

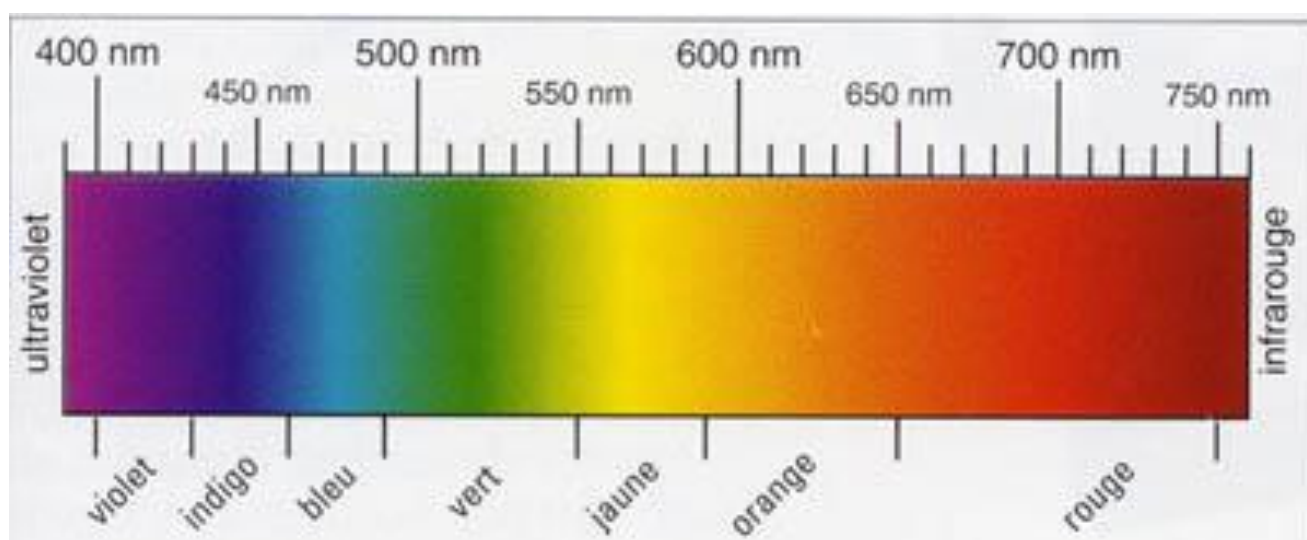
ANALYSE SPECTRALE

Spectroscopie UV-Visible

1- Spectre de la lumière blanche

Le spectre de la lumière visible est caractérisé par des longueurs d'ondes allant de 400 nm à 750 nm.

- La partie bleue du spectre va de 400 à 480 nm.
- La partie verte du spectre va de 500 à 570 nm.
- La partie rouge du spectre va de 600 à 750 nm environ.
- En dessous de 350 nm c'est le domaine des ultra violets.
- Au-dessus de 750 nm c'est le domaine de l'infra rouge.



Le nanomètre (nm) correspond à un milliardième de mètre:

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

2- Synthèse des couleurs

On peut simplifier le spectre en considérant que notre œil voit essentiellement les radiations bleues, vertes et rouges et recompose les couleurs intermédiaires.

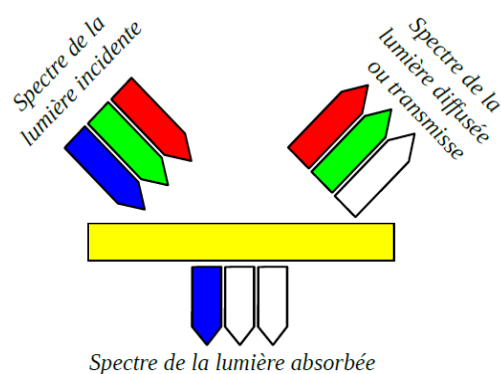
Ainsi on peut utiliser les règles qualitatives suivantes pour la composition des couleurs.

- Le mélange R + V + B donne du blanc.
- L'absence de lumière colorée donne du noir.
- Le mélange R + B donne du magenta.
- Le mélange R + V donne du jaune.
- Le mélange B + V donne du cyan

Quand un objet est éclairé ou traversé par la lumière, il va absorber certaines couleurs et réémettre les couleurs non absorbées dont on verra le mélange.

