
TP de chimie générale : Spectroscopie UV-visible, couleurs et catalyse

Table des matières

1	Dosage par UV-visible : Dosage du bleu de patenté dans les Schtroumpfs[©]	2
1.1	Introduction et objectifs	2
1.2	Questions à résoudre	3
2	Etude cinétique par UV-visible : Etude de l'érythrosine	3
2.1	Introduction et objectifs	3
2.2	Questions à résoudre	4
3	Couleurs : Effets de pH et solvatochromisme	4
3.1	Introduction et objectifs	4
3.2	Questions à résoudre	5
4	Observation et caractérisation d'un catalyseur	5
4.1	Introduction et objectifs	5
4.2	Questions à résoudre	6
5	Observation de la catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée	6
6	Compléments	7
6.1	Réaliser un spectre UV-vis	7
6.2	Démonstration de la loi de Beer-Lambert	7
6.2.1	Cas à une molécule absorbante	7
6.2.2	Cas à plusieurs molécules absorbantes ou plusieurs transitions	8

Introduction

Le premier but de ce TP est de maîtriser la technique de spectroscopie UV-visible et de connaître les principales applications de cette technique en sciences. La plupart des applications ont pour base commune la loi de Beer-Lambert. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance à la concentration des espèces présentes en solution selon l'équation :

$$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_i^\lambda \times l \times C_i$$

avec :

- i l'indice sur toutes les espèces chimiques en solution. En pratique, la plupart (dont le solvant) n'absorberont pas et donc leur ϵ correspondant sera nul.
- ϵ est le **coefficient d'extinction molaire** en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Il dépend de l'espèce considéré et de la longueur d'onde.
- l la longueur de la cuve utilisée pour la mesure, en cm.
- C_i la concentration molaire de l'espèce i , en mol.L^{-1} .
- Notez que les unités doivent être cohérentes, notamment entre les cm et les m. Attention aux erreurs.

Applications :

- Caractérisations d'une espèce : détermination de son spectre d'absorption et mesure de son coefficient d'extinction molaire.
- Dosage par droite d'étalonnage.
- Titration.
- Cinétique : détermination d'un ordre partiel.

Le second but de ce TP est d'introduire des notions de catalyse et de cinétique de la réaction. Il est important de comprendre les différents types de catalyse tout comme les caractéristiques d'un catalyseur.

1 Dosage par UV-visible : Dosage du bleu de patenté dans les Schtroumpfs[©]

1.1 Introduction et objectifs

Le support est tiré de V. PREVOST et B. RICHOUX. *Physique chimie TS*. 540.73 PREV. Nathan, 2012 p111. Il n'y a pas de protocole établi, il s'agit d'une démarche d'investigation.

Objectifs :

- Utiliser la spectroscopie UV-vis pour identifier une molécule.
- Effectuer un dosage par courbe étalon.

Aide : Partir d'une solution de bleu patenté à $10^{-5} \text{mol.L}^{-1}$.

Démarche d'investigation

- Les confiseurs utilisent des colorants alimentaires pour que la couleur de leurs confiseries reflète la couleur de la matière première, ou la couleur habituellement associée à un produit.
- L'Union Européenne fixe, pour tous les colorants alimentaires, des valeurs de dose journalière admissible (DJA). Voici les DJA, en mg de produit absorbable par kg de masse corporelle et par jour, de trois colorants alimentaires bleus.

Colorant	Bleu patenté E131	Indigotine E132	Bleu brillant E133
DJA (mg/kg/jour)	2,5	5,0	10,0
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	560	420	747

→ Quel est le colorant bleu présent dans un bonbon Schtroumpf® ?
Quelle masse de ce colorant est contenue dans un bonbon ?

Matériel et solutions disponibles :

- dispositif de chauffage;
- spectrophotomètre visible (entre 500 nm et 750 nm);
- bécher, fioles et pipettes jaugées;
- papier-filtre, entonnoir, couteau;
- solutions bleues, chacune contenant l'un des colorants du tableau ci-dessus à une concentration connue.

