

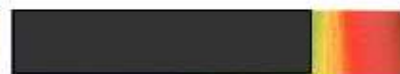
FICHE SPECTROPHOTOMETRE

I SOLUTION COLORÉE

- Le spectre de la lumière blanche est constitué de radiations dont les longueurs d'onde sont comprises entre 400 nm et 800 nm.
- Une solution de diiode a une couleur orangée. Son spectre montre que les radiations du violet au vert sont absorbées. La couleur de la solution de diiode est la somme des radiations non absorbées allant du jaune au rouge: d'où la couleur orange des solutions de diiode.
- Une solution de permanganate de potassium a une couleur violette. Son spectre montre que les radiations du bleu à l'orange sont absorbées. La couleur des solutions de permanganate de potassium est la somme des radiations non absorbées: d'où la couleur violette des solutions.



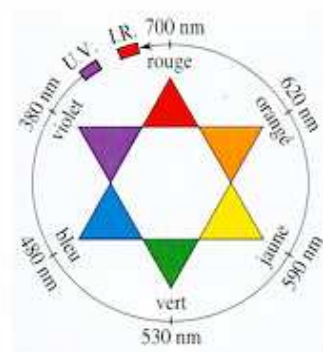
Spectre de la lumière blanche.



Spectre d'absorption d'une solution de diiode



Spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium



- Une solution colorée absorbe certaines radiations du spectre de la lumière blanche.
- La couleur de la solution est la somme des radiations non absorbées.

- Le diagramme des couleurs complémentaires ci-contre permet de connaître rapidement les radiations absorbées en fonction de la couleur de la solution:
 - une solution de couleur violette absorbe principalement dans la couleur complémentaire, ici le jaune.
 - une solution de couleur orangée absorbe principalement dans le bleu, couleur complémentaire de l'orange.

II ABSORBANCE A_λ

- On caractérise "le pouvoir d'absorption" d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ fixée, par une grandeur appelée absorbance.

- L'absorbance A_λ est la capacité d'une espèce chimique colorée à absorber une radiation de longueur d'onde λ .
- L'absorbance A_λ est une grandeur **sans dimension** dont la valeur est généralement comprise entre 0 et 2.

- Une radiation λ non absorbée a une absorbance nulle: $A_\lambda = 0$
Plus une radiation λ est absorbée plus la valeur de l'absorbance A_λ est grande.

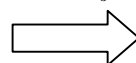
Remarque: l'absorbance est une grandeur logarithmique

définie par:
$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

A_λ	0	1	2
I	I_0	$I_0/10$	$I_0/100$
% de lumière transmise	100	10	1
% de lumière absorbée	0	90	99

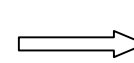
Lumière incidente à λ fixée

Intensité I_0



Lumière transmise à λ fixée

Intensité I



Lorsque l'absorbance augmente de une unité l'intensité lumineuse transmise est divisée par 10.

