

Suivi spectrophotométrique

Cours de sciences physiques - niveau 1re

*Un sirop plus ou moins dilué n'a pas la même teinte : plus il est concentré, plus il arrête de lumière. Cette idée de bon sens est la base du **suivi spectrophotométrique** d'une transformation chimique : en mesurant l'intensité de la lumière qui traverse une solution colorée, on remonte à sa concentration, puis, mesure après mesure, à l'évolution du système au cours du temps. En première, on le fait avec rigueur : grandeurs, unités, étalonnage et chiffres significatifs.*

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

Le principe du suivi spectrophotométrique

Pour suivre l'évolution d'un système chimique, on cherche une **grandeur physique mesurable** reliée à la quantité d'une espèce : volume de gaz, pression, conductivité d'une solution, ou **absorbance** d'une solution colorée. La spectrophotométrie s'applique dès qu'une espèce du système absorbe la lumière : on la mesure sans prélever l'échantillon et sans perturber la transformation, ce qui permet d'enregistrer des mesures répétées tout au long de la réaction.

Absorbance et spectre d'absorption

Quand un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse une solution, une partie est absorbée : l'intensité transmise I est plus faible que I_0 . On définit la **transmittance** $T = I \div I_0$ (sans unité, comprise entre 0 et 1) et l'**absorbance** :

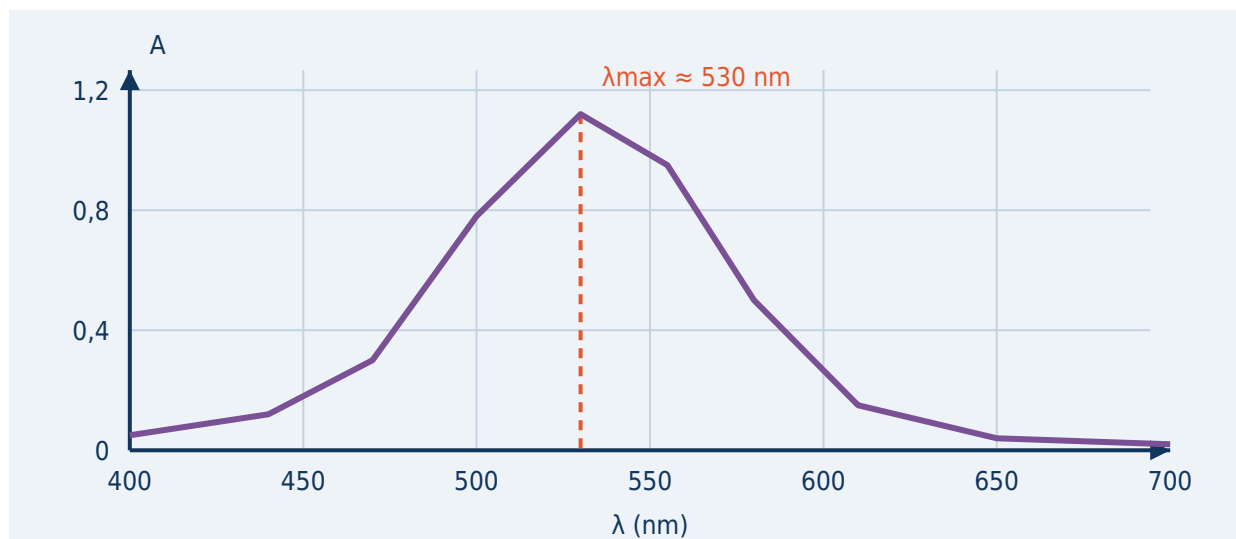
FORMULE À RETENIR

$$A = \log (I_0 \div I) = - \log T$$

A est une grandeur **sans unité**. Si la solution absorbe 90 % de la lumière, $I = 0,10 \times I_0$ et $A = \log 10 = 1,0$; si elle n'absorbe rien, $A = 0$.

L'absorbance dépend de la longueur d'onde. Le **spectre d'absorption** d'une espèce est la courbe $A = f(\lambda)$. Elle présente un maximum pour une longueur d'onde notée $\lambda_{\max}$. Une solution absorbe surtout les radiations dont la couleur est **complémentaire** de celle qu'elle

paraît.