1.2 Questions à résoudre

Avant le TP :

- Trouver une méthode pour identifier le colorant
- Trouver une méthode d'extraction des colorants, y compris de manière quantitative.

Pendant le TP :

- Déterminer le coefficient d'extinction molaire du colorant en question.
- Déterminer la quantité de colorant dans chaque bonbon, avec les incertitudes associées.
- Déterminer la consommation maximale de bonbons Schtroumpfs® qu'une personne de 65kg peut ingérer par jour.

Points théoriques :

- Hypothèses et domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.
- Méthode du calcul des incertitudes
- Notions sur les dosages

2 Etude cinétique par UV-visible : Etude de l'érythrosine

2.1 Introduction et objectifs

La manipulation est extraite de E. MARTINAND-LURIN et R. GRÜBER. *Quarante expériences illustrées de chimie générale et organique : La chimie, une science expérimentale*. Bu aggreg. De Boeck, 2012 p 131. Elle est très bien décrite et expliquée.

Objectifs :

- Déterminer la constante de vitesse d'une réaction.
- Déterminer les ordres partiels d'une réaction.

Remarques :

- Cette manipulation est assez longue, elle peut-être facilement intégrée à vos leçons.
- La référence est très complète, ne pas hésiter à la lire attentivement.

Mode opératoire



a) Préparation de la solution d'érythrosine B

Introduire 15,0 mg (17 μmol) d'érythrosine B dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge puis homogénéiser la solution.² Diluer cette solution mère par un facteur 20 (5,0 mL de solution mère dans 95 mL d'eau distillée). Cette solution fille de concentration $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sera notée S_1 par la suite. Enregistrer le spectre d'absorption de cette solution fille S_1 entre 400 et 650 nm et déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale.

b) Dosage de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale^{3,4}

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale NaClO et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (dilution par un facteur 50). Prélever 10,0 mL de cette solution fille et les verser dans un bécher de 50 mL. Ajouter environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium à 15 % en masse⁵ et 5,0 mL d'acide éthanoïque à $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Homogénéiser la solution puis procéder au dosage par une solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la concentration de la solution commerciale d'hypochlorite.

c) Suivi cinétique

Dans des béchers de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Solution n°	1	2	3	4
$V_{\text{hypochlorite}} \text{ (mL)}$	3,0	5,0	8,0	10,0
$V_{\text{eau distillée}} \text{ (mL)}$	17,0	15,0	12,0	10,0

Verser la solution 1 dans un bécher de 50 mL puis ajouter rapidement 10,0 mL de la solution d'érythrosine B et mesurer. Déclencher le chronomètre dès l'ajout de la première goutte d'érythrosine B et mesurer le plus rapidement possible l'absorbance de la solution puis suivre l'évolution de l'absorbance au cours du temps (pendant environ 4 minutes).⁶ La mesure de l'absorbance se fait à longueur d'onde fixée, correspondant au maximum d'absorption de l'érythrosine B (*déterminée dans la partie a*). Faire de même pour les trois autres solutions.

2.2 Questions à résoudre

Questions :

- Pourquoi le titre de l'eau de Javel varie au cours du temps?
- Donner les caractéristiques spectroscopiques d'absorption de l'érythrosine (λ_{max} et ϵ).
- Remonter à l'ordre partiel de l'érythrosine et déterminer la valeur de la constante apparente.
- Déterminer alors l'ordre partiel des ions hypochlorite et la constante cinétique de cette réaction.
- Quel est le nom donné à ce mécanisme?
- Expliquer pourquoi l'absorbance diminue au cours du temps.

Points théoriques

- Conjugaison et niveaux énergétiques
- Cinétique chimique homogène

3 Couleurs : Effets de pH et solvatochromisme

3.1 Introduction et objectifs

Le support de la manipulation est X. BATAILLE et AL. *Physique chimie 1ère S*. Bu agreg. Belin, 2011 p 96. Il en est dit plus sur le site <http://www.exchem.fr/moed.htm>.

