

---

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

---

## Table des matières

Avant-Propos .....	3
1 Dosage d'une substance chimique colorée en solution, étude du Dakin® .....	4
2 Etude cinétique par UV-visible- oxydation d'un chromophore : l'érythrosine B .....	6
3 Couleurs : Effets de pH et solvatochromisme .....	8
4 Observation et caractérisation d'un catalyseur .....	10
5 Observation de la catalyse de la décomposition de l'eau oxygénée .....	12
6 Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose .....	13
7 Compléments .....	14

## Avant-Propos

L'objectif principal 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. Cette dernière permet de relier l'absorbance à la concentration des espèces présentes en solution selon l'équation :

$$A(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i^\lambda c_i l$$

avec :

$i$  l'indice sur toutes les espèces chimiques en solution. En pratique, la plupart (dont le solvant) n'absorberont pas et donc leur  $\varepsilon$  correspondant sera nul.

$\varepsilon_i$  le coefficient d'extinction molaire en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Il dépend de l'espèce considérée 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  $\text{mol.L}^{-1}$ .

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.
- Influence de ces propriétés physicochimique à la structure de la molécule (formule chimique, état de protonation) et à son environnement de solvation
- Dosage d'un colorant dans une solution par droite d'étalonnage.
- Utilisateur comme indicateur coloré dans protocoles de titration.
- Cinétique : détermination d'un ordre partiel de réaction impliquant un changement de spectre UV-visible

# 1 Dosage d'une substance chimique colorée en solution, étude du Dakin®

## 1.1 Introduction et objectifs

La manipulation est extraite du D.Cachau-Herreillat. Des expériences de la famille Réd-Ox. 2<sup>nd</sup> Ed. De Boek. 2011, pp 395-399. L'expérience y est très bien expliquée

Elle présente plusieurs intérêts : d'une part, par son application sur un produit du quotidien, trouvable dans n'importe quelle pharmacie, d'un principe de titrage d'un composant d'un mélange par réalisation de droites étalons

D'autre part, par la nature un peu particulière des transitions électroniques à l'origine de l'absorption, très différentes des colorants organiques et composés de coordination étudiés ci-après.

Enfin, car elle permet d'aborder les notions des gammes de concentrations de solutés et d'absorbance mesurables par spectroscopie UV-visible.

**Capacités expérimentales mobilisées : Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage par spectrophotométrie, réaliser une gamme étalon par dilution, Mettre en œuvre un protocole expérimental pour identifier et doser par étalonnage un colorant**

## 1.2 Quelques mots sur le Dakin



La liqueur de Dakin (aussi appelée eau de Dakin) est une solution possédant des propriétés antiseptiques découverte lors de la première guerre mondiale par le chimiste britannique Henry Dakin et le chirurgien français Alexis Carrel, dans le cadre de ses travaux sur le traitement et l'asepsie des plaies de guerre.

Elle est de fait toujours utilisée pour le lavage et la désinfection des plaies ouvertes de la peau et des muqueuses, et présente sur d'autres désinfectants (Bétadine par exemple) l'avantage de ne pas laisser de sensation d'irritation.

La couleur de la solution est rose, cependant, à la différence de l'éosine, elle ne laisse pas de coloration après application sur la peau.

L'eau de Dakin est composée à base d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}$ ), en solution aqueuse, à 0,5 % de chlore actif (il s'agit donc tout simplement d'eau de Javel diluée) qui procure donc à cette solution l'essentiel de ses propriétés antiseptiques.

Le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) sert à stabiliser la solution ; il faut cependant la conserver à l'abri de la lumière pour ralentir sa décomposition, cette dernière étant rapide : l'eau de Dakin n'est plus active environ 7 jours après ouverture du flacon.

L'étiquette d'un flacon d'eau de Dakin acheté dans le commerce indique que la masse de permanganate de potassium ajouté est de l'ordre de 0,01 g/L.

On se propose de vérifier la concentration de l'eau de Dakin en procédant à un dosage colorimétrique par étalonnage (Un dosage par étalonnage consistant à déterminer la concentration d'une espèce chimique en comparant une grandeur physique caractéristique de la solution, ici l'absorbance, à la même grandeur physique mesurée pour des solutions étalon ; la détermination de la concentration se fait alors par la lecture

sur le graphe de la courbe d'étalonnage.