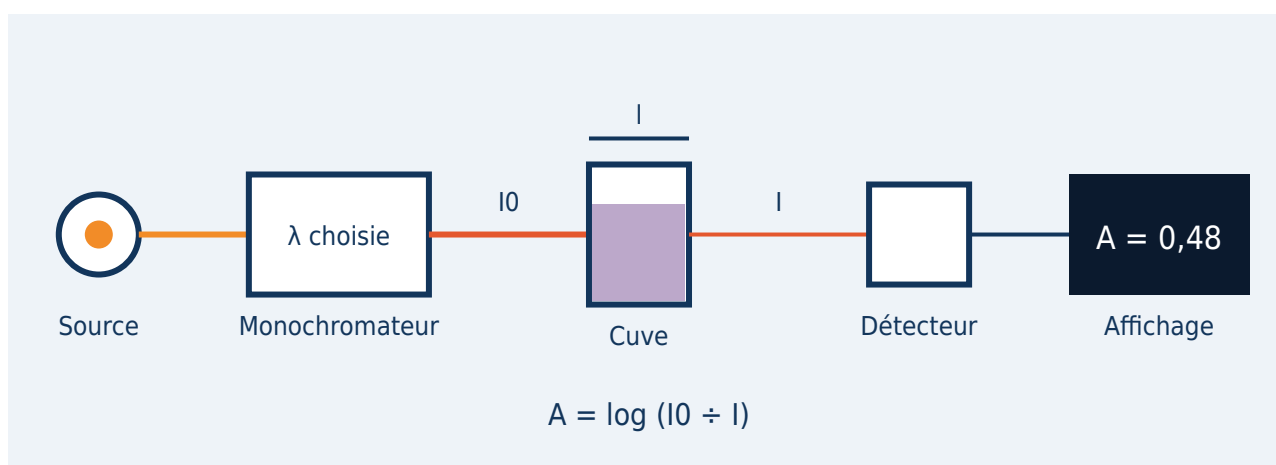


Spectre d'absorption du permanganate de potassium en solution (violette) : l'absorption est maximale dans le vert, vers 530 nm.

Couleur absorbée (λ en nm)	Couleur de la solution
Violet (400 à 430)	Jaune-vert
Bleu (450 à 480)	Jaune-orangé
Vert (500 à 560)	Rouge-pourpre
Jaune (570 à 590)	Bleu-violet
Orange (600 à 620)	Bleu
Rouge (620 à 750)	Bleu-vert

Le spectrophotomètre et la mesure d'absorbance

Un spectrophotomètre comporte une source de lumière blanche, un **monochromateur** (réseau ou prisme) qui sélectionne la longueur d'onde λ , un porte-cuve et un **détecteur** qui mesure I . La solution est placée dans une cuve de largeur l (souvent 1,0 cm).



Chemin de la lumière dans un spectrophotomètre : l'intensité I_0 entrant dans la cuve est comparée à l'intensité I qui en sort.

MÉTHODE

Avant toute mesure : (1) régler la longueur d'onde ; (2) faire le **blanc**, c'est-à-dire placer dans la cuve le solvant seul (ici de l'eau distillée) et fixer $A = 0$; (3) rincer la cuve avec la solution à mesurer, la remplir, essuyer les faces transparentes sans les toucher avec les doigts. Le blanc élimine l'absorption de la cuve et du solvant.

La loi de Beer-Lambert

Pour une solution **diluée**, éclairée par une lumière **monochromatique** et ne contenant qu'une espèce absorbante, l'absorbance est proportionnelle à la concentration.

LOI DE BEER-LAMBERT

$$A = \epsilon \times l \times c$$

A sans unité ; ϵ coefficient d'absorption molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (propre à l'espèce et à λ) ; l largeur de cuve en cm ; c concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note aussi $A = k \times c$ avec $k = \epsilon \times l$.