Objectifs :

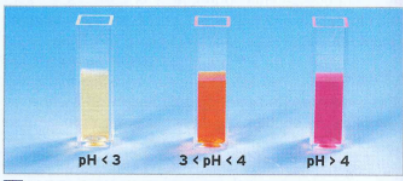
- Montrer et expliquer l'influence du pH sur la couleur.
- Montrer et expliquer l'influence du solvant sur la couleur.

A. Facteurs influant sur la couleur

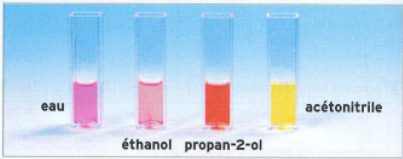
L'hélianthine est un colorant organique synthétisé depuis le XIX^e siècle. Son nom est emprunté à l'hélianthe, fleur jaune dont les pétales évoquent des soleils (du grec *helios*, soleil, et *anthos*, fleur). Le MOED est une espèce chimique organique développée au début du XX^e siècle lors de recherches sur les colorants photographiques. La couleur de ces espèces varie selon le milieu où elles sont dissoutes (doc. 6 et 7).

► Exploiter

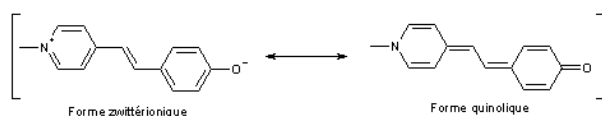
1. De quels paramètres dépendent les couleurs d'une solution d'hélianthine et d'une solution de MOED ?
2. Le pH est une grandeur qui permet d'évaluer si une solution aqueuse est acide ($\text{pH} < 7$), neutre ($\text{pH} = 7$) ou basique ($\text{pH} > 7$). Pourquoi l'hélianthine est-elle désignée comme « indicateur coloré de pH » ?
3. Quelle serait la couleur du MOED dissout dans un mélange de propan-2-ol et d'acétonitrile ?



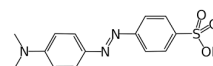
6 Couleur d'une solution d'hélianthine en fonction du pH.



7 Couleur d'une solution de MOED en fonction du solvant.



(a) Le MOED



(b) L'hélianthine

3.2 Questions à résoudre**Questions :**

- Expliquer le fonctionnement d'un indicateur coloré.
- Donner les structures associées aux différentes couleurs des indicateurs colorés.
- Expliquer l'origine du solvatochromisme.

Points théoriques :

- La délocalisation électronique.
- Polarité et stabilité d'une molécule.

4 Observation et caractérisation d'un catalyseur**4.1 Introduction et objectifs**

La manipulation s'appuie sur la référence **JFLM** p 279. Au besoin, elle est également disponible dans le Bordas Galileo 2011 p 277.

Objectifs :

- Mettre en évidence la régénération du catalyseur.
- Acquérir le spectre UV-vis d'une espèce instable.

Remarques :

- Il est possible d'ajouter en sortie une garde avec de l'eau de chaux pour rendre l'expérience visuelle (verrerie pouvant être utilisée : flacons laveur de Durand et col de cygne).
- Il est possible de faire l'étude cinétique de cette réaction en mesurant le volume de CO_2 produit avec une éprouvette en sortie (voir même référence, pages suivantes).
- Il est possible de conserver l'intermédiaire de la réaction grâce à la trempe et d'en acquérir le spectre UV-vis.

19.3 CATALYSE : RÉACTION D'OXYDATION DU TARTRATE PAR L'EAU OXYGÉNÉE

Prép.	Prés.	Compr.
2	2	3

L'eau oxygénée oxyde lentement l'ion tartrate. Cette oxydation peut être catalysée par Co^{2+} . Le choix du cobalt présente un intérêt particulier car au degré d'oxydation initial (II), l'ion est rose ; pendant toute la durée de la réaction, au degré (III), il est vert ; en fin de réaction, Co(II) catalyseur est régénéré et la solution redevient rose. Cette réaction met donc en évidence les principaux attributs d'un catalyseur :

- c'est une substance, ici, on l'ajoute dans la solution,¹⁵
- qui interagit avec les réactifs, elle passe de rose à vert, témoignant sa transformation,
- elle doit être régénérée, elle redevient rose en fin de réaction.

