

SPECTROPHOTOMÉTRIE UV-VISIBLE

Principe : Soit un faisceau lumineux d'intensité I_0 , traversant une cuve d'épaisseur l , contenant une solution d'une substance de concentration c qui absorbe la lumière. L'intensité du faisceau émergent suit la loi de Beer-Lambert : $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$ avec $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$ coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante. On définit aussi : $T = 100 I/I_0$ Transmittance ou transmission

$$D = A = \log(I_0/I) = \varepsilon l c \quad \text{Densité optique ou absorbance}$$

D est une grandeur additive. Si la solution contient plusieurs substances absorbantes : $D = \sum \varepsilon_i l c_i$.

I. Dosage des ions Ni^{2+} par spectrophotométrie

1) But

On veut doser les ions Ni^{2+} d'une solution inconnue. On tracera pour cela la droite étalon de Beer-Lambert $A = f(c)$ en mesurant l'absorbance à λ fixée pour diverses solutions connues de Ni^{2+} .

2) Tracé du spectre $A = f(\lambda)$ et tracé de la courbe d'étalonnage

À partir de la solution de sulfate de nickel à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, préparer 100 mL d'une solution de concentration $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, puis 50 mL à $0,080$, $0,060$ et $0,040 \text{ mol.L}^{-1}$. Tracer le spectre $A = f(\lambda)$ pour la solution à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$, la référence étant l'eau. Voir l'annexe (fin d'énoncé au verso) pour le mode d'emploi d'acquisition sur ordinateur. **Conserver les points expérimentaux pour le II.**

Choisir une longueur d'onde astucieuse, mesurer D pour les 4 solutions préparées et tracer $D = f(c)$.

3) Exploitation

Justifier le choix de la longueur d'onde. Donner l'équation de la droite étalon $A = f(c)$ obtenue et commenter. En déduire le coefficient d'absorption molaire des ions Ni^{2+} à la longueur d'onde choisie. Déterminer la concentration en Ni^{2+} de la solution inconnue (fournie par un autre binôme par ex.).

4) Incertitudes expérimentales et validation des résultats expérimentaux

On pourra utiliser au choix un modèle affine pour la droite étalon (obtenue par régression linéaire), ou imposer un modèle linéaire en estimant la pente moyenne par l'étude du rapport $A/[\text{Ni}^{2+}]$.

a) On considérera que la mesure de l'absorbance suit une loi uniforme de demi-étendue égale à 0,005. Superposer graphiquement la droite de Beer-Lambert du modèle et les points expérimentaux en y ajoutant les barres d'incertitudes. Commenter et conclure. *On rappelle que le tracé des barres d'incertitudes peut être obtenu sous Python à l'aide de la commande suivante :*

```
plt.errorbar(X, Y, xerr = uX, yerr = uY, color = 'r', fmt = 'none', capsize = 5)
```

b) Calculer les résidus normalisés $z_i = (y_i - y_{i, \text{modèle}}) / u(y_i)$ associés à chaque valeur expérimentale y_i , en supposant que l'incertitude sur la concentration est négligeable. *On pourra réaliser ce calcul sous Python et faire une représentation graphique.* Commenter et conclure.

c) Évaluer l'incertitude sur la pente (et l'ordonnée à l'origine) de la droite étalon, à l'aide d'une simulation Monte-Carlo (cf. ci-dessous). En déduire l'incertitude sur $[\text{Ni}^{2+}]$ de la solution inconnue.

```
import numpy.random as rd
```

```
N=10**4 # nombre de tirage aléatoire (pour simulation de type Monte-Carlo)
```

```
La, Lb = [], [] # initialisations de la liste La des pentes et de la liste Lb des ordonnées à l'origine
```

```
for i in range(N):
```

```
    Y_alea = np.array(Y_exp) + rd.normal(0, np.array(uY_exp)) # tirage aléatoire d'un tableau de Y
```

```
    X_alea = np.array(X_exp) + rd.normal(0, np.array(uX_exp)) # tirage aléatoire d'un tableau de X
```

```
    Reg = np.polyfit(X_alea, Y_alea, 1) # régression linéaire sur les valeurs tirées aléatoirement
```

```
    La.append(Reg[0]) # ajout de la pente à la liste des pentes
```

```
    Lb.append(Reg[1]) # ajout de l'ordonnée à l'origine à la liste des ordonnées à l'origine
```

```
ua, ub = np.std(La), np.std(Lb) # écart-type associé à la pente (ua) et à l'ordonnée à l'origine (ub)
```

II. Étude des complexes de l'ion Ni^{2+} avec l'éthylènediamine

1) Généralités

L'éthylènediamine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ est un ligand bidentate, noté *en* ou EDA, qui donne avec Ni^{2+} trois complexes : $\text{Ni}(\text{en})^{2+}$: $\text{pK}_1 = 7,4$; $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}$: $\text{pK}_2 = 6,2$; $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$: $\text{pK}_3 = 4,3$.

