

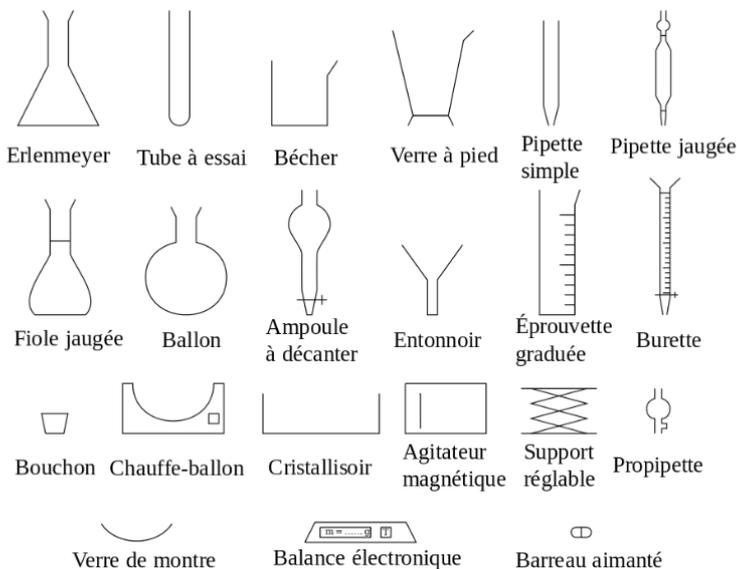
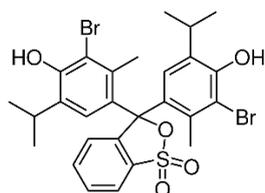
Au programme

5. Transformation de la matière	
Notions et contenus	Capacités exigibles
Mesures de grandeurs physiques en chimie : Volume , masse, pH, absorbance , tension électrique et intensité du courant	Sélectionner et utiliser le matériel adapté à la précision requise. Préparer une solution de concentration en masse ou en quantité de matière donnée avec le matériel approprié. Étalonner une chaîne de mesure si nécessaire. Utiliser un spectrophotomètre UV-visible
Evolution d'un système, siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique	Déterminer une constante thermodynamique d'équilibre.

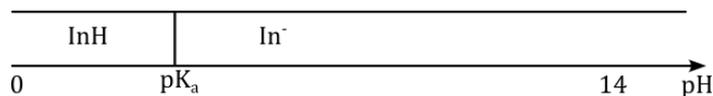
Matériel :

Verreries diverses à reconnaître : bécher, pipette jaugées et graduées, pipette pasteur, propipette, éprouvette, fiole jaugée, bouchon.

Nous nous proposons d'étudier le bleu de bromothymol (ou BBT) qui est un indicateur coloré acido-basique.



Rappel : un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont la forme acide InH et la forme basique In^- ont une couleur différente. Ces 2 formes sont en équilibre en solution aqueuse selon l'équilibre ci-dessous, caractérisé par le $\text{p}K_a$ du couple :



Nous allons dans un premier temps réaliser une étude spectrophotométrique du BBT en traçant les spectres d'absorption UV-visible pour différents pH, de manière à avoir des solutions de couleurs différentes. Cette étude nous permettra de déterminer la valeur du $\text{p}K_a$ du couple acido-basique, et donc d'avoir accès à sa zone de virage. Les spectres permettent également de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale, qui constitue la longueur d'onde optimale pour étudier l'absorbance en fonction de la concentration. Nous allons ainsi vérifier expérimentalement la loi de Beer-Lambert et retrouver la concentration d'un composé inconnu.

I) SPECTRES D'ABSORPTION UV-VISIBLE EN FONCTION DU PH

A) Préparation des cuves chromatographiques

La solution hydroalcoolique d'indicateur coloré fournie est à la concentration $c = 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Vous allez préparer l'une des solutions S₁ à S₄ ci-dessous (ou éventuellement deux d'entre elles) ; **se répartir ces solutions** avec les groupes voisins afin de disposer également des 3 autres !

Solutions à préparer :

S₁ : 10 mL de solution de BBT et 40 mL de solution d'acide chlorhydrique décimolaire (concentration de 0,1 mol/L)

S₂ : 10 mL de solution de BBT et 40 mL de solution de soude décimolaire (solution d'hydroxyde de sodium NaOH à la concentration de 0,1 mol/L)

S₃ : 10 mL de solution de BBT et 40 mL de solution tampon à pH = 6,8

S₄ : 10 mL de solution de BBT et 40 mL de solution tampon à pH = 7,2

1 - Calculer la concentration c_0 totale en indicateur coloré de ces différentes solutions

Rappel : Une solution tampon est une solution dont le pH varie très peu, que ce soit par dilution ou par ajout d'acide ou de base. Elle est préparée de manière à obtenir un mélange quasi équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée, en choisissant un couple dont le pK_a est proche du pH recherché pour la solution tampon.

