

1) Si une seule espèce absorbe : $A = \epsilon \cdot l \cdot c \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{l \cdot c} = l \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$

La loi de Beer-Lambert n'est valide que pour des solutions diluées, limpides telles que $A < 2$ (dépend de l'appareil, la limite de l devient de plus en plus théorique). $A < 2 \Leftrightarrow c < \frac{A}{\epsilon l} \Leftrightarrow c < 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

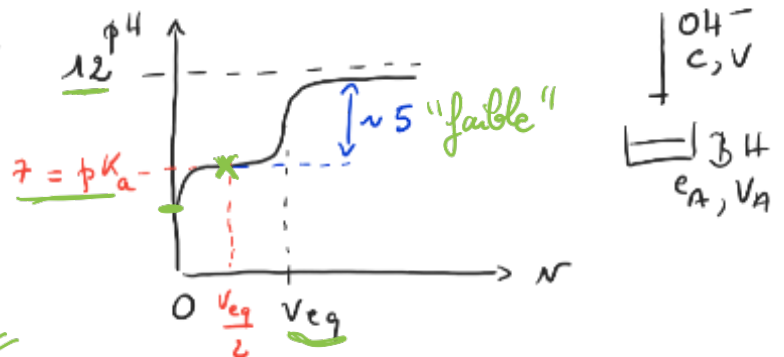
d'où le fait que l'on dise solution diluée

2) Par additivité : $A = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2$
 $c_0 = c_1 + c_2 = [\epsilon_1 x_1 + \epsilon_2 (1-x_1)] \cdot l \cdot c_0$
 $c_1 = x_1 c_0 = [(\epsilon_1 - \epsilon_2) x_1 + \epsilon_2] \cdot l \cdot c_0$

3) Titration du paranitrophénol

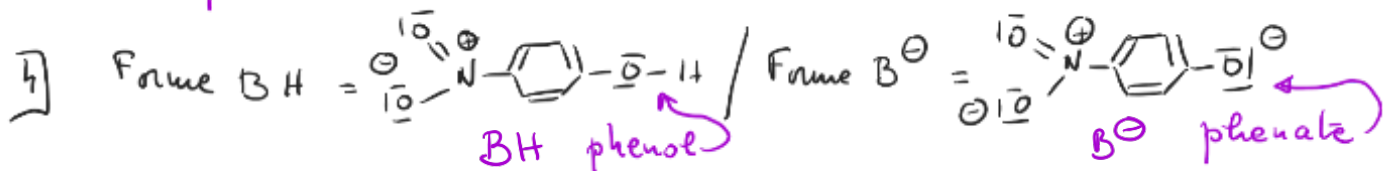
* On titre par NaOH donc $\text{pH}_{\text{final}} \approx 12$

* V_{eq} tel que $c_A V_A = c V_{\text{eq}}$
 $V_{\text{eq}} = 0,10 \text{ mL}$



⚠ (Si la solution n'est pas trop diluée et l'acide BH pas trop faible), on peut lire la valeur de $\text{p}K_a$ à la demi-équivalence. C'est LIMITÉ ici $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Remarque le titrage semble ici peu précis car le saut de pH n'est pas très grand.



Si $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, B[⊖] prédomine. On voit qu'il absorbe vers 390 nm.

Si $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$, BH = . . . = 310 nm.

Point isobestique

Rappel $\epsilon_{\text{espèce}} = \epsilon(\text{espèce}, \lambda, T, \text{solvant})$

Constant $A_6 \stackrel{d_i}{=} A_9 \Leftrightarrow \overbrace{\epsilon_{BH} l c_0}^{A_6} = \overbrace{\epsilon_B l c_0}^{A_9} \Leftrightarrow \epsilon_{BH}^{d_i} = \epsilon_B^{d_i} = \epsilon^{d_i}$
 uniquement vrai pour $d_i = 340 \text{ nm}$

Donc $\forall \text{pH}$, $A_{\text{pH}} = \epsilon_{BH} l c_{BH} + \epsilon_B l c_B$ (cf. question 2) $\bar{a} d_i$
 $= \underline{\underline{\epsilon}} l (c_{BH} + c_B)$
 $= \epsilon l c_0$ Valeur **INDEPENDANTE** du pH
Toutes les courbes passent bien par le même point. !

5) Posons $d_1 = 310 \text{ nm}$ et $d_2 = 390 \text{ nm}$.

$\bar{a} d_1$, $A_1 = \epsilon_{1BH} l c_{BH} + \epsilon_{1B} l c_B$ avec $c_{BH} = c_0 x_1$
 $= [(\epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B}) x_1 + \epsilon_{1B}] l c_0$ (cf. question 2)

$\bar{a} d_2$, $A_2 = [(\epsilon_{2BH} - \epsilon_{2B}) x_1 + \epsilon_{2B}] l c_0$

astuce Or x_1 ne dépend que du pH de la solution (c'est la proportion de BH par rapport à B).

$\Rightarrow x_1 = \frac{A_1 - \epsilon_{1B} l c_0}{l c_0 (\epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B})} = \frac{A_2 - \epsilon_{2B} l c_0}{l c_0 (\epsilon_{2BH} - \epsilon_{2B})}$

$\Leftrightarrow A_1 [\epsilon_{2BH} - \epsilon_{2B}] - \epsilon_{1B} (\epsilon_{2BH} - \epsilon_{2B}) l c_0 = A_2 [\epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B}] - \epsilon_{2B} (\epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B}) l c_0$

$\Leftrightarrow A_1 (\epsilon_{2B} - \epsilon_{2BH}) = A_2 (\epsilon_{1B} - \epsilon_{1BH}) + l c_0 [\epsilon_{2B} \epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B} \epsilon_{2BH}]$

le graphe fourni donne $A_1 = \frac{\epsilon_{1B} - \epsilon_{1BH}}{\epsilon_{2B} - \epsilon_{2BH}} \times A_2 + \text{cte}$ ce qui est

conforme au calcul précédent. si $\text{cte} = \frac{l c_0 (\epsilon_{2B} \epsilon_{1BH} - \epsilon_{1B} \epsilon_{2BH})}{\epsilon_{2B} - \epsilon_{2BH}}$

6) Fonction f A $d = d_1$, $\forall \text{pH}$ et avec $c_{BH} + c_B = c_0$

$A_1 = \epsilon_{1BH} l c_{BH} + \epsilon_{1B} l c_B$ donc $A_1 - \epsilon_{1BH} l c_0 = (\epsilon_{1B} - \epsilon_{1BH}) l c_B$
 et $\epsilon_{1B} l c_0 - A_1 = (\epsilon_{1B} - \epsilon_{1BH}) l c_{BH}$
 même coefficient !

Pour le couple BH/B. $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_B}{c_{BH}} = \text{p}K_a + f$

On retrouve bien que si $f = 0$, alors $\text{pH} = \text{p}K_a = 7$ sur la figure !