On pourra également montrer le concept de « trempe » par refroidissement soudain.

Matériel et produits : éprouvette de 100 mL, cristalliseur d'1 L au moins, erlen de 250 mL, béccher de 100 mL, gros tube à essais, chauffage (bec Bunsen), pince pouvant saisir l'éprouvette, solution de H_2O_2 2 mol.L⁻¹ (ou à 20 volumes), sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium), chlorure de cobalt (solide), glace (optionnel).

Mode opératoire	Signification
<ul style="list-style-type: none"> • Dans un cristalliseur ou un grand béccher, poser verticalement une éprouvette de 100 mL. Dans un gros tube à essais, dissoudre dans 20 mL d'eau 1 g de sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium) ; porter cette solution à l'ébullition. Retirer du chauffage. • Ajouter 10 mL d'eau oxygénée (environ 2 mol.L⁻¹). Il ne se passe rien. • Verser cette solution encore chaude dans l'éprouvette. Ajouter alors une pointe de spatule de chlorure de cobalt. La solution rosit puis verdit et se met à mousser abondamment (d'où le cristalliseur pour éviter un débordement prévisible). 	<ul style="list-style-type: none"> • Cette réaction peut s'emballer ; il faut prévoir un cristalliseur pour éviter que le débordement ne s'écoule honteusement sur la paillasse. On chauffe l'ensemble pour que la réaction soit ensuite plus spectaculaire. • C'est important de montrer qu'il ne se passe rien ; il ne faut pas en déduire que la réaction est impossible et que le catalyseur va permettre cette réaction. • Le chlorure de cobalt est le catalyseur. Sa couleur est rose, mais il est oxydé et prend la couleur verte. Cela permet de montrer que le catalyseur intervient effectivement dans le mécanisme réactionnel ; il n'est pas simplement juxtaposé aux réactifs.

• Si l'on met trop de catalyseur, la réaction risque d'être un peu nerveuse. Si l'on en met trop peu, la démonstration est peu spectaculaire.

• Quand la formation gazeuse s'arrête, la solution redevient rose.

• La mousse est le CO_2 formé in situ par oxydation des ions tartrate.

• Cela permet de dire que l'on retrouve le catalyseur initialement introduit, caractérisé ici par sa couleur rose.

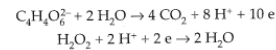
On peut rendre l'expérience encore plus intéressante ainsi :

Mode opératoire	Signification
<ul style="list-style-type: none"> • En s'aidant d'une pince en bois, verser, dans un béccher contenant un peu de glace pilée, un tiers du contenu de l'éprouvette au moment où la solution est verte. • Laisser se dérouler l'expérience dans l'éprouvette pour les deux tiers restants. On note que la solution (chaude) de l'éprouvette redevient rose alors que la solution refroidie reste verte. • On prend la moitié de la solution verte, froide, que l'on réchauffe, par exemple au bec Bunsen. La réaction redémarre et termine rose à son tour. La solution témoin froide est restée verte. 	<ul style="list-style-type: none"> • On effectue ainsi une trempe du système ; la réaction s'arrête pratiquement dans l'état où elle était au moment où l'on a commencé à la refroidir. Ne pas mettre trop de glace pour ne pas trop diluer. • Dans l'éprouvette chaude, la réaction a suivi son cours normal, que l'on peut comparer au système trempé. • Cela montre que le système trempé reste « vivant ». En augmentant la température, la vitesse retrouve presque¹⁶ la valeur qu'elle avait avant la trempe.

L'équation mise en jeu est $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

L'élément chimique Co n'apparaît pas dans le bilan car il constitue le catalyseur.

