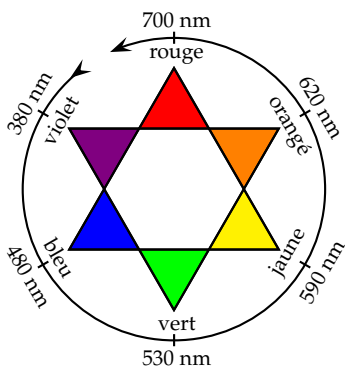


# Chapitre 3

## La spectrophotométrie, pour l'étude d'une réaction lente

### RÉVISION ET RÉSUMÉ

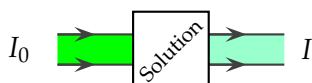
**Couleur d'une solution** Une solution est colorée si elle absorbe une partie des radiations de la lumière blanche. La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.



**Le spectrophotomètre** Il est basé sur l'absorption de la lumière par une solution limpide contenant des espèces colorées. Il permet de mesurer une grandeur  $A$  appelée absorbance, donnée par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente,  $I$  l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, et  $\log$  le logarithme décimal.



**Loi de Beer-Lambert** À une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, la relation entre l'absorbance  $A$  d'une solution et sa concentration  $c$  en espèce colorée est donnée par :

$$A = \varepsilon \ell c$$

où  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire, typique de chaque espèce colorée, et  $\ell$  est la longueur de solution traversée par le faisceau lumineux.

On a ainsi, dans l'hypothèse de concentrations faibles, proportionnalité entre l'absorbance  $A$  et la concentration  $c$  en espèce colorée :

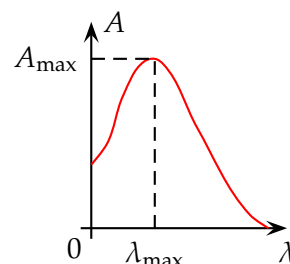
$$A = kc$$

**Méthodes de suivi d'une réaction** On utilise :

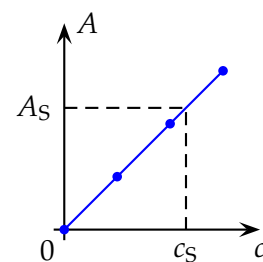
- Un manomètre lorsque la réaction s'accompagne d'un dégagement de gaz ;
- un conductimètre lorsque la réaction fait intervenir des ions ;
- un pH-mètre lorsque la réaction fait intervenir des ions  $H^+_{(aq)}$  ;
- Un spectrophotomètre lorsque la réaction fait intervenir une espèce colorée.

**Titrage à l'aide d'un spectrophotomètre** Étapes :

- On trace le spectre d'absorption, courbe  $A=f(\lambda)$  d'une solution contenant l'espèce colorée, et on recherche la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  correspondant au maximum d'absorption.



- À partir de solutions étalons de concentrations connues, on mesure l'absorbance de chaque solution et on trace la droite d'étalonnage  $A = f(c)$  pour la longueur d'onde  $\lambda_{max}$ .



- On mesure alors l'absorbance  $A_S$  de la solution inconnue, et on en déduit sa concentration  $c_S$  par lecture graphique sur la droite d'étalonnage ci-dessus.

### MOTS CLÉS

Méthodes de suivi

Spectrophotométrie

Absorbance

Loi de Beer-Lambert

## QUESTIONS

**Q1** Vrai ou faux : Une solution qui présente une couleur violette (magenta) absorbe dans le jaune.

**Q2** Vrai ou faux : Une solution qui présente une couleur bleue (cyan) absorbe dans le rouge.

**Q3** Pour une solution suffisamment diluée, comment

varie l'absorbance  $A$  d'une solution en fonction de la concentration  $c$  d'un soluté coloré ?

**Q4** Présenter les différentes opérations à réaliser pour déterminer la concentration d'une solution colorée.

**Q5** N°8 p. 75

## EXERCICES

N'oubliez pas l'exercice résolu page 74 du livre de Chimie.

### Couleurs des solutions

**3.1** N°11 p. 75 : Expliquer la couleur d'une solution

**3.2** N°12 p. 75 : Retrouver la couleur d'une solution

### Loi de Beer-Lambert

**3.3** Absorbance d'une solution de permanganate de potassium

- a. On travaille à une longueur d'onde  $\lambda$  constante et avec une cuve de longueur  $\ell = 1,0$  cm. Quel type de relation existe-t-il entre l'absorbance  $A$  et la concentration molaire  $c$  de la solution ? Préciser les unités.
- b. À 540 nm, l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c = 5,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> vaut  $A = 0,93$ . Quelle est l'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $c' = 8,0 \times 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> ?

**3.4** Coefficient d'extinction molaire d'une solution de sulfate de cuivre

La couleur d'une solution de sulfate de cuivre est due à la présence d'ions  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}_{(\text{aq})}$ .