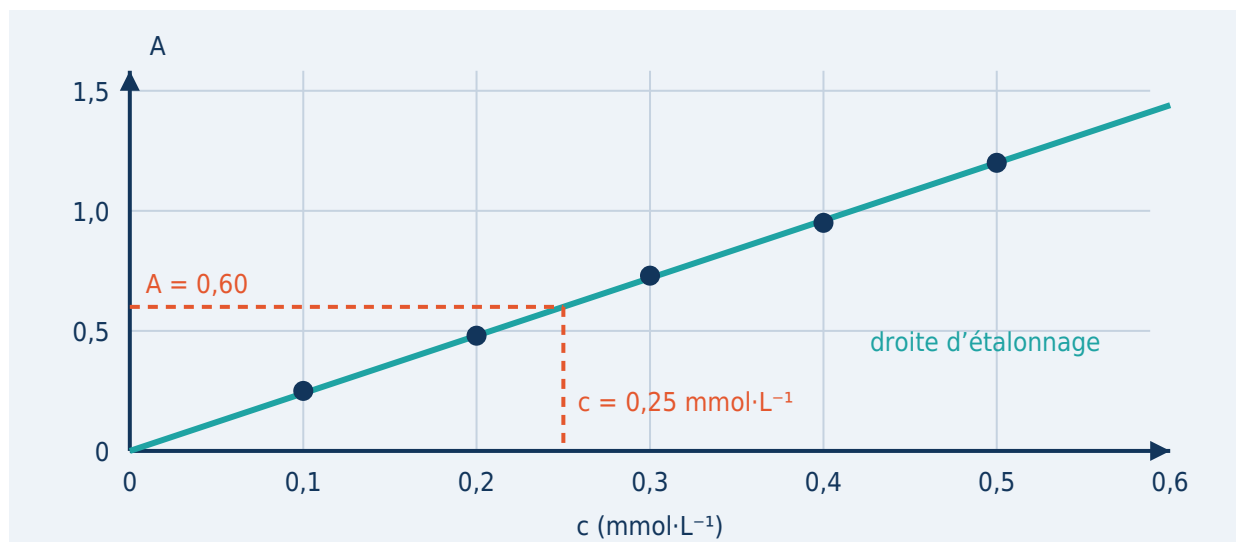
Cette loi n'est valable qu'en solution diluée, en pratique pour A inférieure à 1,5 environ. Au-delà, la proportionnalité n'est plus respectée : il faut diluer. Si plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde, les absorbances **s'additionnent** : $A = A_1 + A_2$.

APPLICATION NUMÉRIQUE

Une solution de permanganate de potassium, mesurée à 530 nm dans une cuve de 1,0 cm, a pour absorbance $A = 0,48$. On donne $\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Alors $c = A \div (\epsilon \times l) = 0,48 \div (2,4 \times 10^3 \times 1,0) = \mathbf{2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$. Le résultat est donné avec deux chiffres significatifs, comme les données.

Déterminer une concentration par étalonnage

Quand ϵ n'est pas connu, on réalise une **gamme d'étalonnage** : on prépare par dilution d'une solution mère plusieurs solutions filles de concentrations connues et on mesure leur absorbance à λ_{max} . La dilution conserve la quantité de matière de soluté : $c_0 \times V_0 = c_f \times V_f$, avec un facteur de dilution $F = c_0 \div c_f = V_f \div V_0$. On trace ensuite la courbe $A = f(c)$: c'est une droite passant par l'origine, dont le coefficient directeur est k .



Cinq solutions étalons (points) permettent de tracer $A = f(c)$. Une solution inconnue d'absorbance 0,60 a une concentration de 0,25 mmol·L⁻¹.

EXEMPLE

La droite précédente passe par le point (0,50 mmol·L⁻¹ ; 1,20) : son coefficient directeur vaut $k = 1,20 \div 0,50 = 2,4 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L}$, soit $2,4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour $A = 0,60$, on trouve $c = 0,60 \div 2,4 \times 10^3 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 0,25 mmol·L⁻¹, ce que confirme la lecture graphique.

Suivre l'évolution d'un système au cours du temps

Si une espèce colorée est consommée ou formée, l'absorbance varie avec le temps. Prenons la transformation lente entre les ions peroxodisulfate et les ions iodure : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$. Seul le diiode I_2 absorbe à 460 nm. À chaque instant, la loi de Beer-Lambert donne $[\text{I}_2] = A \div (\epsilon \times l)$, donc l'avancement :