Les deux demi-équations sont :



4.2 Questions à résoudre

Questions :

- Comprendre les évolutions de couleur dans le ballon.
- Pourquoi l'eau de chaux se trouble ?
- Commenter les spectres des différents espèces.

Points théoriques :

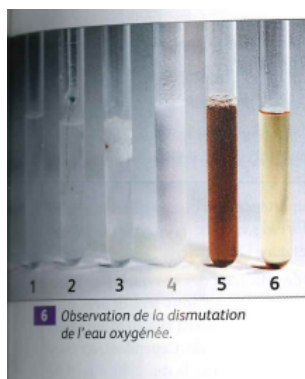
- Catalyse homogène
- Notions de complexation, influence sur les propriétés optiques

5 Observation de la catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée

La manipulation s'appuie sur la référence V. PREVOST et B. RICHOUX. *Physique chimie TS*. 540.73 PREV. Nathan, 2012 p 263. Il s'agit d'une manipulation qualitative.

Objectifs :

- Mettre en évidence la catalyse.
- Montrer différents types de catalyse.
- Montrer une catalyse enzymatique.



6 Observation de la dismutation de l'eau oxygénée.

Expérience

- Préparer cinq tubes à essais remplis à moitié d'eau oxygénée à 10 volumes. Les numérotés. Le tube à essais n° 1 sera le tube témoin.
- Ajouter dans le tube à essais :
 - n° 2, un fil de platine ;
 - n° 3, un morceau de navet écrasé ;
 - n° 4, une pointe de spatule de dioxyde de manganèse solide ;
 - n° 5, quelques millilitres de solution de chlorure de fer III (Fe^{3+} (aq), 3Cl^- (aq)) (de concentration 0,20 mol.L⁻¹).
- Préparer un sixième tube à essais rempli à moitié d'eau et du même volume de solution de chlorure de fer III que le tube à essais n° 5.



6 Compléments

6.1 Réaliser un spectre UV-vis

Pour réaliser un spectre UV-vis il faut procéder en un certain nombre d'étapes :

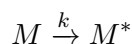
- **Choix de la cuve** : En effet, il existe plusieurs possibilités. Il y a des cuves en plastiques, jetables ou lavables, qui ne sont pas chères mais qui ne permettent pas de travailler dans l'UV car elles absorbent. Il est également possible d'utiliser des cuves en verre. Celles-ci ont les mêmes caractéristiques optiques que les cuves en plastique mais sont résistantes à plus de solvant organiques. Enfin, pour travailler dans le domaine UV ($<400\text{nm}$), il est possible d'utiliser des cuves en quartz, plus chères mais transparentes sur ces longueurs d'onde.
- **Faire le blanc** : Avant d'effectuer votre mesure, il faut "faire un blanc". Il s'agit de préparer une cuve avec tout ce qui pourrait *légèrement* interférer sur le spectre. De manière générale, il s'agit du solvant, d'éventuels solutions tampons de pH. Ce blanc permet également d'éliminer les défauts liés à la cuve. **C'est pourquoi il faut garder la même cuve pour le blanc et la mesure.** Attention lors des manipulations des cuves. Celles-ci présentent généralement deux faces striées et deux faces planes. Le faisceau lumineux doit passer par les faces planes et donc celles-ci doivent rester propres. Il faut alors attraper les cuves par les faces striées.
- **La mesure** : Selon les logiciels et les appareils différents réglages et modes sont possibles. L'utilisateur est invité à lire les notices en question. Dans tous les cas, la mesure doit s'effectuer dans le noir (capot rabattu).
- **L'exploitation** : Il est très important de tirer parti du spectre d'absorption UV-vis enregistré. Il est possible de se tenir à un simple aspect qualitatif. Cependant, les jurys apprécient toujours une bonne exploitation avec des grandeurs (maxima d'absorption, décalages, évolution temporelle, coefficient d'extinction molaire...). Selon les logiciels, l'exploitation peut se faire directement. Une autre option est d'exporter les données pour ensuite utiliser un logiciel de traitement type Excel ou Regressi.

