

La spectrophotométrie (chapitre 4 de chimie)

Introduction : Pour effectuer le suivi temporel de certaines réactions, nous avons réalisé des dosages dans le chapitre précédent. Cette technique est difficile à mettre en oeuvre dans le cas de réactions rapides (il s'agit aussi d'une de l'espèce étudiée). Dans ce chapitre, nous allons utiliser une méthode physique qui s'applique aux solutions colorées.

I°) Les spectres lumineux et couleur des solutions (Rappels) :

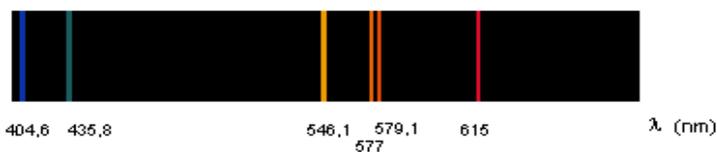
1) Spectre d'émission continu d'une lampe à incandescence :

La lumière blanche émise par le soleil ou par une lampe à incandescence peut être analysée par un ou par un réseau.

Sur l'écran on observe un spectre Dans le domaine visible, ce spectre s'étale du violet (longueur d'onde $\lambda_v = \dots\dots\dots$ nm) jusqu'au rouge (longueur d'onde $\lambda_r = \dots\dots\dots$ nm) dans le vide

Remarque 1 : En fait, le spectre de la lumière visible fait partie du spectre électromagnétique beaucoup plus vaste s'étendant du rayonnement gamma (longueur d'onde pouvant descendre en dessous 10^{-13} m jusqu'au rayonnement hertzien (longueur d'onde pouvant dépasser 10^4 m). L'œil humain n'est donc sensible qu'à un tout petit domaine des ondes électromagnétiques.

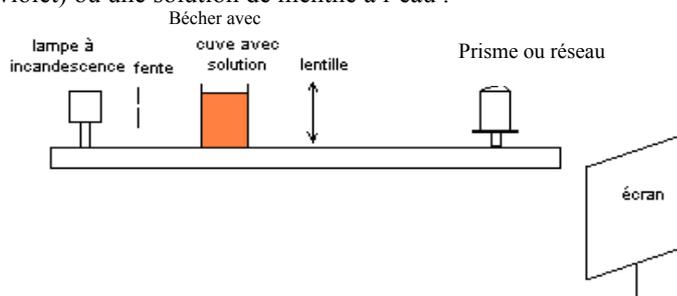
Remarque 2 : Si on remplace la lampe à incandescence par une lampe à vapeur de mercure le prisme donne alors, non pas un spectre continu, mais un spectre de :



2) Spectre d'absorption d'une espèce en solution :

Une espèce en solution, éclairée par de la lumière blanche, est susceptible d'absorbée, au moins en partie, l'énergie correspondant à certaines radiations. La lumière transmise ne sera plus blanche mais colorée. On peut l'analyser avec un prisme ou un, le spectre obtenu est un spectre

- Plaçons dans le montage déjà utilisé, un bécher transparent contenant une solution aqueuse de permanganate de potassium (couleur rose, violet) ou une solution de menthe à l'eau .



Montage permettant l'observation d'un spectre d'absorption

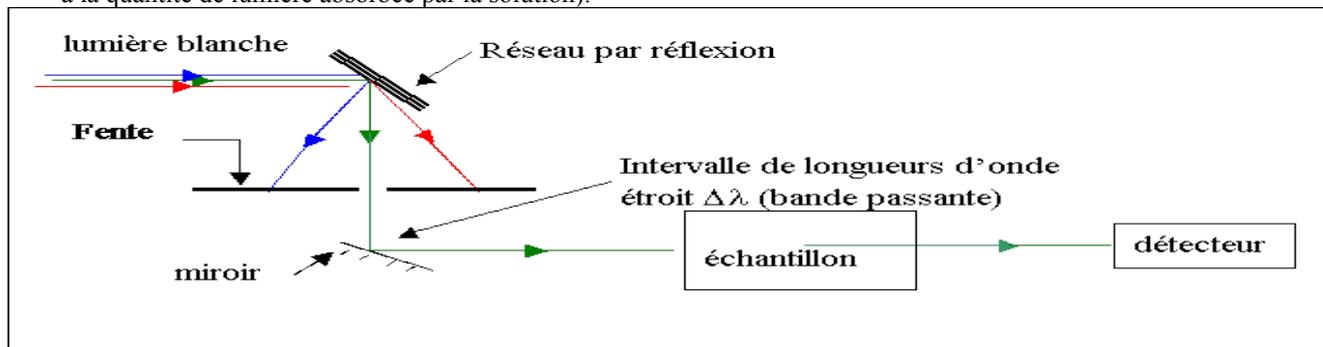
- Une solution de permanganate de potassium est Son spectre présente une large bande noire d'absorption dans l'orange, le jaune et le La superposition des couleurs rouge et bleue transmises donne la sensation de magenta.