Notre perception des couleurs interprétera ce mélange réfléchi ou transmis par l'objet.

Selon le schéma ci-contre, l'objet de couleur jaune est éclairé en lumière blanche, il absorbe la partie bleue du spectre, et réémet les parties rouges et vertes, donnant une teinte jaune à cet objet.

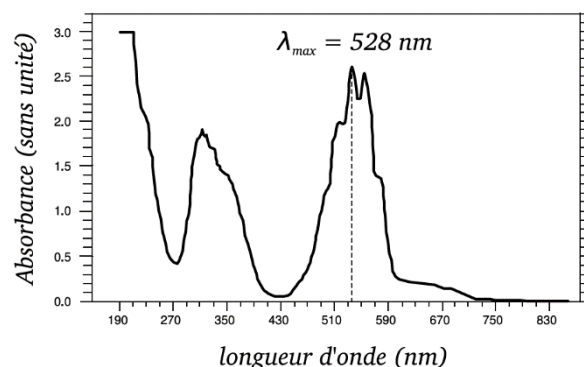


3- Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption d'une espèce chimique décrit la manière dont la lumière incidente est absorbée par l'espèce en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

On trace un graphe de l'intensité lumineuse absorbée (ou transmise) en fonction de la longueur d'onde de la radiation lumineuse.

Ci-contre, le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de permanganate de potassium. L'absorbance maximale dans le visible se situe vers 528 nm.



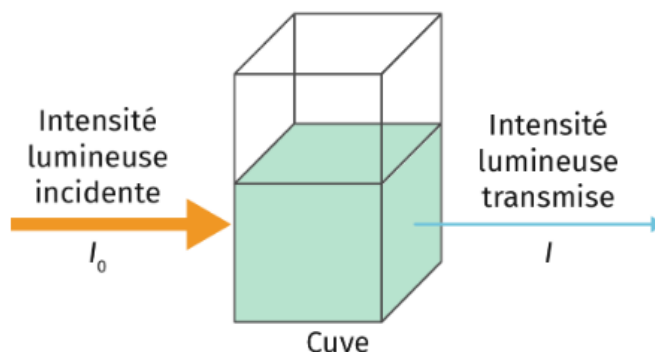
4- Absorbance

On éclaire une cuve de longueur l avec une lumière colorée (autour de la longueur d'onde λ_{\max}).

On mesure l'intensité I_0 du faisceau traversant une cuve remplie de solvant, et l'intensité I du faisceau traversant la cuve remplie d'une solution colorée de concentration C en mol.L^{-1} .

On appelle transmittance T le rapport entre l'intensités I et I_0 :

$$T = \frac{I}{I_0}$$



Ce rapport varie de 0 % à 100 %.

On appelle absorbance A la quantité:

$$A = \log(T) = \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

En général, un spectrophotomètre fournit directement la valeur de A .

Les ordres de grandeurs pour A vont de 0 à 4 pour de bons appareils de mesure.

5- Loi de Beer Lambert

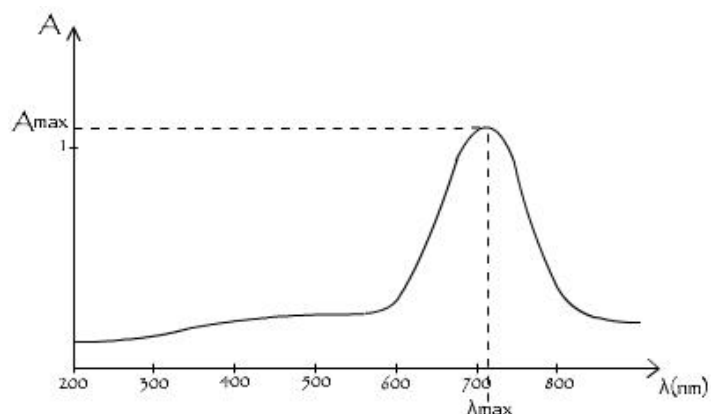
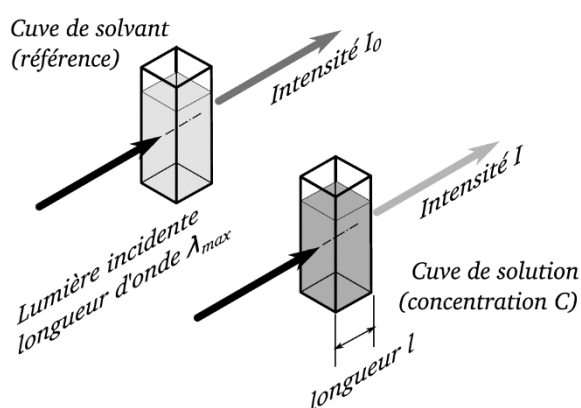
L'absorbance d'une solution colorée $A(\lambda)$ de concentration C est donnée par la relation:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).L.C$$