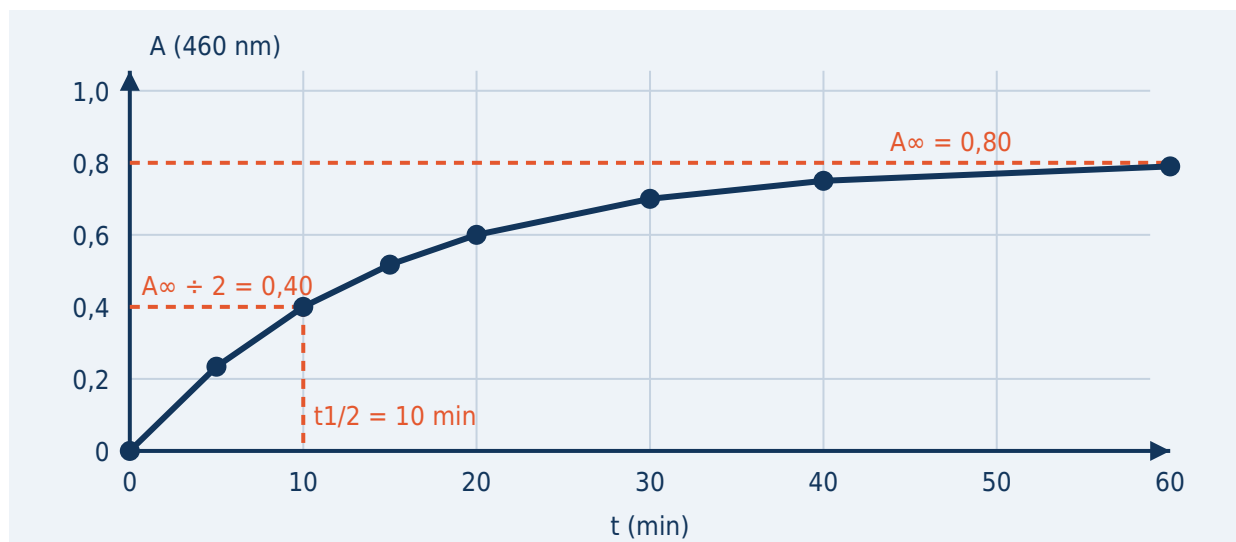
FORMULE À RETENIR

$$x(t) = [\text{I}_2](t) \times V = A(t) \times V \div (\epsilon \times l)$$

x en mol ; V volume de la solution en L ; A sans unité ; ϵ en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; l en cm.

DÉFINITION

Le **temps de demi-réaction** $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = x_f \div 2$ (pour une transformation totale, $x_f = x_{\text{max}}$).



Suivi de la formation du diiode : l'absorbance atteint la moitié de sa valeur finale (0,40) au bout de $t_{1/2} = 10$ min.

APPLICATION NUMÉRIQUE

Données : $\epsilon(I_2) = 8,0 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $l = 1,0 \text{ cm}$, $V = 50,0 \text{ mL} = 0,0500 \text{ L}$. À $t = 10$ min, $A = 0,40$: $[I_2] = 0,40 \div (8,0 \times 10^2 \times 1,0) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc $x = 5,0 \times 10^{-4} \times 0,0500 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$. À la fin, $A_{\infty} = 0,80$ donne $x_f = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$. Comme $x(10 \text{ min}) = x_f \div 2$, on a $t_{1/2} = 10 \text{ min}$.

La vitesse d'une transformation dépend de **facteurs cinétiques** : la température et les concentrations des réactifs. Une élévation de température ou une concentration plus forte diminue en général le temps de demi-réaction.

ERREUR FRÉQUENTE

L'absorbance n'a pas d'unité, ϵ et k en ont une. N'oublie pas de convertir les largeurs de cuve en cm avant d'appliquer $A = \epsilon \times l \times c$, et de convertir le volume en litres pour calculer un avancement. Enfin, la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus au-delà de $A \approx 1,5$: une valeur de 2,8 n'est pas exploitable sans dilution.

L'essentiel à retenir

- L'absorbance $A = \log(I_0 \div I)$ est sans unité ; elle dépend de la longueur d'onde.
- On mesure à λ_{max} après avoir fait le blanc avec le solvant.
- Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon \times l \times c$, valable en solution diluée et en lumière monochromatique.
- L'étalonnage donne une droite $A = k \times c$ passant par l'origine ; on en déduit une concentration inconnue.
- Pour une dilution : $c_0 \times V_0 = c_f \times V_f$.
- $x(t) = A(t) \times V \div (\epsilon \times l)$; $t_{1/2}$ est la durée pour atteindre $x_f \div 2$.
- La température et la concentration sont des facteurs cinétiques.