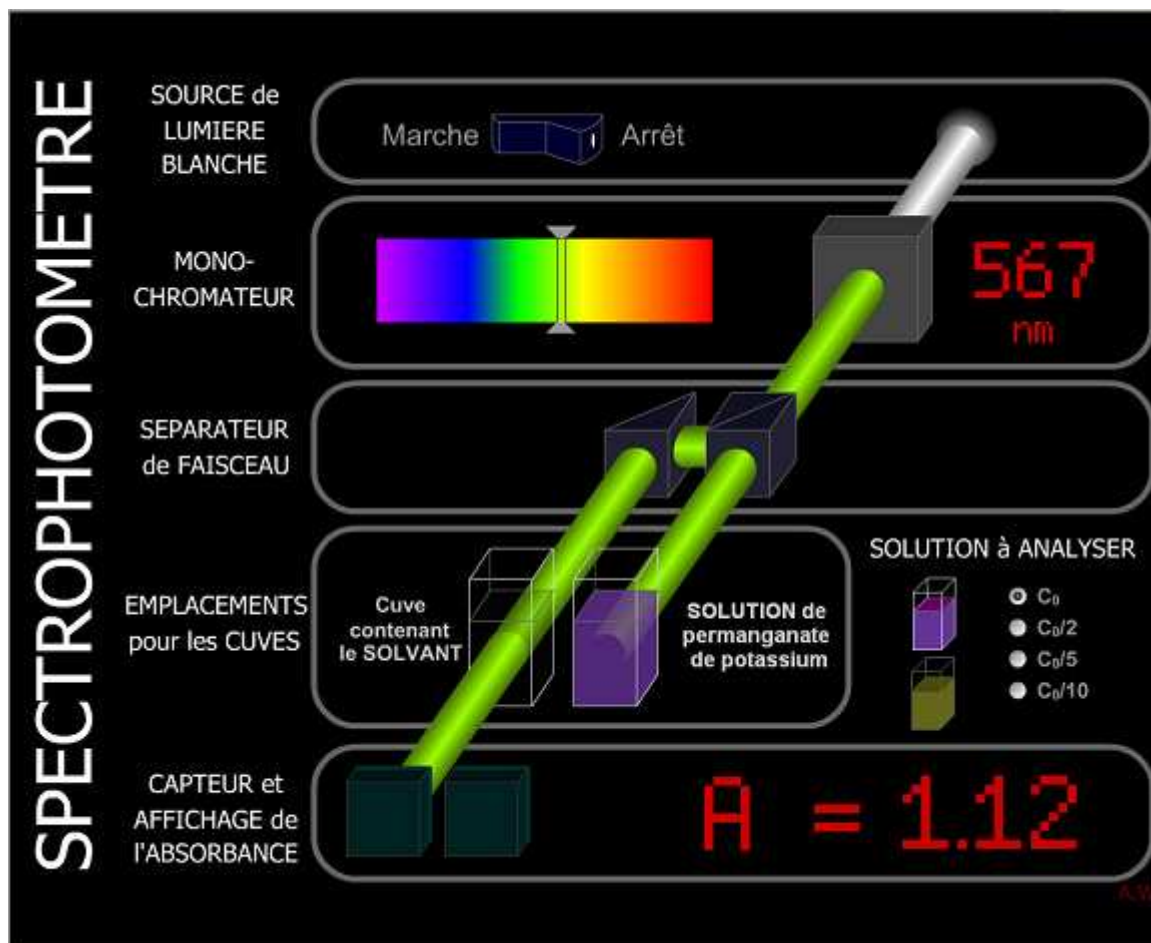
II SPECTROPHOTOMETRE

- Un spectrophotomètre est un appareil qui mesure l'absorbance A_λ d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ donnée.



1) Principe de fonctionnement

Voir animation de A. Wilm sur www.ostralo.net



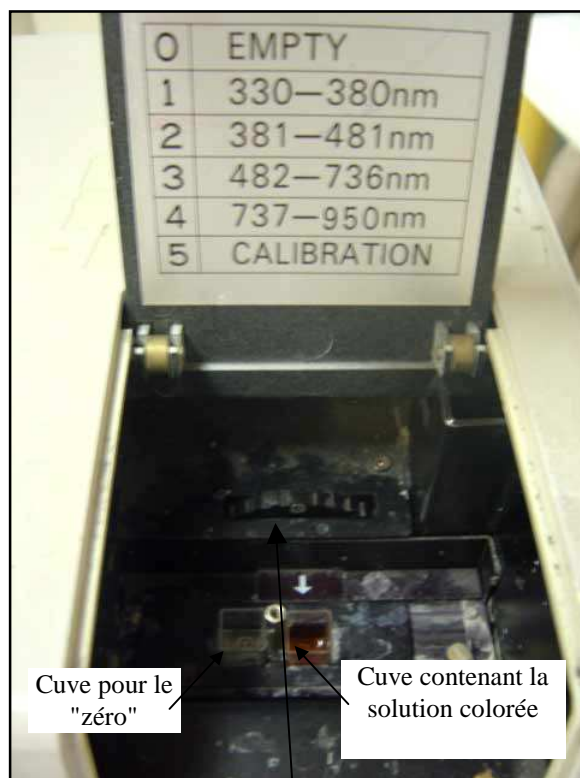
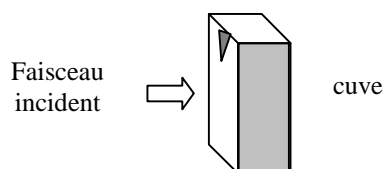
- Une source de lumière blanche traverse un monochromateur qui sélectionne une radiation de longueur d'onde λ . Le faisceau de lumière monochromatique traverse alors une solution colorée. Un photodétecteur convertit l'intensité lumineuse transmise en un signal électrique. Enfin un analyseur traite le signal électrique et affiche la valeur de l'absorbance.

- Sur un spectrophotomètre **double faisceau**, un second faisceau indique au premier traverse une cuve contenant le solvant sans l'espèce colorée. Un second photodétecteur relié à l'analyseur mesure l'absorbance de la cuve et du solvant. L'absorbance affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance de l'ensemble {cuve, solvant, espèce colorée} moins l'absorbance de l'ensemble {cuve, solvant}.

- Sur un spectrophotomètre **monofaisceau**, il faut faire le **réglage du zéro** ou réaliser "**un blanc**". Cela consiste à faire une mesure de l'absorbance de l'ensemble {cuve, solvant} **sans l'espèce colorée** puis à régler le zéro d'absorbance sur la valeur correspondante.