- $A(\lambda)$: Absorbance (sans unité).
- $\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'absorption molaire qui dépend du solvant de la température et de la longueur d'onde (unité: $\text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$).
- L : Epaisseur de solution traversée (unité: m)
- C : Concentration de la solution (unité: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Remarque: Si la concentration C est trop grande l'absorbance est trop élevée, cette loi n'est plus valable, il faut alors diluer la solution.

Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la longueur d'onde λ_{max} du maximum d'absorption et par la valeur du coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\lambda_{\text{max}})$ correspondante.



6- Couleur et absorbance d'une solution colorée

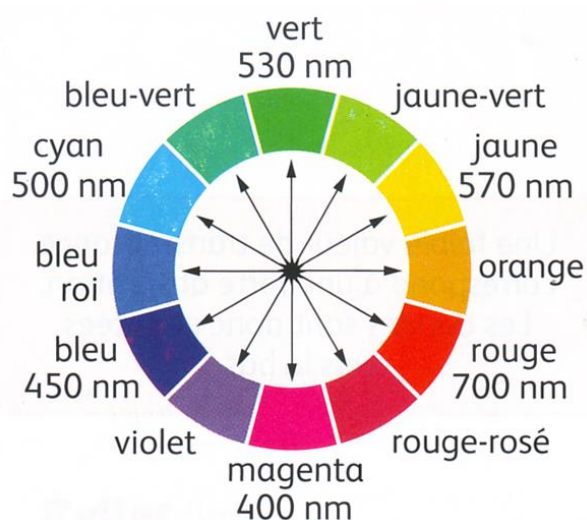
La couleur d'une espèce chimique éclairée par une lumière blanche est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

Elle est le résultat du mélange des couleurs des radiations transmises.

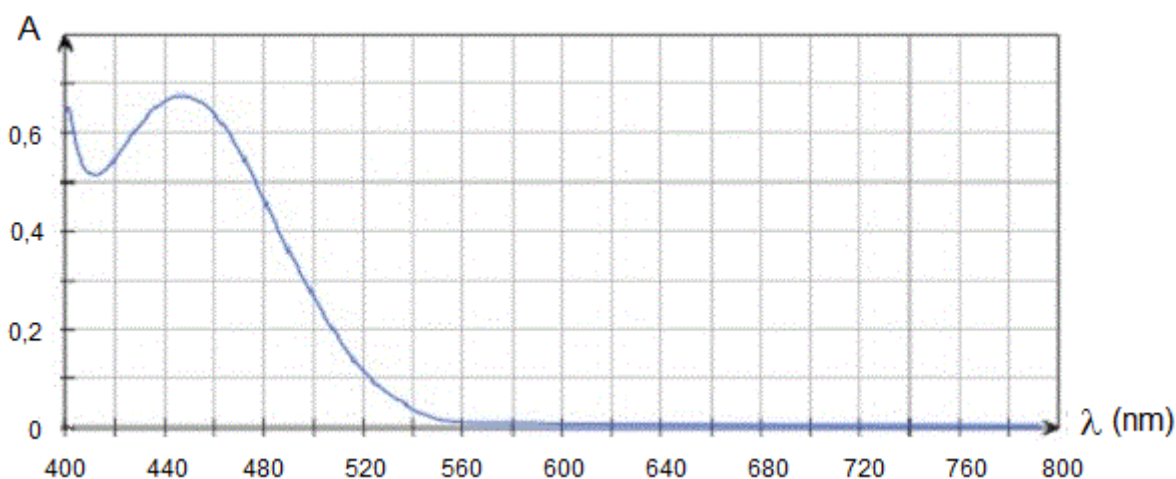
Une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quel que soit λ .

