

Chapitre 02 – Spectrophotométrie

Le chapitre **Suivi d'une transformation chimique** permet de comprendre la manière de suivre l'évolution des quantités de matières des espèces présentes lors d'une réaction chimique. La méthode du tableau d'avancement offre la possibilité de déduire le bilan de matière à l'état final, connaissant celui de l'état initial.

On s'intéresse ici à la manière de déterminer la quantité initiale inconnue d'une espèce en solution.

Dosage

En chimie, un **dosage** consiste à déterminer la quantité de matière (ou concentration) inconnue d'une espèce en solution. Le dosage peut s'effectuer de plusieurs manières, notamment par **étalonnage** ou par **titrage**.

3.1 Dosage par étalonnage

Comment déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce dans une solution ? Il existe plusieurs méthodes en fonction des propriétés physico-chimiques de l'espèce en question. Une première propriété exploitable est la couleur de la solution. Certaines espèces chimiques, une fois en solution dans un solvant, absorbent certaines longueurs d'onde et donnent ainsi à la solution une couleur correspondant à la couleur complémentaire de celle absorbée. Par exemple, et à la lumière du cours du chapitre **Images et couleurs**, si une solution éclairée en lumière blanche nous apparaît rouge, c'est qu'elle a absorbé le vert et le bleu, c'est-à-dire le cyan. Le cyan est donc la couleur complémentaire du rouge.

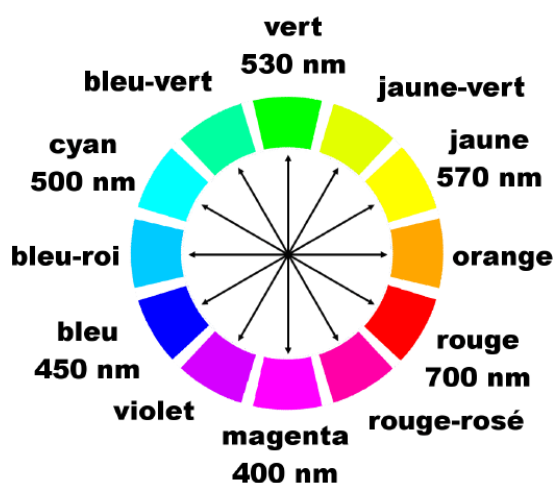


Figure 3.1 – Cercle chromatique des couleurs complémentaires

L'étoile chromatique de la figure 3.1 permet d'associer à chaque couleur sa couleur complémentaire.

3.1.1 Spectrophotométrie UV-visible

Un **spectrophotomètre** est un appareil qui est capable de mesurer l'**Absorbance** d'une solution en fonction de la longueur d'onde de la radiation avec laquelle on l'éclaire. On place pour cela dans l'appareil une petite cuve transparente dans laquelle on verse un peu de la solution étudiée. L'appareil

envoie alors une source monochromatique réglable qui traverse la solution. L'idée est que l'on connaît l'intensité d'entrée I_0 et que l'on mesure l'intensité à la sortie de la cuve I (voir figure 3.2).

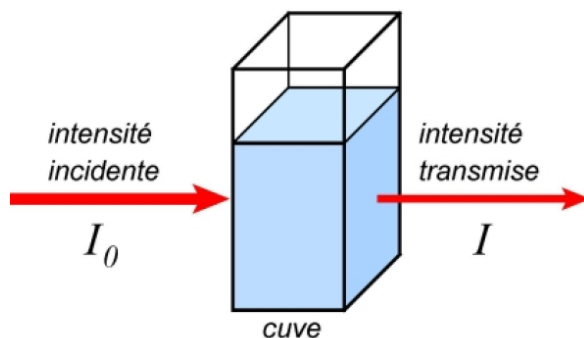


Figure 3.2 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un spectrophotomètre

On déduit alors l'absorbance A à partir du rapport entre l'intensité de sortie et l'intensité d'entrée, selon la formule : $A = -\log(\frac{I}{I_0})$. Une solution transparente a donc une absorbance nulle, et une solution absorbant toute la lumière aura alors une absorbance maximale.

Si l'on trace l'absorbance mesurée de la solution en fonction de la longueur d'onde, on obtient alors le **spectre d'absorption de la solution** (cf. figure 3.3). Le spectrophotomètre est capable d'émettre des radiations allant de 200 nm à 1100 nm, balayant ainsi tout le visible, une bonne partie de l'UV et le proche infrarouge.