(les K_i représentent les constantes de dissociation successives)

2) Manipulation

Vous disposez de solutions à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate de nickel et de *en* (EDA). Préparez 3 erlenmeyers. Mettez dans chacun précisément 1,0 mL de sulfate de nickel à l'aide d'une pipette graduée puis respectivement 1, 2 et 3 mL de *en* (EDA) à l'aide de la burette et enfin respectivement 8, 7 et 6 mL d'eau à l'aide de la pipette graduée. Agitez.

Remplir alors 5 cuves numérotées respectivement 0, 1, 2, 3, 4, la cuve 0 contenant la solution de sulfate de nickel à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ préparée au I. et la dernière contenant de l'eau. Notez la couleur des cuves 0, 1, 2 et 3. Superposer sur ordinateur les spectres $D = f(\lambda)$ des 4 cuves 0 à 3.

3) Exploitation

Déterminez la longueur d'onde du maximum d'absorption de chaque solution étudiée. Pour chacune des cuves, interpréter la couleur à l'aide du spectre et la relier à l'espèce chimique prépondérante.

4) Questions

- Qu'est-ce qu'un ligand ? Donner quelques exemples.
- L'éthylènediamine est un ligand bidentate. Pourquoi ? Donner un exemple de ligand hexadentate.
- Les complexes des éléments de transition sont souvent octaédriques en solution aqueuse ; des molécules d'eau peuvent en effet compléter la structure octaédrique. Représenter les différents stéréoisomères du complexe $\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}(\text{aq})$ (qui correspond donc à $\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$).

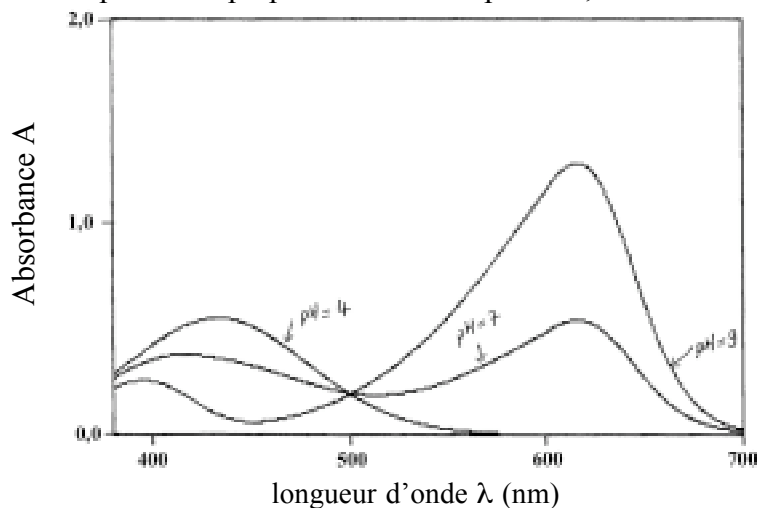
III. Étude d'un indicateur coloré acido-basique (spectromètre Hitachi)

1) Principe

On veut déterminer le pK_A du bleu de bromothymol (BBT), indicateur coloré acido-basique. Pour cela, on tracera les spectres d'absorption d'une solution de BBT de **concentration totale c_0 identique** dans différents tampons de pH égal à 4, 7 et 9. On précise que $\text{pK}_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, où AH et A^- représentent les formes acide et basique du BBT, est compris entre 6 et 7,5.

2) Résultats expérimentaux

Spectres superposés du BBT à pH = 4 ; 7 et 9 :



Quelques coordonnées de points expérimentaux

Spectre pH=4		Spectre pH=7		Spectre pH=9	
λ (nm)	ABS	λ (nm)	ABS	λ (nm)	ABS
660	0,000	660	0,169	660	0,393
620	0,000	620	0,544	620	1,295
600	0,000	600	0,491	600	1,173
580	0,003	580	0,387	580	0,914
540	0,042	540	0,224	540	0,465
500	0,194	500	0,198	500	0,191
460	0,470	460	0,303	460	0,065
440	0,553	440	0,352	440	0,070
420	0,534	420	0,381	420	0,164
380	0,292	380	0,270	380	0,222

3) Exploitation

a) Les 3 courbes présentent un point d'intersection appelé point isobestique, qui montre que la forme acide du BBT n'est en équilibre qu'avec sa forme basique conjuguée. Quelle est la relation entre les coefficients d'absorption molaire des deux espèces acido-basiques en ce point ? Montrer alors que la courbe $D = D(\lambda)$ passe par ce point pour tout pH.

b) Interpréter les couleurs des formes acide et basique du BBT à l'aide des spectres.

c) Déterminer le pK_A du BBT et expliquer clairement votre démarche.