■ Manipulation 1 : préparation des solutions

-  Prélever 10 mL de BBT à l'aide d'une pipette
-  Les verser dans une fiole jaugée de 50 mL,
-  Compléter à 50 mL avec la solution adéquate (attention ! afin d'être précis, lorsqu'on s'approche du trait de jauge, il faut terminer de compléter à 50 mL au goutte-à-goutte en utilisant une pipette).

B) Tracé des spectres d'absorption UV-visible

1) Etude théorique

- 2- Définir l'absorbance A d'une solution.
- 3- Rappeler la loi de Beer-Lambert dans le cas où il existe une seule espèce absorbante, puis dans le cas de plusieurs espèces absorbantes. Nommer et préciser l'unité usuelle des différents termes présents dans cette relation. De quoi dépendent les coefficients d'extinction molaire ?

Pour une longueur d'onde λ donnée, on notera $\varepsilon_a(\lambda)$ et $\varepsilon_b(\lambda)$ les coefficients d'extinction molaire des formes acide et basique de l'indicateur coloré, $A_a(\lambda)$ l'absorbance de la solution acide et $A_b(\lambda)$ celle de la solution basique.

- 4- Donner les expressions de $A_a(\lambda)$ et $A_b(\lambda)$ en fonction notamment de $\varepsilon_a(\lambda)$ et $\varepsilon_b(\lambda)$.
- 5- Exprimer pour une longueur d'onde λ quelconque l'absorbance A d'une solution quelconque de BBT en fonction de c_0 et du taux de dissociation α de HIn dans la solution considérée. Que se passe-t-il s'il existe une longueur d'onde λ_I telle que les coefficients d'extinction de la forme acide et de la forme basique soient égaux ? Un tel point est appelé **point isobestique I**.

On note A_a et A_b les absorbances des formes acide et basique et A celle de l'une des solutions tampon (dans laquelle les concentrations en forme acide et basique sont $[HIn]$ et $[In^-]$).

6- Montrer que $A = A_a + \ell(\varepsilon_b - \varepsilon_a)[In^-] = A_b + \ell(\varepsilon_a - \varepsilon_b)[HIn]$.

7- En déduire que $pH = pK_a + \log\left(\frac{A - A_a}{A_b - A}\right)$.

2) Manipulation

■ Manipulation 2 : Tracé des spectres d'absorption

-  Préparer avec les groupes voisins 5 cuves de spectrophotométrie, l'une contenant de l'eau distillée (cuve correspondant au « blanc ») et les autres les 4 solutions préparées (ATTENTION à ne pas trop remplir les cuves pour ne pas inonder le spectrophotomètre !).
-  Suivre le **mode d'emploi du spectrophotomètre** afin de tracer les spectres correspondant aux 4 solutions.
-  Les 4 spectres étant réalisés, repérer les maxima d'absorption ainsi que le point isobestique I (aux incertitudes expérimentales près, point d'intersection commun aux 4 courbes) ; relever à l'aide du réticule du logiciel les longueurs d'onde associées.

→ Attention ! ne pas oublier de « faire le blanc » ! il s'agit d'un étalonnage du spectrophotomètre consistant à définir une absorbance nulle pour l'ensemble des longueurs d'onde du spectre du blanc (ici, l'eau distillée) : cela revient à considérer nulle l'absorbance du solvant.

→ Attention au sens de la cuve ! ne pas tenir les cuves par les parois destinées à être traversées par la lumière, mais uniquement par les parois striées.

 Interpréter la couleur des solutions obtenues.

 Déterminer les valeurs des coefficients d'extinction pour les maxima d'absorption des solutions S_1 et S_2 .

 Proposer une exploitation des spectres permettant de déterminer la valeur du pK_a de l'indicateur coloré.

 Tracer la courbe du pK_a en fonction de longueur d'onde du faisceau. Comment interpréter qu'à certaines longueurs d'onde, on trouve des valeurs de pK_a assez éloignées de la valeur tabulée, qui est de 7,1 à 25 °C ?

II) VERIFICATION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT

A) Préparation des cuves chromatographiques

La solution hydroalcoolique d'indicateur coloré fournie est à 10^{-4} mol.L⁻¹.