2) Préréglage d'un spectrophotomètre monofaisceau

- Régler le spectrophotomètre sur la longueur d'onde λ désirée et le sélecteur de filtre (à l'intérieur du capot) sur la position correspondant à λ .



- Régler le spectrophotomètre en absorbance (Abs) avec le bouton 1.
- Les cuvettes présentent deux faces lisses et deux faces dépolies. Le faisceau de lumière doit entrer **par la face lisse** repérée par la flèche sur le haut de la cuvette.
- **Réglage du blanc:** remplir une cuvette avec le solvant. Placer la face lisse de la cuvette avec la flèche à l'intérieur du capot: la flèche de la cuvette doit être en face de la flèche symbolisant le faisceau lumineux.
- Appuyer sur le bouton 2 pour régler le zéro de l'absorbance: le spectrophotomètre indique alors **0,000**.
- Retirer la cuvette avec le solvant.
- Remplir **une autre cuvette** avec la solution, la placer dans le spectrophotomètre (attention au sens !) et mesurer son absorbance.

III LOI DE BEER-LAMBERT

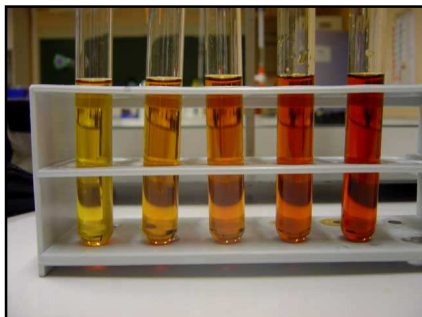
- L'absorbance A_λ d'une espèce colorée en solution, est proportionnelle à la concentration C de cette espèce et à l'épaisseur ℓ de solution traversée par le faisceau lumineux:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times \ell \times C$$

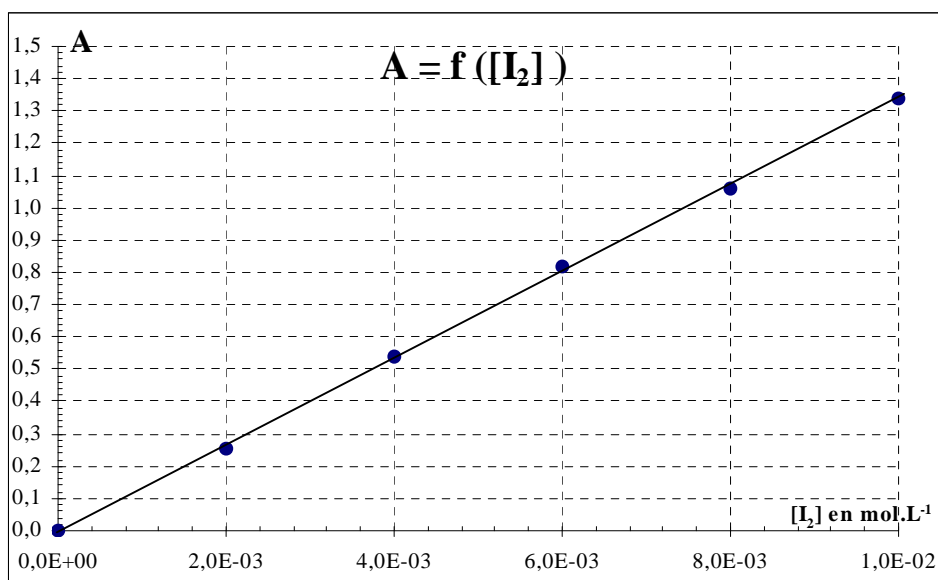
Le coefficient ϵ_λ , appelée coefficient d'extinction molaire dépend de la longueur d'onde λ et de l'espèce colorée.

- Expérimentalement, on réalise **la courbe d'étalonnage** du spectrophotomètre à partir de solutions de concentrations connues de l'espèce colorée.

Exemple: solutions de diiode



Solution n°	1	2	3	4	5
$[I_2]$ en mmol.L ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$
A	0.256	0.542	0.818	1.060	1.340



Le graphe est une droite qui passe par l'origine. L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration en diiode (Loi de Beer – Lambert).

Entre les points (0; 0) et (10.10⁻³; 1,34) le coefficient directeur de la droite est:

$$a = (1,34 - 0) / (10 \cdot 10^{-3} - 0,0) = 134 \approx \mathbf{1,3 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

L'équation du graphe est alors:

$$\mathbf{A = 1,3 \cdot 10^2 \times [I_2]} \quad \text{avec } [I_2] \text{ en mol.L}^{-1}$$

- Le lien entre A_λ et C permet ensuite de connaître l'évolution temporelle de la concentration C(t) de l'espèce colorée lors d'une transformation chimique à partir de l'évolution temporelle de l'absorbance $A_\lambda(t)$.