiciel avant de poursuivre les mesures.
- Calculer la grandeur $x = [I_2] * V$ avec $V = 4 \text{ mL} = 0,004 \text{ L}$.
- Puis affichez $x = f(t)$.
- Faire apparaître diverses tangentes à la courbe $x = f(t)$, à différents instants.

15°) A l'aide de ces tracés, décrire l'évolution de la vitesse au cours du temps. Justifiez votre réponse. En faisant appel aux connaissances de cours, dire pourquoi $v(t)$ subit cette évolution.

16°) Déterminer sur cette courbe la valeur de x_{maxexp} et la comparer avec la valeur x_{maxexp} théorique attendue calculée à la question 12.

17°) Définir le temps de demi-réaction et le déterminer sur la courbe.

Annexe. AIDE AU LOGICIEL

ANNEXE 1.

a°) Lancer Latis sur votre bureau. Il est important de cliquer lorsque le logiciel s'est ouvert pour faire disparaître le logo Latis et permettre à l'interface de détecter la sonde colorimètre.

b°) Effectuer l'étalonnage du colorimètre (dans la fenêtre «Procédure d'étalonnage» qui apparaît à l'écran):


- Positionner le selecteur rotatif sur la longueur d'onde choisie (voir la partie préliminaire)
- Insérer une cuve contenant de l'eau déminéralisée dans le porte-cuve.
- Couvrir avec le capot noir
- Régler à l'aide du bouton «Réglage du blanc» pour obtenir une valeur affichée de 100% de transmission
- Valider le réglage en cliquant sur «Terminer».

c°) Effectuer maintenant le réglage du logiciel. Dans la fenêtre «Acquisition» (bord gauche de l'écran):

- Sélectionner l'onglet «Pas à pas»
- Pour abscisse du clavier introduire Nom: concentration et dans Unité choisir dans l'ascenseur l'unité mol/L.
- Appuyer sur la touche F10 une fenêtre affiche la valeur de l'absorbance.

ANNEXE 2.

a°) On obtient deux courbes $A = f(t)$ et $\text{Trans} = f(t)$. On élimine la seconde fenêtre $\text{Trans} = f(t)$ en cliquant sur la croix (en haut à droite de la fenêtre 2). En double cliquant gauche sur la partie grisée (en haut de la fenêtre 1) celle-ci s'adapte automatiquement à l'espace disponible de l'écran. En double cliquant gauche sur Absorbance, le graphe s'adapte automatiquement à la taille de la fenêtre. On obtient une seule courbe qui occupe au maximum l'écran.

b°) Dans la fenêtre «Paramètres» (bord gauche de l'écran) cliquez sur l'icône suivante  la liste des courbes obtenues apparaît, notamment Absorbance fct(Temps).

c°) En cliquant droit à la souris n'importe où sur la courbe $A = f(t)$, une fenêtre s'affiche, sélectionnez «Tangente». En déplaçant la croix rouge le long de la courbe, apparaissent les tangentes à cette courbe. Placez-vous à l'instant $t = 2 \text{ min}$ de la courbe. Cliquez gauche et

répondre «oui» à la fenêtre «confirmation» qui s'affiche. Le coefficient directeur $a_1 = \frac{dA}{dt}$ de cette tangente s'affiche. Relevez cette valeur dans la question 15.

d°) On peut également effectuer des calculs. Cliquez sur l'onglet «Traitements» (en haut de l'écran). On peut alors calculer la grandeur concentration c (qui représente la concentration en diiode $[I_2]$) grâce à la relation de Beer Lambert établie à la question 4 et de la valeur k du coefficient de proportionalité. Ecrire dans la fenêtre la formule de calcul et validez ce calcul par la touche F2.

Remarque. Par un copier-glisser on peut sélectionner la grandeur Absorbance vers la feuille de calcul si nécessaire. Fermer éventuellement la fenêtre de calcul en cliquant sur la croix située en haut à droite de la fenêtre de calcul.

e°) On désire afficher $c = [I_2] = f(t)$. Pour ouvrir une nouvelle fenêtre cliquer sur «Fenêtres» puis «Nouvelle fenêtre». Pour afficher une nouvelle courbe, par un copier-glisser on peut sélectionner c fct(Temps) et la faire glisser vers la feuille graphique. A noter que l'on désire visualiser $c = f(t)$ donc c est en ordonnée.

d°) Pour avoir un affichage point par point, on double clique gauche sur c fct(Temps) dans la liste des courbes (bord gauche de l'écran). Apparaît une fenêtre «Propriétés de c ». Dans «Affichage» double cliquer gauche sur l'icône à côté de Style. Apparaît une fenêtre «Style». Sélectionnez alors «Croix». Validez avec «Ok». La courbe apparaît point par point.