■ Manipulation 4 : préparation des solutions

-  **Préparer** en utilisant des fioles jaugées de 50 mL **une ou deux des solutions suivantes** (S_2 est normalement déjà prête !) ; **vérifier avec les groupes voisins** la répartition afin que les 5 solutions soient réalisées, et une seule fois chacune !

S_2 : 10 mL de solution de BBT et 40 mL de solution de soude décimolaire

S₅ : 7 mL de solution de BBT et 43 mL de solution de soude décimolaire

S₆ : 5 mL de solution de BBT et 45 mL de solution de soude décimolaire

S₇ : 3 mL de solution de BBT et 47 mL de solution de soude décimolaire

S₈ : 2 mL de solution de BBT et 48 mL de solution de soude décimolaire

B) Manipulation et exploitation

■ Manipulation 5 : Mesures d'absorbance

✎ Mesurer l'absorbance A à $\lambda = 620$ nm des 5 solutions ci-dessus après avoir réalisé le blanc.

✎ Mesurer l'absorbance de la *solution mystère*

8 - Pourquoi a-t-on choisi cette longueur d'onde pour cette étude ?

9 - Déterminer la concentration c en BBT de chacune des 5 solutions.

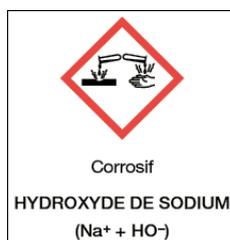
✎ Tracer le graphe $A = f(c)$. Vérifier que la loi de Beer-Lambert est bien respectée, et déterminer le coefficient d'extinction molaire à $\lambda = 620$ nm du BBT sous sa forme basique

✎ En déduire la concentration c en BBT de la solution mystère.



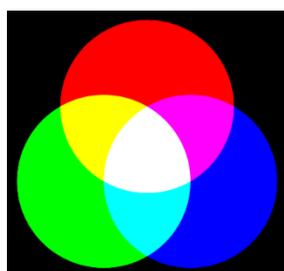
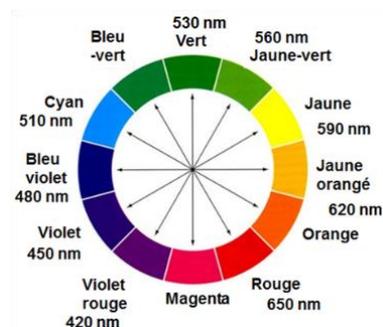
Données et annexes

→ Pictogramme de solutions utilisées :



→ Spectre de la lumière blanche et complémentarité des couleurs

→ Synthèses additive (à gauche) et soustractive (à droite)



■ A savoir

1. Connaître la plage de longueurs d'onde correspondant au domaine visible, au début des UV, au début des IR.
2. Enoncer la loi de **Beer-Lambert**, en précisant les unités et les différentes grandeurs intervenant. Qu'est-ce que l'absorbance ? la densité optique ? la transmittance ?
3. Connaître le **mode d'utilisation d'un spectrophotomètre** : qu'est-ce qu'un **blanc** ? comment choisit-on sa composition ? Ce « blanc » est-il à effectuer pour chaque longueur d'onde choisie ? Savoir tracer le **spectre d'absorption** d'une substance pour choisir la longueur d'onde adaptée à l'étude.
4. Savoir tracer une **droite d'étalonnage** et en connaître l'utilité.
5. Connaître les ordres de grandeur des longueurs d'onde correspondant aux principales couleurs : **violet, bleu, vert, jaune, orange, rouge.**
6. Savoir déterminer quelle est la couleur d'une solution absorbant telle gamme de longueur d'onde, et inversement. Par exemple : quelle est la couleur d'une solution ayant un pic d'absorption à 405 nm ? et quelle est la gamme de longueurs d'onde absorbées par une solution de couleur orange ?

Liste du matériel (MPI : 10 pailles + MPI* : 3 pailles)

solutions

1 L de solution de BBT à $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

1 L de solution de soude décimolaire

500 mL de solution d'HCl décimolaire

500 mL de solution tampon à pH = 6,8

500 mL de solution tampon à pH = 7,2

100 mL d'une solution mystère (ne pas indiquer la concentration sur la fiole) :

$S_{\text{mystère}}$: 8 mL de solution de BBT à $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et 92 mL de solution de soude décimolaire

Verrerie

fioles jaugées de 50 mL : 3 pour les MPI, 5 pour les MPI*

4 béchers de 50 mL

2 béchers de 20 ou 25 mL ?

Spectrophotomètre, cuves, pipettes pasteur, notice des spectro