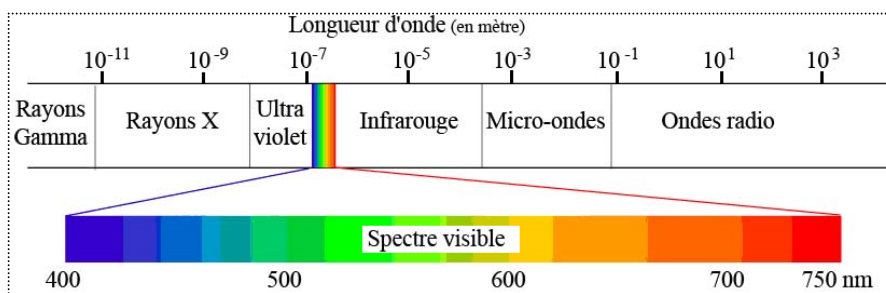


DOC 05

Analyse spectrale de la matière par spectroscopie UV-VISIBLE



Présentation de la spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse d'échantillons et d'identification d'espèces chimiques.

Cette technique est basée sur l'étude des interactions de la matière avec des radiations électromagnétiques.

On parle de « **spectroscopie UV-visible** », lorsque la matière étudiée est traversée par de la lumière appartenant au domaine de l'ultraviolet et du visible.

On parle de « **spectroscopie IR** », lorsque la matière étudiée est traversée par de la lumière appartenant au domaine de l'infra-rouge.

Remarque

Nous étudierons dans ce chapitre uniquement la spectroscopie UV-visible ; la spectroscopie IR sera vue ultérieurement.

La couleur d'une solution

Lorsque la lumière blanche, composée de multiples couleurs (*violet, bleu, vert, jaune, orange, rouge*), traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise.

Les couleurs transmises donnent dans l'œil, par synthèse additive, la couleur de la solution.

Exemple :

Une solution de permanganate de potassium (de couleur magenta), traversée par de la lumière blanche, absorbe les couleurs dans le domaine du vert ; la lumière transmise contient donc les couleurs violet, bleu, jaune, orange, et rouge. La synthèse additive de ces couleurs donnent du magenta

► ► Lorsqu'une espèce chimique absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées.

Longueurs d'ondes absorbées (nm)	Couleur « absorbée » par le corps	Couleur complémentaire
400-435	Violet	Vert-jaunâtre
435-480	Bleu	Jaune
480-490	Bleu-verdâtre	Orange
490-500	Vert-bleuâtre	Rouge
510-560	Vert	Pourpre
560-580	Vert-jaunâtre	Violet
580-595	Jaune	Bleu
595-610	Orange	Bleu-verdâtre
610-750	Rouge	Vert-bleuâtre



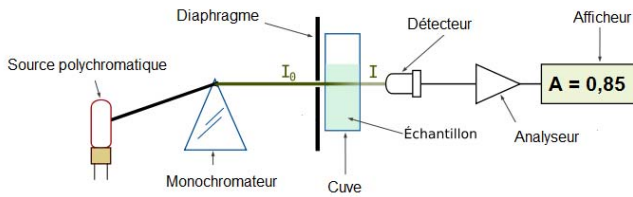
► ► Lorsqu'une espèce chimique absorbe plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées

Remarque :

La couleur de la solution dépend de la couleur de la lumière incidente

Absorbance d'une solution

Le spectrophotomètre



▪ Dans un **spectrophotomètre**, une cuve contenant une solution est traversée par une radiation lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ .

L'intensité lumineuse I_{transmis} du faisceau transmis est inférieure à l'intensité lumineuse I_{incident} du faisceau incident.

Le spectrophotomètre mesure ces intensités, puis calcule une grandeur notée A et appelée **ABSORBANCE**

$$A = \log\left(\frac{I_{\text{incident}}}{I_{\text{transmis}}}\right)$$

→ Plus le rayonnement est absorbé par la solution, plus la valeur de A est importante.