6.2 Démonstration de la loi de Beer-Lambert

NB : Le but de ce paragraphe n'est pas de vous faire apprendre la démonstration par coeur, mais plutôt de vous expliciter les hypothèses qui sous-tendent la loi de Beer-Lambert et de vous faire comprendre son origine.

6.2.1 Cas à une molécule absorbante

On considère un cylindre de longueur l et de surface S . On note x l'axe du cylindre. On le suppose rempli d'une solution **homogène** contenant une seule espèce active optiquement. On note M cette espèce, N le nombre de molécule par unité de volume. On suppose que cette espèce ne participe électroniquement que grâce à **une seule transition électronique**. Cela implique notamment que cette espèce ne forme **pas d'oligomères aux propriétés optiques différentes**. On note la réaction d'excitation :



On suppose que cette réaction suit une **cinétique d'ordre 1** et on appelle k la constante de réaction associée.

Le cylindre est traversé par une lumière de fréquence ν . Son intensité vaut I_0 pour $x=0$ et est ensuite notée I ou $I(x)$. La densité volumique d'énergie du faisceau est notée ρ .

Etude cinétique de la réaction :

La réaction d'excitation est du premier ordre donc on peut écrire¹ :

$$v = -\frac{dN}{dt} = \frac{dN^*}{dt} = kN$$

1. Dans cette démonstration, on raisonne en nombre de molécules et non nombre de mole. Ainsi la vitesse est une vitesse moléculaire et non molaire.

On en déduit :

$$-\frac{dN}{dt} = kN$$

En notant dn le nombre de molécules qui changent d'état sur la fraction dx par unité de temps dt on a :

$$dn = dNSdx$$

Donc :

$$dn = -kNdtSdx$$

Etude énergétique :

Chaque excitation est associée à un photon donc à une énergie $h\nu$. Ainsi $-h\nu dn$ est l'énergie absorbée du faisceau par les dn molécules qui changent d'état sur la longueur dx . Donc :

$$dI = -h\nu dn = h\nu kNdtSdx$$

Par ailleurs, l'énergie traversant une section du cylindre pendant dt vaut $I dt$. C'est aussi l'énergie contenu dans un cylindre de longueur $c dt$, soit $\rho S c dt$. On a donc :

$$I = \rho S c$$

Conclusion :

En éliminant la surface du cylindre grâce à la dernière expression établie dans l'expression de dn , on obtient :

$$\frac{dI}{I} = -\frac{knh\nu dx}{\rho c}$$

On intègre cette expression entre les deux couples de valeurs $(0; I_o)$ et $(l; I_s)$:

$$\ln\left(\frac{I_s}{I_o}\right) = -\frac{kNh\nu l}{\rho c}$$

On rappelle la définition de l'absorbance :

$$A = \log\left(\frac{I_o}{I_s}\right)$$

Donc on a :

$$A = \frac{kh\nu}{\ln(10)\rho c} Nl = \frac{kh\nu \mathcal{N}_a}{\ln(10)\rho c} [M]l = \epsilon[M]l$$

Notons enfin qu'une expression de la constante de vitesse est :

$$k = \frac{8\pi^3}{3h^2} |M_{i,j}|^2 \rho$$

où $|M_{i,j}|$ est le moment de transition associé à la transition électronique $i \rightarrow j$ considérée. En particulier, on constate que ϵ ne dépend pas de l'intensité de la lumière.

6.2.2 Cas à plusieurs molécules absorbantes ou plusieurs transitions

Ces deux cas se traitent de la même manière. Il suffit d'émettre l'hypothèse que les molécules ne se perturbent pas entre elles ou que les transitions n'influent pas les une sur les autres. Il est alors possible d'écrire plusieurs réactions d'excitation telle que celle considérée précédemment. Ces réactions étant indépendantes, les bilans de molécule et d'énergie effectués vont simplement s'additionner. C'est l'origine de l'additivité de la loi de Beer-Lambert.