Une sélection de manipulations...

395

# Titrage des ions $\text{MnO}_4^-$ contenus dans une solution de Dakin®, (spectrophotométrie)

3 F.11

Durée : Préparation 30 min  
Manipulation 10 min

Bibliographie :

[5][76]

## Prérequis

Savoir :  
- utiliser un spectrophotomètre ;  
- faire une dilution.

## Objectifs

Doser un produit utilisé dans la vie courante.


## Thème d'enseignement

- Dosages  
- Manganimétrie  
- Contrôle qualité

## Matériel

3 A + :  
Fiole jaugée <sup>1</sup> de 10 mL, 1  
erlen gradué de 250 mL, avec bouchon 1  
ou film étirable ( $\text{KMnO}_4$ ) 5  
bêcher de 50 mL (N° dilution)  
Spectrophotomètre + cuve

## Réactifs

Dakin® ou permanganate officinal <sup>2</sup> en sachet  
ou en comprimés dosés à 0,25 g de  $\text{KMnO}_4$   
 $\text{KMnO}_4$ , permanganate de potassium, solution à  
 $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (0,521 g/L), 

## Principe

La solution de Dakin® contient  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  soit  $6,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'ions permanganate : cette concentration est trop faible pour que l'on puisse envisager un titrage volumétrique. On effectue donc le titrage par spectrophotométrie.

## Mode opératoire

### a) Préparation d'une solution à $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de permanganate de potassium

Préparer une solution mère à  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de permanganate de potassium et la doser à l'aide d'une solution de sel de MOHR (voir fiche 3 B.2, p. 121) <sup>3</sup>.

### b) Préparation de la gamme de solutions de concentration connue

Préparer, par dilution de la solution mère, diverses solutions de  $\text{KMnO}_4$  de concentrations encadrant la concentration supposée de la solution de Dakin® (voir compléments pratiques).

### c) Enregistrement du spectre d'absorption <sup>4</sup>

Mesurer l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, (400 - 650 nm) en n'oubliant pas de régler l'absorbance à 0% à chaque changement de longueur d'onde ; utiliser pour cela une cuve contenant de l'eau distillée. Il est possible d'enregistrer le spectre en pilotant le spectrophotomètre relié au port série d'un ordinateur à l'aide du logiciel « Synchronie ® » (voir compléments pratiques p. 396).

### 1.3 Questions à résoudre

#### Points théoriques

- 1/ quelles sont les conditions à remplir pour pouvoir réaliser un dosage par étalonnage d'une solution colorée.
- 2/ Pourquoi est-il généralement préférable de travailler pour une mesure spectroscopique avec des solutions de concentration molaire inférieure à  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ?
- 3/ Après avoir cherché la structure chimique et le diagramme orbitalaire de  $\text{KMnO}_4$ , expliquer l'origine des transitions responsables de l'absorption modérément intense dans le visible des solutions contenant  $\text{KMnO}_4$ .

#### Résultats expérimentaux

- 1/ Avec l'échelle de teinte, estimer le coefficient d'absorption molaire du permanganate de potassium
- 2/ En déduire la concentration de la solution de Dakin en ions permanganate, et exprimer l'écart par rapport à la composition attendue
- 3/ Identifier les sources d'incertitude (type B), et donner une valeur pour cette dernière.

## 2 Etude cinétique par UV-visible- oxydation d'un chromophore : l'érythrosine B

### 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 agreg. De Boeck, 2012 p131.

#### Objectifs :

Déterminer la constante de vitesse d'une réaction.

Déterminer les différents ordres partiels d'une réaction, par des variations de conditions initiales

**Capacités expérimentales mobilisées :** *Réaliser le suivi cinétique d'une transformation chimique et l'exploiter pour déterminer l'ordre de réaction, Déterminer l'influence d'une concentration sur la vitesse d'une réaction chimique, Établir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique, évaluer une incertitude type.*

#### Remarques :

Cette manipulation est assez longue, mais peut-être facilement intégrée à vos leçons.

Son intérêt réside tout autant dans l'utilisation particulière qu'elle fait du spectromètre d'absorption UV-vis, utilisé ici en mode cinétique, tout à fait pertinente dans un montage type « spectroscopies », que dans les notions cinétiques abordées.