On pourra par exemple démontrer et utiliser la formule ci-contre, où D_4 , D_9 et D désignent les absorbances mesurées à $pH = 4$; 9 et au pH étudié, pour une même longueur d'onde (*judicieusement choisie*).

$$pK_A - pH = \log \frac{|D - D_9|}{|D_4 - D|}$$

Annexe UV-Visible : Acquisition des mesures du spectrophotomètre PrimLight sur ordinateur portable avec le logiciel L'atelier scientifique

1- Le spectrophotomètre étant éteint, relier le spectrophotomètre et l'ordinateur (à l'aide du câble fourni : connecteur 25 broches sur le port série du spectro relié à la RS 232 connecteur 9 broches au dos du PC portable).

2- Sur l'ordinateur, lancer le logiciel **L'atelier scientifique**. Choisir « Prim'Light ». Cliquer sur OK.

3- Le spectrophotomètre devrait s'allumer automatiquement.



Trois méthodes de travail sont disponibles :

- Réalisation de Spectre
- Acquisition manuelle (droite d'étalonnage)
- Cinétique

Pour chaque méthode, commencer par faire le blanc avant toute mesure.

Blanc

Insérer une cuve remplie de solvant dans le porte cuve.
Fermer le capot.

Mesure

Réalisation de spectre d'absorbance

1- Insérer une cuve remplie de solvant (eau distillée) dans le porte-cuve et faire le blanc en cliquant sur « Mesure »

2- Définir le nom de la courbe (Nom de la solution), choisir la couleur de la courbe.

3- Insérer la cuve contenant la solution dont on souhaite réaliser le spectre puis lancer la mesure.

Sur le graphe on voit apparaître les courbes de la transmittance et de l'absorbance, on peut décocher la case transmittance.

Sur le bandeau en haut, on peut mettre le graphe à l'échelle auto.

Pour la recherche des « maxima » des pics, on utilise le pointeur en faisant un clic droit sur la souris au niveau du graphe.

On peut quitter le pointeur en faisant un clic droit en sélectionnant « Normal ».



Acquisition manuelle

1- Choisir la longueur d'onde

2- Indiquer le nom et l'unité de la grandeur mesurée en abscisse

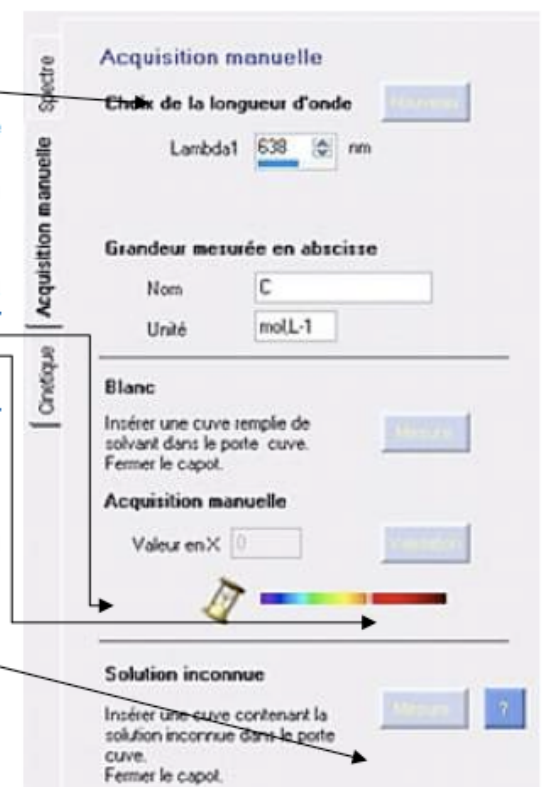
3- Insérer une cuve remplie de solvant (eau distillée) dans le porte-cuve et faire le blanc en cliquant sur « Mesure »

4- Insérer la cuve contenant la première solution étalon, saisir la valeur de sa concentration (« Valeur en X ») puis cliquer sur « Validation » pour effectuer la mesure.

5- Changer de solution étalon et procéder comme en 3- pour réaliser les mesures d'absorbances des solutions étalon.

6- Insérer la cuve contenant la solution de concentration inconnue, et cliquer sur « mesure ».

7- Exploiter les données.



8. *Remarque* : pour la droite étalon de Beer-Lambert, ne pas oublier d'imposer le passage par l'origine ($A = 0$ si $c = 0$).

9. Éventuellement (demander s'il faut le faire) : arrêter l'ordinateur, puis éteindre le spectrophotomètre, débrancher (le spectrophotomètre ne s'éteint pas par le bouton on/off).