- Une solution de menthe à l'eau est On constate dans le spectre des bandes noires d'absorption dans le C'est pourquoi la couleur de la menthe « tire » vers le vert.

Si toutes les radiations du domaine visible sont totalement absorbées alors la solution est Si toutes les radiations du domaine visible sont transmises alors la solution est L'eau pure est un liquide transparent.

II°) Principe de la spectrophotométrie :

Le spectrophotomètre fait passer une radiation (lumière) monochromatique (une seule) à travers une longueur l (longueur de la cuve du spectrophotomètre) de solution et mesure l'absorbance A (grandeur liée à la quantité de lumière absorbée par la solution).



L'absorbance dépend de la couleur de la radiation, de sa

Soit I_0 l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière transmise.

Le spectrophotomètre compare I et I_0 à travers soit la transmittance T ($T = I / I_0$) ou l'absorbance $A = -\text{Log } T$.

Si l'énergie associée à la radiation de longueur d'onde λ_1 n'est pas du tout absorbée par la solution étudiée alors

$A(\lambda_1) = 0$ ($\log 1 = \dots = 0$). L'énergie est transmise à

Si l'énergie associée à la radiation de longueur d'onde λ_2 est absorbée à 99 % par la solution étudiée alors $A(\lambda_2) = \dots$

L'énergie est transmise à $1 / 100 = 0,01 = 10^{-2}$.

Au préalable, il faut régler le zéro en plaçant le solvant dans la cuve et l'absorbance doit être nulle.

- * Connaissant le spectre d'absorption d'une espèce chimique (voir courbe en cloche ci-dessous), on peut mesurer, à l'une de ces longueurs d'onde, les variations de l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant une même épaisseur L de solution en fonction de la concentration (voir courbe associée à une fonction linéaire ci-dessous).
- * Ceci permet d'établir expérimentalement la courbe $A = f(C)$ reliant l'absorbance et la concentration de la substance étudiée (à l (longueur de la cuve) et λ constantes), en effectuant les mesures de A pour diverses concentrations. Cette courbe est une courbe d'étalonnage.
- * La courbe expérimentale d'étalonnage (droite ci-dessous) permet de déterminer la concentration inconnue d'une solution de cette substance par mesure de son et report sur la courbe $A = f(C)$.

La loi de **Beer-Lambert** donne :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

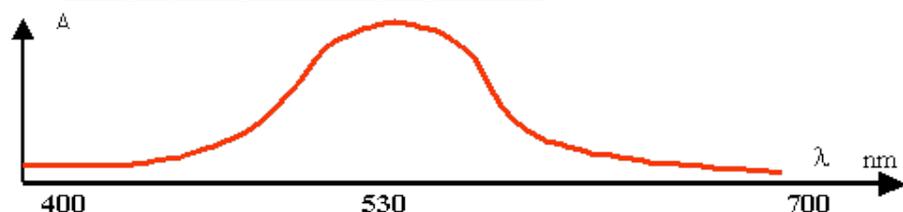
avec A : absorbance de la solution (sans unité)
 l : longueur de la solution traversée par la lumière (en cm)
 C : concentration de la solution (en mol.L⁻¹)
 ϵ : coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) coefficient qui dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière traversante

On retiendra simplement que : **$A = k \times C$**

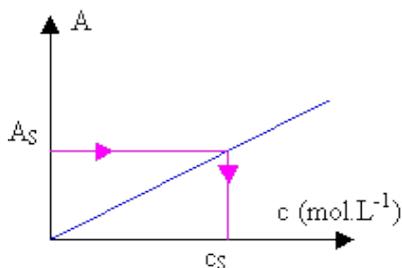
Remarques : * Pour faire la droite d'étalonnage ci-dessous il faut donc travailler avec les mêmes et à la même

* La relation de Beer-Lambert est valable pour des solutions de concentrations inférieures à 10⁻² mol/L

III°) Titration spectrophotométrique (protocole) :



- 1°) On recherche le maximum d'absorption pour l'espèce chimique (voir courbe en cloche ci-dessus) (Pour gagner du temps, ce travail a souvent déjà été réalisé par le professeur)
- 2°) On trace la courbe d'étalonnage $A=f(C)$ à l'aide de solutions de concentrations connues.
- 3°) On place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on mesure A_S .
- 4°) On lit alors graphiquement C_S sur la courbe d'étalonnage.



IV°) Suivi d'une cinétique chimique lente (protocole) :

- 1°) On place le milieu réactionnel (réaction qui est entrain de se faire) dans le spectrophotomètre et on relève A au cours du temps.
- 2°) On utilise la droite d'étalonnage $A=f(C)$ pour déterminer la concentration
- 3°) On déduit $x=f(t)$ des concentrations en fonction du temps à l'aide du tableau d'avancement.
- 4°) On trace $x=f(t)$.