

Spectrophotométrie

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultra-violet et le visible est une technique très employée en analyse physico-chimique. Certaines molécules ou ions sont capables d'absorber le rayonnement ultra-violet ($1 < 400 \text{ nm}$) ou visible ($400 < 1 < 800 \text{ nm}$); ainsi la cinétique de la réaction des ions iodure (I^- incolore) avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 incolore) peut être suivie en examinant l'apparition des ions I_3^- (brun) dans la solution. Différentes situations permettent l'emploi de la spectrophotométrie en cinétique chimique :

- un réactif (ou un produit) présente un spectre d'absorption UV-visible alors que le produit (ou le réactif) n'absorbe pas. Ainsi, il est possible de suivre une réaction telle que celle du dibrome sur le dihydrogène grâce à l'absorption de la lumière visible par le dibrome ;
- réactifs et produits présentent des maxima dans leurs spectres d'absorption ; dans ce cas il est nécessaire de connaître les coefficients d'absorptivité molaire des espèces en présence et de procéder à un étalonnage pour effectuer des mesures cinétiques. L'absorption de la lumière par une solution est régie par la loi de **BEER-LAMBERT** dans le cas de centres absorbants indépendants :

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A(\lambda) = \sum_i \varepsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot c_i$$

dans laquelle :

- I_0 est l'intensité lumineuse du faisceau incident ;
- I , l'intensité lumineuse du faisceau après son passage dans la solution (l'intensité lumineuse correspond à un flux d'énergie lumineuse, c'est-à-dire à la quantité d'énergie traversant une surface unité par unité de temps, elle s'exprime en $W \cdot m^{-2}$ (S.I.) ;
- $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'absorptivité molaire à la longueur d'onde λ (ε dépend également de la nature de la substance étudiée, de la nature du solvant et dans une moindre mesure, de la température) ;
- c_i la concentration de l'espèce en solution ;
- l la longueur de la cuve traversée par le faisceau (en général 1 cm).

La linéarité de cette loi est vérifiée pour les solutions diluées en présence d'une radiation monochromatique. Les mesures sont réalisées au moyen d'un spectrophotomètre à un ou deux faisceaux. Le système à deux faisceaux permet des mesures plus précises par comparaison directe de la solution à étudier et d'une solution de référence.

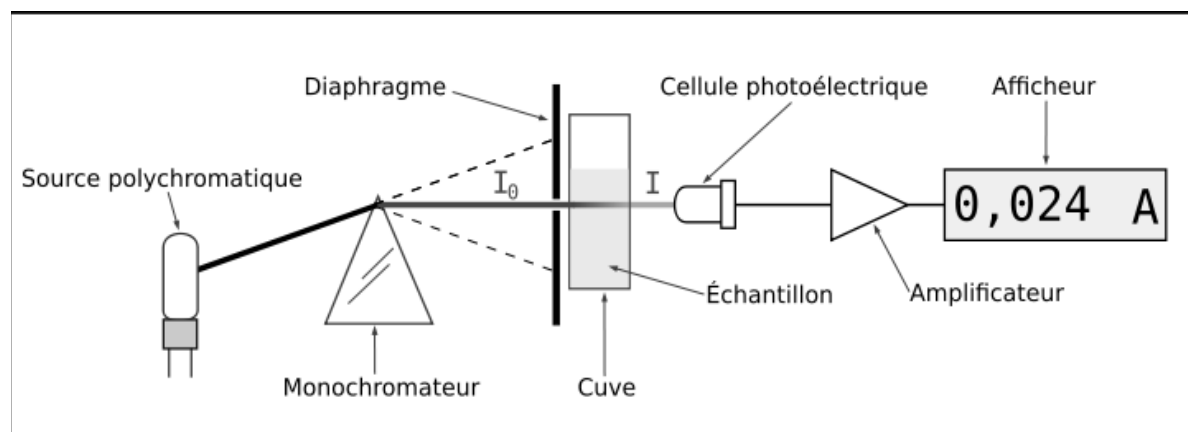


FIGURE 1 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre

Les mesures d'absorption sont effectuées aux valeurs de λ_{max} (longueur d'onde du maximum d'absorption du rayonnement par l'espèce chimique) afin d'augmenter la sensibilité de la méthode et de diminuer l'incertitude sur la mesure.

Remarque 1 :

- Si 90% de l'intensité lumineuse est absorbée $\frac{I_0}{I} = 10$ et $A = 1$
- Si 99% de l'intensité lumineuse est absorbée $\frac{I_0}{I} = 100$ et $A = 2$

Remarque 2 : La couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur correspondant au maximum d'absorption. Dans le TP avec le violet de méthyle, $\lambda_{max} = 580 \text{ nm}$ (jaune-vert). La couleur perçue est à l'opposé sur le cercle des couleurs, c'est à dire bleu-violet.

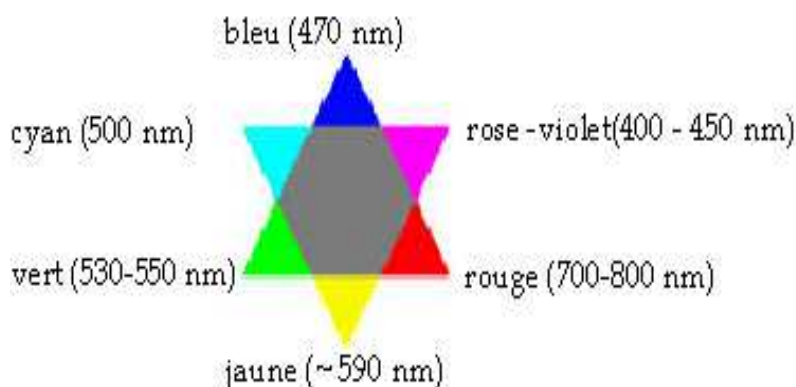


FIGURE 2 – Roue de couleurs

Exemple d'utilisation : On souhaite déterminer la composition d'un sirop de menthe en colorant. Les deux colorants sont le E131 et le E102.

On mesure l'absorbance du sirop dilué 10 fois à différentes longueurs d'onde. A $\lambda = 425 \text{ nm}$, $A_{425} = 0,674$ et à $\lambda = 630 \text{ nm}$, $A_{630} = 0,981$. La longueur des cuves est $l = 1 \text{ cm}$

Les coefficients d'absorption molaire ε (unité $L.g^{-1}.cm^{-1}$) préalablement déterminés par une méthode d'étalonnage sont recensés dans le tableau suivant :

	à 425 nm	à 630 nm
jaune E102	43,1	0
Bleu E131	9,2	169

réponse : $C_{E102} = 0,14 \text{ g.L}^{-1}$ et $C_{E131} = 0,0585 \text{ g.L}^{-1}$