On utilisera préférentiellement de l'eau de Javel concentrée (9,6% en chlore actif)

**La référence est très complète, ne pas hésiter à la lire attentivement.**

### 2.2 Quelques mots sur l'érythrosine



Ce colorant, aussi rencontré sous la dénomination Red n°3 est un chromophore et fluorophore utilisé pour des applications diverses allant de l'imagerie biologique à la photocatalyse. On le rencontre fréquemment dans l'industrie agroalimentaire sous le nom de colorant E127, malgré une interdiction partielle au début des années 1970 pour suspicion de génotoxicité. Des études complémentaires ont montré que le mécanisme d'action responsables de cette toxicité était principalement dû à son interaction avec la lumière du soleil, il est donc désormais uniquement interdit dans des applications cosmétiques.

**Mode opératoire****a) Préparation de la solution d'érythrosine B**

Introduire 15,0 mg (17  $\mu\text{mol}$ ) 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.<sup>2</sup> 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<sup>3,4</sup>**

Prélever 2,0 mL de la solution d'hypochlorite de sodium commerciale  $\text{NaClO}$  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 masse<sup>5</sup> 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).<sup>6</sup> 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.

**2.3 Questions à résoudre**

- 1/ Pourquoi le titre de l'eau de Javel varie-t-il au cours du temps?
- 2/ Donner les caractéristiques spectroscopiques d'absorption de l'érythrosine ( $\lambda_{\text{max}}$  et  $\epsilon$ )
- 3/ Expliquer pourquoi l'absorbance varie au cours du dosage
- 4/ Remonter à l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'érythrosine et déterminer la valeur de la constante apparente.
- 5/ A partir de ces données, déterminer alors l'ordre partiel des ions hypochlorite et la constante cinétique de cette réaction.
- 6/ Quel est le nom général donné à ce type de processus d'oxydation d'un chromophore



### 3 Couleurs : Effets de pH et solvatochromisme

#### 3.1 Introduction et objectifs



Le support de la manipulation est X. Bataille et al. Physique chimie 1ereS. Bu agreg. Belin, 2011 p 96.

Ici encore, plusieurs points pédagogiques méritent d'être mis en avant :

D'un point de vue théorique, le montage permet d'expliquer le fonctionnement général des indicateurs colorés, à savoir la perturbation des phénomènes de transferts de charge intramoléculaire par un équilibre chimique de protonation/déprotonation, à l'origine d'un changement de couleur. Le changement observé ici est assez difficile à rationaliser par un discours classique sur le transfert de charge, reste qu'il permet d'engager une discussion intéressante

Il permet par ailleurs de mettre en lumière qu'au-delà de la structure moléculaire d'un colorant, son interaction avec le solvant considéré comme un milieu diélectrique, est un paramètre clé permettant d'appréhender les variations des couleurs par des effets de solvation (solvatochromisme).

Enfin... il permet de s'interroger sur l'exactitude des sources et supports pédagogiques publiés !! Vous constaterez en effet que, si la manipulation est juste d'un point de vue conceptuelle, les annotations des photographies illustratives sont manifestement fausses ! A vous de rétablir les évolutions réelles observées dans les différentes conditions opératoires

#### **Objectifs :**

Mettre en évidence et expliquer l'influence du pH sur la couleur.

-Réaliser pour cela des solutions d'héliantine dans des solutions aqueuses tamponnées de pH 2, 3.5, 7

Mettre en évidence et expliquer l'influence du solvant sur la couleur.

-En réalisant des spectres de solutions  $10^{-4}$  M de MOED dans méthanol, eau, acetonitrile, dichloromethane

***Capacité expérimentale mobilisée : préparer une solution tampon par mélange de solutions d'un acide et de sa base conjuguée,***

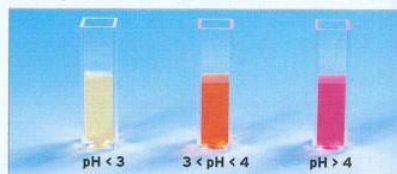


### A. Facteurs influant sur la couleur

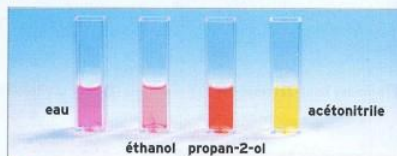
L'hélianthine est un colorant organique synthétisé depuis le  $\text{XIX}^{\text{e}}$  siècle. Son nom est emprunté à l'hélianthe, fleur jaune dont les pétales évoquent des soleils (du grec *helios*, soleil, et *anthos*, fleur). Le MOED est une espèce chimique organique développée au début du  $\text{XX}^{\text{e}}$  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