Une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) est placée dans une cuve de 1,0 cm de longueur. Le tableau ci-dessous regroupe quelques mesures d'absorbance à différentes longueurs d'onde pour une solution de concentration molaire  $c = 2,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

$\lambda$ (nm)	600	650	700	750	800
$A$	0,20	0,55	1,15	1,90	1,70
$\varepsilon$ (...)					

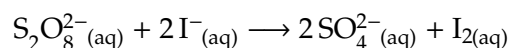
- a. Compléter le tableau.  
b. Que peut-on conclure ?

### Spectrophotométrie

**3.5** N°15 p. 75 : Action de l'eau oxygénée sur les ions iode

**3.6** Spectrophotométrie

À l'aide d'un spectrophotomètre, on étudie la transformation entre les ions peroxydisulfate et les ions iode :



Je vous précise que la seule espèce colorée, absorbant pour la longueur d'onde choisie, est le diiode  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ .

Toute la solution est placée dans la cuve du spectrophotomètre, dont le volume est  $V = 2,0$  mL. Une partie des mesures est regroupée dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	5	10	15	20
$A$	0	0,50	0,75	0,90	1,00
$c$ (mol.L <sup>-1</sup> )					
$n$ (mol)					
$dx/dt$ (mol.min <sup>-1</sup> )	$4 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-8}$
$v$ (...)					

- a. L'absorbance est proportionnelle à la concentration :  $A = k \times c$ , avec  $k = 1\,000$  L.mol<sup>-1</sup> lors de l'expérience présente. Complétez la troisième ligne du tableau.
- b. Indiquez la relation entre la concentration  $c$  en diiode et la quantité de matière  $n$  de diiode. Une fois cela fait, complétez la quatrième ligne du tableau.
- c. Dressez un tableau d'avancement de la réaction. Une fois cela fait, donnez la relation entre l'avancement  $x$  et la quantité de matière  $n$  de diiode.
- d. La sixième ligne donne les valeurs de la dérivée de l'avancement par rapport au temps. Bonus : expliquez comment j'ai fait pour compléter cette ligne !
- e. À l'aide de la définition de la vitesse, complétez la dernière ligne. Précisez bien l'unité en tête de ligne.

### Autres méthodes de suivi d'une réaction lente

**3.7** N°16 p. 77 : Suivi d'une réaction par mesure de la pression

### Interprétation microscopique

**3.8** N°1 p. 94

## Corrigé 3

# La spectrophotométrie, pour l'étude d'une réaction lente

### QUESTIONS

**Q1** Vrai, car le jaune et le magenta sont des couleurs complémentaires.

**Q2** Vrai, explication équivalente.

**Q3** L'absorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration  $c$  en espèce colorée;  $A = k \times c$  avec  $k$  pente de la droite d'étalonnage, ou encore loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon \ell c$ .

**Q4** En premier, on place le solvant utilisé (généralement, l'eau) dans une cuve, et on fait le « blanc » au spectrophotomètre, pour ne pas avoir à tenir compte de l'absorption due à la cuve et au solvant.

En deuxième, avec la solution de concentration inconnue, on recherche le maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  auquel on va se placer pour faire les mesures au spectrophotomètre.

En troisième, il faut disposer de solutions contenant l'espèce colorée en concentration connue; pour chacune des solutions étalon, on mesure l'absorbance  $A$ , et on trace la droite d'étalonnage  $A = f(c)$ .

En dernier, on replace l'échantillon dans le spectrophotomètre, on note l'absorbance  $A$ , et on en déduit la concentration  $c$  par lecture graphique grâce à la droite d'étalonnage.

**Q5** N°8 p. 75

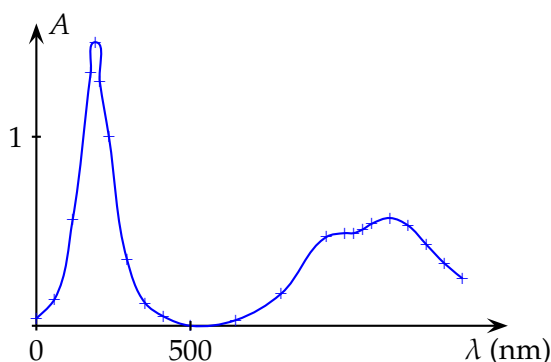
Faire le « blanc » signifie sur une spectrophotomètre mesurer l'absorbance de la cuve contenant la solution sans l'espèce colorée (typiquement, la cuve contient de l'eau pure), et appuyer sur le bon bouton sur le spectrophotomètre pour qu'il considère cette absorption comme l'absorption minimale  $A = 0$ .