L'absorbance dépend

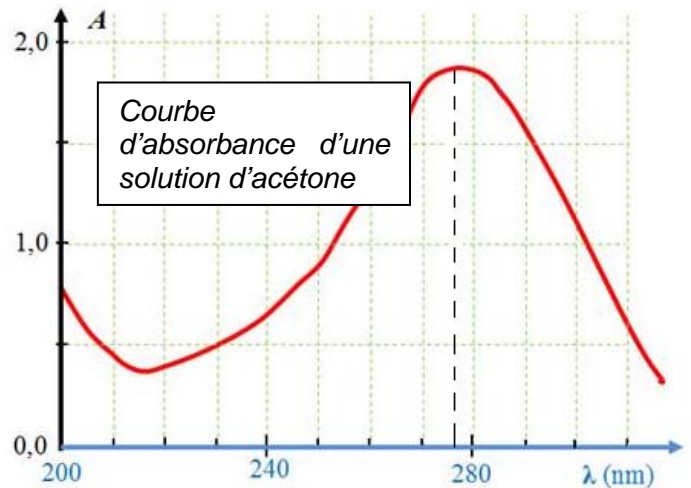
- de l'épaisseur de solution traversée
- de la longueur d'onde de la radiation
- de la concentration de la solution

Les courbes d'absorbance

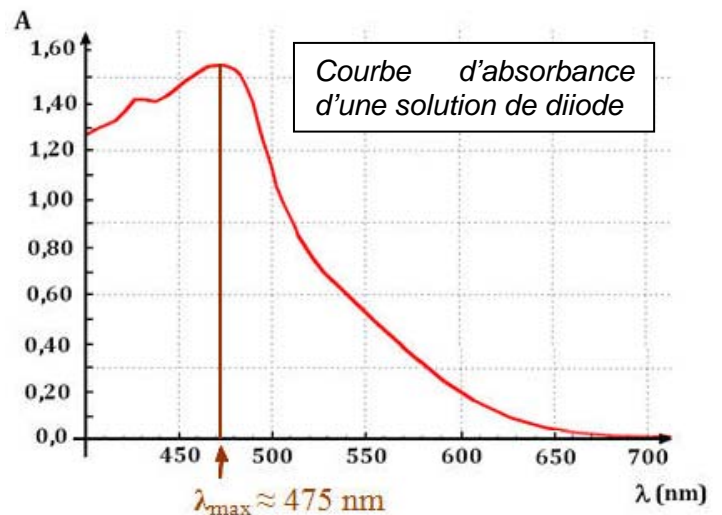
▪ Dans un spectrophotomètre, la longueur d'onde de la lumière incidente varie automatiquement; l'appareil peut ainsi mesurer l'absorbance de la solution pour différentes longueurs d'onde.

↳ On peut alors représenter l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde: le graphique obtenu est appelé **courbe d'absorbance**:

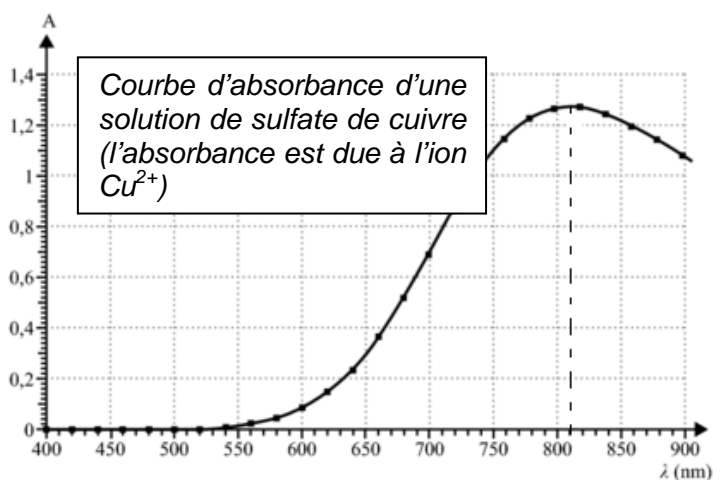
- Cette courbe est en forme de cloche, caractéristique de l'espèce chimique présente dans la solution et donnant sa couleur à la solution.
- cette courbe possède un maximum, pour une longueur d'onde notée λ_{max}