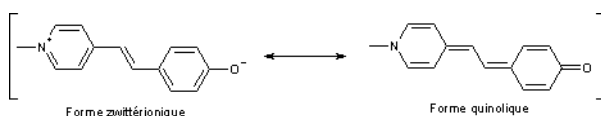
1. De quels paramètres dépendent les couleurs d'une solution d'hélianthine et d'une solution de MOED ?
2. Le pH est une grandeur qui permet d'évaluer si une solution aqueuse est acide ( $\text{pH} < 7$ ), neutre ( $\text{pH} = 7$ ) ou basique ( $\text{pH} > 7$ ). Pourquoi l'hélianthine est-elle désignée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



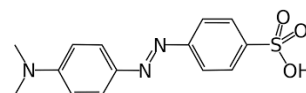
6 Couleur d'une solution d'hélianthine en fonction du pH.



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



(a) Le MOED



(b) L'hélianthine

## 3.2 Questions à résoudre

### Hélianthine

1/ Donner les structures associées aux différents états de protonation de l'indicateur coloré.

(données fiche azobenzene, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Azobenz%C3%A8ne> ; acide benzenesulfonique [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_benz%C3%A8nesulfonique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_benz%C3%A8nesulfonique) ; aniline <https://fr.wikipedia.org/wiki/Aniline>)

2/ Discuter les changements de couleurs observés en fonction de ces états de protonation (NB : il est ici difficile de proposer une explication complètement satisfaisante)

3/ A partir de son spectre d'absorption en milieu acide, justifier la couleur observée pour la solution

### MOED

4/ En considérant les formes limite proposées ci-dessus pour MOED, et en considérant que la transition électronique responsable de l'absorption peut être approximée par un passage de la forme zwitterionique à la forme quinolique, justifier le solvatochromisme obtenu

5/ Commenter l'évolution des coefficients d'extinction molaire des différentes solutions. Comment qualifie-t-on ce phénomène ?

## 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.

Elle met en jeu un catalyseur au cobalt, dont le degré d'oxydation, et donc la structure électronique évolue au cours de la réaction : initialement  $\text{Co(II)}$ , il devient  $\text{Co(III)}$  dans le complexe de tartrate siège de la réaction redox, au cours de laquelle il redevient  $\text{Co(II)}$ . Le cobalt joue donc à la fois le rôle de médiateur redox pour la réaction, et d'indicateur de fin de réaction (le retour à la couleur rose indiquant que  $\text{Co(III)}$  n'est plus disponible pour ré-intégrer le cycle catalytique

#### Objectifs :

Mettre en évidence la régénération du catalyseur en fin de réaction.

Acquérir le spectre UV-vis d'une espèce instable

Relier structure électronique et/ou géométrie d'un complexe à sa couleur

**Capacités expérimentales mobilisées :** *Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur, Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme, Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction.*

#### 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  $\text{CO}_2$  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. Ceci permet de comparer à la fois les longueurs d'onde et intensités des bandes d'absorption des complexes de  $\text{Co(II)}$  présents à l'origine/fin de réaction et du complexe de  $\text{Co(III)}$  ainsi caractérisé, afin de permettre une discussion sur la nature des changements spectraux observés (degré d'oxydation du métal, géométrie du complexe etc).