### EXERCICES

**3.1** N°11 p. 75

**3.2** N°12 p. 75

- a. Voir courbe  $A = f(\lambda)$  ci-dessous.
- b. Le maximum d'absorption est  $\lambda_{\max} = 395$  nm. La solution absorbe donc dans le violet, à la limite du visible. La couleur complémentaire est le jaune, la solution est jaune.



**3.3** Absorbance d'une solution de permanganate de potassium

- a.  $A = \epsilon \ell c$ .  
 $A$  sans unité,  $c$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $\ell$  en centimètres, et  $\epsilon$  en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .
- b. On suppose les solutions suffisamment diluées pour pouvoir appliquer la loi de Beer-Lambert. C'est-à-dire qu'il y a proportionnalité entre l'absor-

bance  $A$  et la concentration molaire  $c$  :

$$\left. \begin{array}{l} A = kc \\ A' = kc' \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{A}{c} = \frac{A'}{c'}$$

où  $k = \epsilon \ell$ , si l'on tient à faire le lien avec la loi de Beer-Lambert. Finalement :

$$A' = A \frac{c'}{c} = 0,93 \times \frac{8,0 \times 10^{-4}}{5,0 \times 10^{-4}} = 1,49$$

**3.4** Coefficient d'extinction molaire d'une solution de sulfate de cuivre

a. On applique la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \ell c \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{\ell c}$$

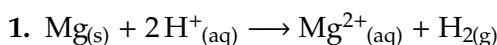
Si on laisse  $\ell$  en centimètres, et  $c$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ , on obtient l'extinction molaire  $\epsilon$  en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

$\lambda$ (nm)	600	650	700	750	800
$A$	0,20	0,55	1,15	1,90	1,70
$\epsilon$	10	28	57,5	95,0	85,0
( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )					

b. En conclusion, on peut dire que l'extinction molaire  $\epsilon$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  :  $\epsilon = \epsilon(\lambda)$ .

**3.5** N°15 p. 75

**3.6** N°16 p. 77



2. a. Il se dégage du dihydrogène.  
 b. Petite explosion caractéristique.
3. Pipette jaugée de 20 mL, fiole jaugée de 200 mL, béchers, eau distillée.  
 Rincer un bécher avec la solution mère d'acide chlorhydrique, y verser suffisamment de cette solution. Rincer la pipette jaugée de 20 mL avec cette solution, puis prélever 20,0 mL et les introduire dans la fiole jaugée de 200 mL. Compléter avec de l'eau distillée, en homogénéisant sans boucher à mi-parcours, jusqu'au trait de jauge. Homogénéiser en bouchant.
4. a.  $P_0 = 1\,009$  hPa.  
 b. Le dihydrogène occupe tout l'espace restant dans le ballon :

$$V = 500 - 200 = 300 \text{ mL} = 3,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

5.

$t$ (s)	0	18	52	71	90
$P_{\text{H}_2}$ (hPa)	0	31	88	118	150
$n_{\text{H}_2}$ (mmol)	0	0,38	1,08	1,45	1,85

$t$ (s)	115	114	160	174	193
$P_{\text{H}_2}$ (hPa)	189	240	252	264	278
$n_{\text{H}_2}$ (mmol)	2,33	2,96	3,10	3,25	3,43

$t$ (s)	212	238	266	290
$P_{\text{H}_2}$ (hPa)	285	288	288	288
$n_{\text{H}_2}$ (mmol)	3,51	3,55	3,55	3,55

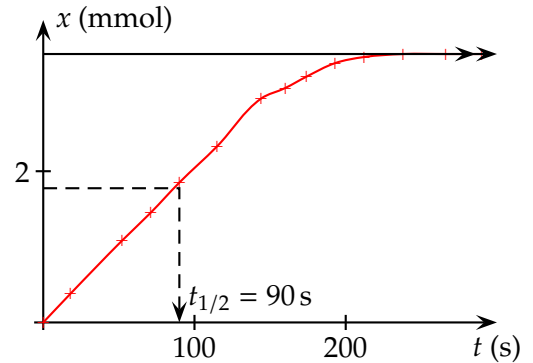
6. Quantité de matière de magnésium :

$$n_{\text{Mg}} = \frac{m}{M} = \frac{0,090}{24,3} = 3,70 \text{ mmol}$$

Le magnésium est le réactif limitant.

7. Le volume et la température étant fixé, la loi des gaz parfaits  $PV = nRT$  permet de lier la pression  $P$  à la quantité de matière  $n$  de la seule espèce gazeuse, le dihydrogène.

8. a.



- b.  $x = n_{\text{H}_2}$ , donc :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_{\text{H}_2}}{dt}$$

9.  $t_{1/2} = 90$  s.  
 10. Procéder à pression atmosphérique constante : recueillir le gaz sur une cuve à eau, mesurer le volume de gaz à intervalle de temps régulier (figure 4 du livre page 64).

**3.7** N°1 p. 94

- a. Mouvement brownien.  
 b. L'agitation thermique.

★★