La solution est incolore car λ_{max} se trouve dans le domaine de l'UV; la solution transmet toutes les couleurs du domaine du visible

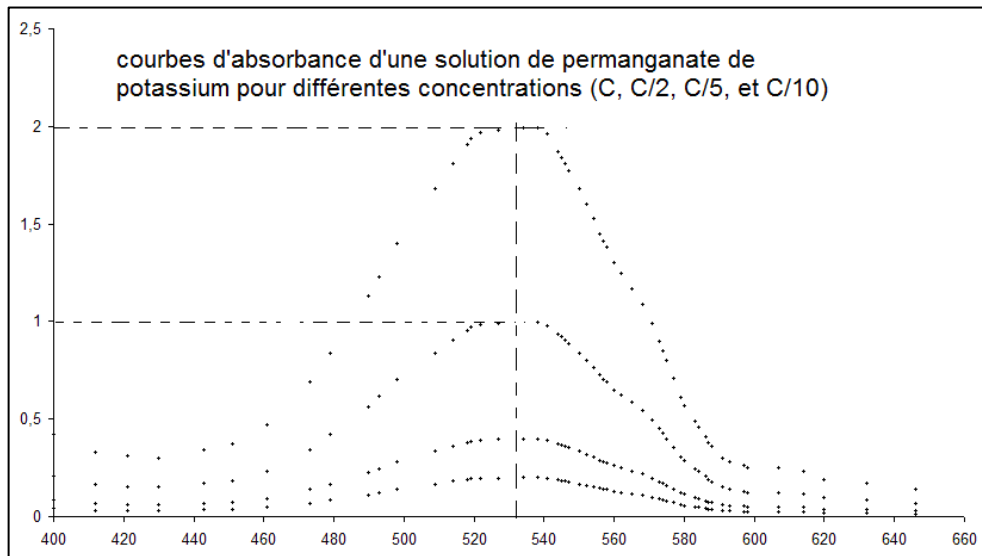


La solution aqueuse de diiode qui absorbe dans le bleu ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$) donne des solutions de couleur orange.



Les ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, qui absorbent dans le rouge-orangé ($\lambda_{\text{max}} = 810 \text{ nm}$) donnent des solutions de couleur bleue.

Loi de Beer-Lambert



La loi de Beer-Lambert

On remarque dans la courbe précédente :

- Lorsque l'on dilue par 2 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 2
- Lorsque l'on dilue par 5 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 5
- Lorsque l'on dilue par 10 une solution de permanganate de potassium, son absorbance est divisée par 10

On peut généraliser ce résultat :

► ► Pour de faibles concentrations, l'absorbance A d'une espèce X en solution est, pour une longueur d'onde donnée, proportionnelle à sa concentration [X]:

$$A = k \times [X]$$

- K dépend de la longueur d'onde λ et de la largeur ℓ de la cuve.
- A est sans unité
- [X] est en mol.L^{-1}

Utilisation de la loi de Beer-Lambert

- On utilise la loi de Beer-Lambert afin de déterminer la concentration d'une solution (en général colorée)

(1) : Réalisation d'une « échelle de teinte » :

- Par dilutions successives d'une solution initiale concentrée (appelée « solution mère »), on obtient une gamme de solutions diluées de la même espèce chimique, solutions appelées « solutions étalons »

(2) : Mesure d'absorbances

- Lorsque l'on fait des relevés d'absorbance, pour différentes concentrations (afin de tracer la droite $A = f$)

- On règle le spectrophotomètre de façon à ce que la lumière traversant la cuve ait une longueur d'onde très proche de λ_{max} , afin d'avoir des valeurs d'absorbances les plus grandes possibles.

- On mesure les absorbances des solutions étalons

(3) : Tracé de la courbe

- On trace la droite $A = f(C)$ (appelée « droite d'étalonnage ») dont on peut déterminer l'équation

(4) : Concentration inconnue

- On mesure l'absorbance de la solution dont on désire déterminer la concentration

- A l'aide de la droite d'étalonnage ou de son équation, on détermine la concentration inconnue