### 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  $\text{Co}^{2+}$ . 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,  $\text{Co(II)}$  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,<sup>15</sup>
- 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, bécher de 100 mL, gros tube à essais, chauffage (bec Bunsen), pince pouvant saisir l'éprouvette, solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  2 mol.L<sup>-1</sup> (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"> <li>• Dans un cristalliseur ou un grand bécher, 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.</li> <li>• Ajouter 10 mL d'eau oxygénée (environ 2 mol.L<sup>-1</sup>). Il ne se passe rien.</li> <li>• 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).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cette réaction peut s'emballer ; il faut prévoir un cristalliseur pour éviter que le débordement ne s'écoule honteusement sur la pailasse. On chauffe l'ensemble pour que la réaction soit ensuite plus spectaculaire.</li> <li>• C'est important de montrer qu'il ne se passe rien ; <b>il ne faut pas</b> en déduire que la réaction est <b>impossible</b> et que le catalyseur va permettre cette réaction.</li> <li>• 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.</li> </ul>

• 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  $\text{CO}_2$  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"> <li>• En s'aidant d'une pince en bois, verser, dans un bécher contenant <b>un peu</b> de glace pilée, un tiers du contenu de l'éprouvette au moment où la solution est verte.</li> <li>• 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.</li> <li>• 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.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 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.</li> <li>• Dans l'éprouvette chaude, la réaction a suivi son cours normal, que l'on peut comparer au système trempé.</li> <li>• Cela montre que le système trempé reste « vivant ». En augmentant la température, la vitesse retrouve presque<sup>16</sup> la valeur qu'elle avait avant la trempe.</li> </ul>

## 4.2 Questions à résoudre

- 1/ Pourquoi le protocole mentionne-t-il qu'il « est important de montrer qu'il ne se passe rien (Note : en l'absence du sel de cobalt) » mais que « il ne faut pas en déduire que la réaction est **impossible** » (toujours en l'absence de ces sels).
- 2/ Quelle est la réaction chimique à l'origine du trouble de l'eau de chaux en présence de dioxyde de carbone ?
- 3/ Quelle est la configuration électronique de l'ion cobalt aux degrés d'oxydation II et III ?
- 4/ A quoi est dû le changement de couleur observé lors de l'étape de catalyse ? justifier.
- 5/ Quel est le réactif limitant de la réaction ? qu'aurait-on observé dans le cas contraire.

## 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. Le but de cette expérience, très qualitative, est de mettre en évidence l'effet de différents catalyseurs sur une réaction chimique, normalement lente dans des conditions standard de température et de pression. Elle permet notamment d'illustrer les trois grands types de catalyse qui sont la catalyse homogène, hétérogène et la biocatalyse.

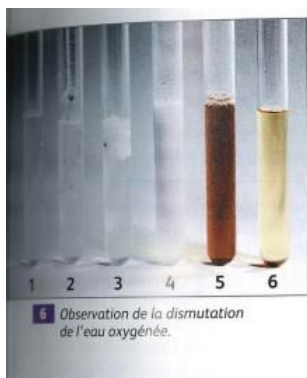
### Objectifs :

Mettre en évidence la catalyse.

Illustrer les différents types de catalyse.

Identifier les mécanismes à l'origine des mécanismes catalytiques

**Capacités expérimentales mobilisées :** Mettre en évidence des facteurs cinétiques et l'effet d'un catalyseur, Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction, Mettre en œuvre des réactions d'oxydo-réduction en s'appuyant sur l'utilisation de diagrammes potentiel-pH.



**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 ( $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ,  $3 \text{ Cl}^{-}(\text{aq})$ ) (de concentration  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).
- 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 Observation de la dismutation de l'eau oxygénée.

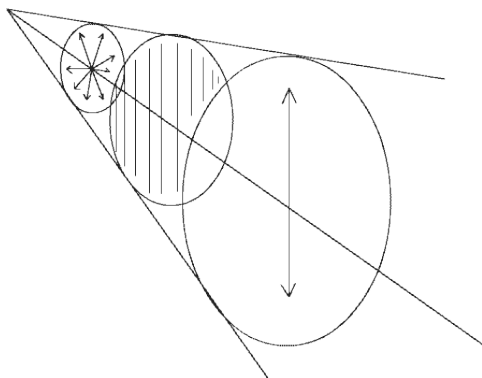
### Questions à résoudre :

1/ Rappeler l'équation bilan de la réaction de dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quel est la nature du dégagement gazeux observé, et comment le caractériser ?

2/ Quel type de biomolécule présente dans le navet participe à la catalyse.

3/ Dans le cas de  $\text{MnO}_2$  en considérant le couple redox  $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$  et le diagramme de Pourbaix du manganèse, proposer un mécanisme catalytique pour la réaction de dismutation considérée.