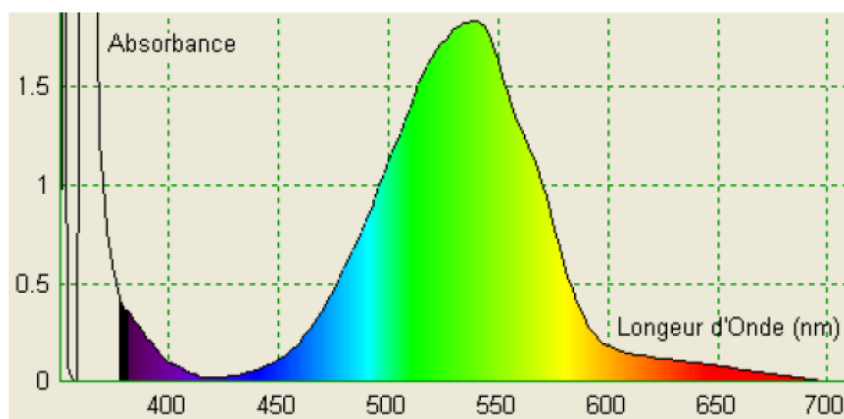


Figure 3.3 – Exemple de spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium

3.1.2 Loi de Beer-Lambert

L'absorbance d'une solution dépend d'un certain nombre de paramètres comme la nature du solvant, la température, la concentration, la longueur d'onde et l'épaisseur de la cuve traversée par la lumière. Mais le paramètre principalement exploité est qu'à tout autre paramètre fixé, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante : c'est la loi de Beer-Lambert.

Loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon l C$$

Avec :

- A l'absorbance de la solution (sans unité)
- ϵ le coefficient d'extinction molaire de la solution (en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), qui varie en fonction de la longueur d'onde λ qui traverse la cuve.
- l la largeur de la cuve (en cm) (1cm pour la plupart des spectrophotomètres)
- C la concentration molaire de l'espèce absorbante (en mol.L^{-1})

Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert :

- Monochromaticité
- Concentration pas trop élevée de l'espèce absorbante

3.1.3 Dosage par étalonnage

Puisque l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, il est donc possible a priori de mesurer la concentration inconnue d'une espèce à l'aide d'un spectrophotomètre et donc de réaliser le dosage de cette espèce. Cette application est appelée **dosage par étalonnage**. Pour cela on utilise une solution mère de la même espèce que l'on cherche à doser, mais de concentration connue. On réalise ensuite plusieurs dilutions successives et on mesure l'absorbance de chacune de ces solutions diluées. On trace la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration $A = f(C)$. Il s'agit de la **courbe d'étalonnage**.

Ensuite, il ne reste plus qu'à mesurer l'absorbance de notre solution de concentration inconnue et à **déterminer graphiquement** ladite concentration.

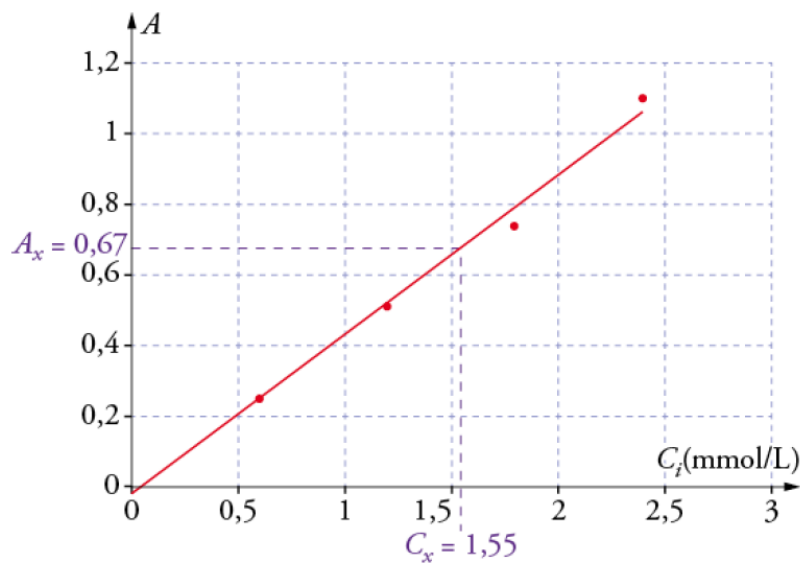


Figure 3.4 – Exemple de courbe obtenue lors d'un dosage par étalonnage, où A_x est l'absorbance de la solution dosée et C_x la concentration déduite à partir de la courbe d'étalonnage

3.1.4 Remarque sur le suivi d'une transformation chimique

Puisque la mesure de l'absorbance donne accès à la mesure directe de la concentration d'une espèce en solution, la spectrophotométrie permet également de réaliser le suivi expérimental de la quantité de matière et donc de l'avancement d'une réaction chimique. Pour cela, il suffit de mesurer l'absorbance de la solution au cours du temps pendant la réaction.