## 6 Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose



Aucun support sur cette manipe, très simple à mettre en œuvre et purement illustrative des utilisations analytiques possibles d'une manipe de polarimétrie à savoir

1/ la détermination du pouvoir rotatoire spécifique d'un composé chimique par analyse (régression linéaire) des pouvoirs rotatoires de solutions de concentrations croissantes de ce composé

2/ la détermination de la concentration (inconnue) d'une solution de ce composé par lecture graphique à partir de la droite d'étalonnage ainsi réalisée.

### Objectifs :

Apprendre à utiliser le polarimètre de Laurent

-réaliser une droite étalon de solutions aqueuses de saccharose à 50, 100, 150, 200 g/L et déduire le pouvoir rotatoire du saccharose.

-utiliser cette droite pour déterminer la concentration d'un sirop de sucre.

**Capacité expérimentale mobilisée :** réaliser une gamme étalon par dilution, Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une solution à l'aide d'une gamme d'étalonnage par polarimétrie, , évaluer une incertitude type.

### Questions :

1/ Déterminer le pouvoir rotatoire du saccharose, et l'exprimer dans l'unité appropriée.

2/ Estimer l'incertitude de type B associée à ces mesures (on considérera la solution à 150g/L).

2/ Déterminer la concentration de la solution inconnue en saccharose.

## 7 Compléments

### 7.1 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 (<400nm), 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 (et principalement) 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, fragiles et coûteuses. 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.

### 7.2 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  $\nu$ . 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  $\rho$ .

### Etude cinétique de la réaction :

La réaction d'excitation est du premier ordre donc on peut écrire 1 :

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

Dans un volume élémentaire de la cuve et sur une unité de temps donné, le nombre  $dn$  de molécules passant de l'état fondamental à l'état excité peut être exprimé par :

$$dn = \frac{dNSdx}{dt}$$

Soit, d'après l'équation 1

$$dn = -kNSdx$$

### Etude énergétique :

Chaque excitation est associée à un photon possédant son énergie propre  $h\nu$ . Ainsi l'énergie totale absorbée au faisceau lumineux incident (retranchée, d'où le signe « - ») sur la longueur  $dx$  par les  $dn$  molécules y changeant d'état peut s'exprimer correspond à  $h\nu dn$  soit :

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

On peut exprimer l'énergie traversant une section du cylindre pendant une unité de temps  $dt$  comme étant égale à  $I dt$ . En considérant que la lumière se propage à une célérité  $c$ , cette énergie sera répartie dans un cylindre de longueur  $c dt$ , et donc de volume  $S c dt$ . On a plutôt défini la notion de densité d'énergie  $\rho$  qu'on peut donc exprimer comme le quotient de l'énergie contenue dans ce cylindre sur le volume du cylindre, soit :

$$\rho = \frac{I}{S c}$$

On peut éliminer la surface  $S$  de l'expression en combinant les deux dernières équations, ce qui nous conduit à

$$\frac{dI}{I} = -\frac{h\nu k N dx}{\rho c}$$

Et si on intègre cette expression sur les domaines  $\{I_0, I_l\}$  et  $\{0, l\}$  pour  $I$  et  $x$  respectivement on obtient :

$$\ln \frac{I_l}{I_0} = -\frac{h\nu k N}{\rho c} l$$



Soit en log décimal :

$$\log \frac{I_l}{I_0} = - \frac{h\nu k N}{\ln(10) \rho c} l$$

Soit en définissant l'absorbance  $A$  comme étant égal à  $A = \log \frac{I_0}{I_l}$  :

$$A = \frac{h\nu k N}{\ln(10) \rho c} l = \frac{h\nu k N_a}{\ln(10) \rho c} [M] l$$

Dans cette expression, on remarque que dans le quotient  $\frac{h\nu k N_a}{\ln(10) \rho c}$ , seul le terme  $k$  est une variable dépendant de la molécule étudiée à une longueur d'onde donnée. Pour une molécule donnée, ce quotient peut donc être ré-exprimé sous la forme  $\epsilon_{(\nu)}$ , coefficient d'extinction molaire de la molécule à la longueur d'onde considérée

On retrouve alors l'expression :

$$A = \epsilon_{(\nu)} \cdot [M] l$$

### 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 unes 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.

# ANNEXE : Le polarimètre de Laurent

## A1 Description générale d'un polarimètre

Le polarimètre de Laurent est un cas particulier de polarimètre. Le principe commun à tout polarimètre est qu'il permet la mesure de la concentration d'une solution optiquement active de pouvoir rotatoire connue, ou alternativement la mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de concentration connue, par la mesure de l'angle de rotation du plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée après avoir traversé une longueur  $l$  de l'échantillon analysé.

## A2 Principe de la mesure

Le pouvoir rotatoire d'une solution dépendant fortement à la fois de la longueur d'onde considérée et, plus marginalement, de la température à laquelle l'analyse est effectuée, on utilise une source lumineuse monochromatique (correspondant généralement à la « raie D du sodium », soit un  $\lambda = 589 \text{ nm}$ ) et on utilise un dispositif thermostaté (réfrigérant à eau).

La lumière passe à travers un polariseur. En sortie, l'analyseur est orienté de manière à obtenir l'extinction (angle de  $90^\circ$  par rapport à l'angle de polarisation incident).

En plaçant un tube contenant la solution à analyser entre le polariseur et l'analyseur, on obtient en sortie de l'échantillon un plan de polarisation ayant tourné d'un angle  $\alpha$ , l'analyseur n'est donc plus à  $90^\circ$  par rapport à l'angle de polarisation, et on observe donc un éclairage. Une rotation de l'analyseur permet de rétablir l'obscurité, l'angle de rotation alors appliqué correspond à l'angle de rotation subi par la lumière incidente dans l'échantillon traversé.

A partir de cet angle mesuré, l'application de la loi de Biot :

$$\alpha = \alpha_i l C$$

avec  $l$  longueur de la solution et  $\alpha_i$  pouvoir rotatoire spécifique du composé contenu dans la solution, généralement tabulé à  $20^\circ\text{C}$  sur la raie D du sodium

On obtient ainsi la concentration  $C = \alpha / (\alpha_i l)$

## A3 Limites de la méthode

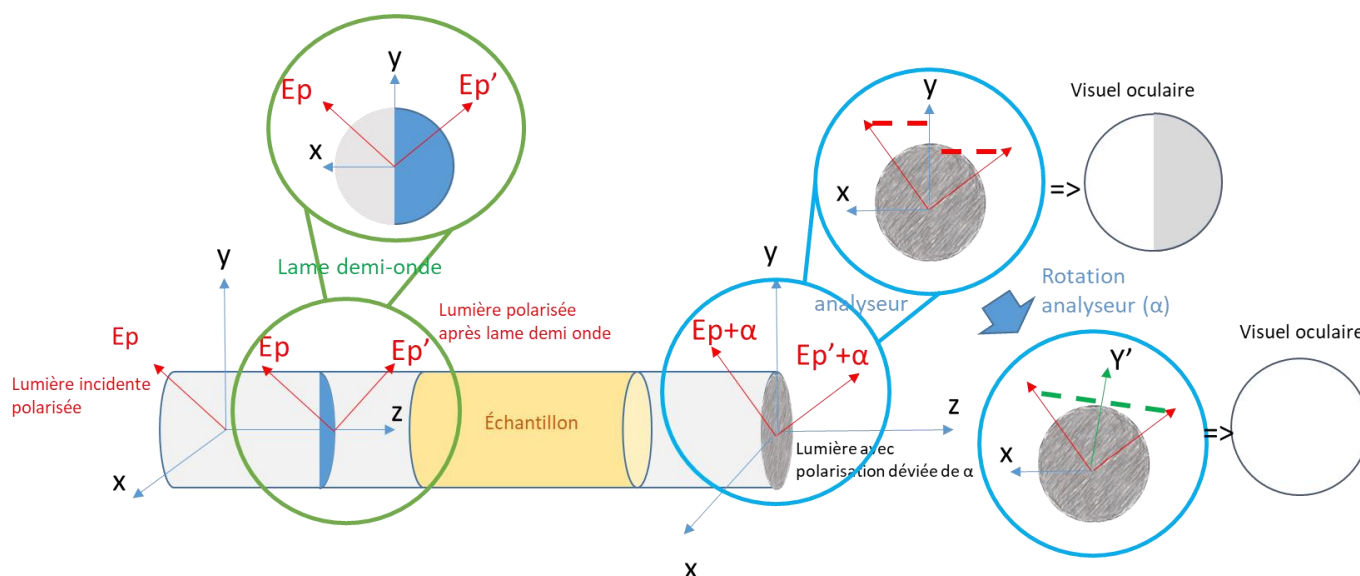
Cette méthode est toutefois soumise à une imprécision assez importante, en particulier lorsqu'on considère des petits angles de rotation. La mesure de l'angle donnant l'extinction est en effet sujette à de grosses incertitudes. La limite de la zone d'extinction (c'est-à-dire la zone pour laquelle l'analyseur se situe à un angle de  $90^\circ$  par rapport à l'angle de polarisation de la lumière transmise par l'échantillon est floue, l'intensité lumineuse transmise n'augmentant que graduellement à mesure que l'on s'éloigne de cette zone (en relation avec la loi de Malus). En l'absence de référence

extérieure, il est difficile de déterminer rigoureusement, pendant la mesure, quel angle produit la pénombre maximale (c'est-à-dire l'angle pour lequel l'analyseur est placé à exactement  $90^\circ$  de l'analyseur) .

En pratique, l'incertitude sur la mesure est donc de  $\pm 1$  à  $2^\circ$ , ce qui pose évidemment problème lorsque l'angle de rotation du plan de polarisation induit par l'échantillon est du même ordre de grandeur !

Le polarimètre de Laurent contourne la difficulté de manière astucieuse

#### A4 Fonctionnement du polarimètre de Laurent



Il sera ici expliqué en configuration « d'équi-luminosité », c'est-à-dire que l'objectif sera de faire en sorte d'avoir, dans les deux sections de l'oculaire, une lumière aussi intense. Il est possible aussi de se placer, en utilisant des angles polariseur/lame quart d'onde faibles, un mode « d'équi-pénombre » : le principe est globalement similaire, la démonstration un peu moins visuelle.

Son principe de base repose sur le positionnement en amont de l'échantillon d'une lame  $\frac{1}{2}$  onde occupant une moitié de la section du faisceau lumineux incident. La lame  $\frac{1}{2}$  onde, dont le fonctionnement est très bien expliqué en ligne ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Lame\\_%C3%A0\\_retard](https://fr.wikipedia.org/wiki/Lame_%C3%A0_retard)) possède la propriété de faire basculer la polarisation d'une lumière orientée d'un certain degré par rapport à l'axe optique de la lame (y) symétriquement par rapport à ce dernier. Dans la conformation d'équi-luminosité, on choisit d'orienter le plan de polarisation incident ( $E_p$ ) avec un angle de  $45^\circ$ , et on donc obtient une rotation de  $90^\circ$  ( $E_{p'}$ ) après passage de la lame.

Toutefois, comme cette dernière n'intercepte que la moitié du faisceau, on obtient deux demi-faisceaux polarisés à  $90^\circ$  l'un par rapport à l'autre.

On oriente alors l'analyseur de manière à ce que ces deux faisceaux produisent un éclairage identique à sa sortie. Dans cette configuration, cela revient à orienter son axe selon la bissectrice de l'angle formé par les deux polarisations (la polarisation incidente et celle ayant basculé suite au passage au travers la lame. Et donc, globalement, suivant l'axe optique de la lame demi-onde placée en amont. On a alors procédé alors au zéro (la luminosité de chaque côté de l'objectif est égale, on ne voit plus de ligne de démarcation).

Après ajout de l'échantillon dans la cuve, les deux polarisations tournent du même angle  $\alpha$  (celui-là même que l'on cherche à déterminer pour obtenir le pouvoir rotatoire. L'alignement de l'analyseur n'est donc plus selon la bissectrice de l'angle formé, mais décalé de  $\alpha$  degrés par rapport à cette dernière. Il suffit donc de faire tourner l'analyseur de ce même angle  $\alpha$  (axe devient  $y'$ ) pour rétablir l'équiluminosité, et donc voir de nouveau disparaître la ligne de démarcation obtenue suite au positionnement de l'échantillon. La loi de Biot est ensuite applicable de la même façon que détaillé en A1.

**On estime alors que l'erreur sur la mesure d'angle est inférieure à  $0,1^\circ$ .**