La couleur d'une espèce est la somme des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe.

Le cercle chromatique ci-dessous représente quelques couleurs ainsi que leur couleur complémentaire (au bout de la flèche)



Par exemple, le spectre d'absorption du dichromate de potassium ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$) compris entre 400nm et 800nm est le suivant:



Pour ce spectre on aura $\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}$.

Il absorbe donc les radiations violettes, bleues et une partie des radiations vertes.

Sa couleur est donc la somme des couleurs complémentaires qui sont (d'après le cercle chromatique) le jaune orangé, l'orange et le rouge. La solution a en effet une couleur orangée.

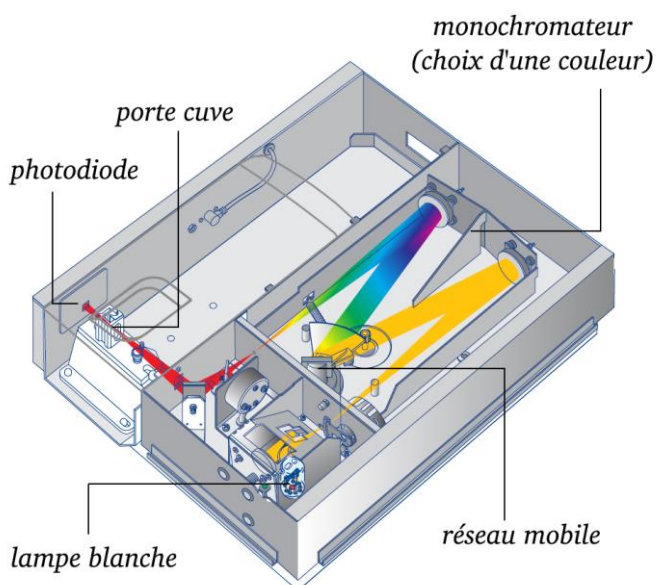


7- Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

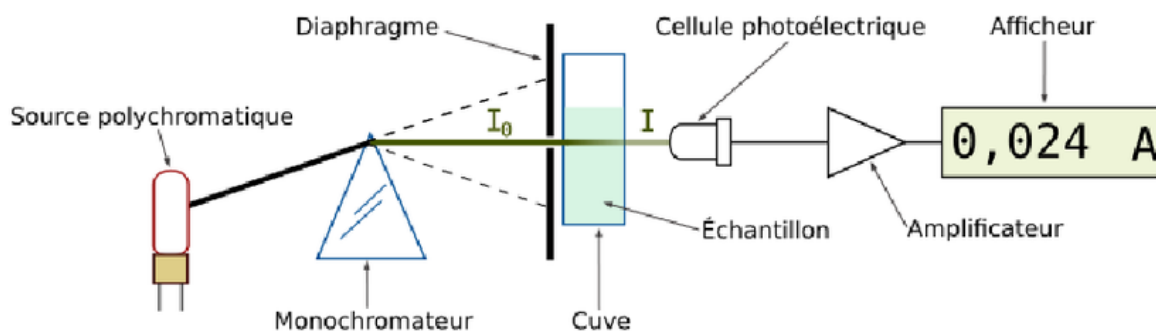
Le spectrophotomètre est un appareil de laboratoire qui permet de mesurer l'absorbance A d'une solution colorée, à une certaine longueur d'onde, en lumière visible, et parfois dans le proche ultra violet.

Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de:

- **Une source de lumière blanche.**
- **Un monochromateur** permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise (sur le schéma la longueur d'onde vaut 551 nm)
- **Un séparateur de faisceau.** En sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser.
- La comparaison des 2 faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'**absorbance A** de l'échantillon.



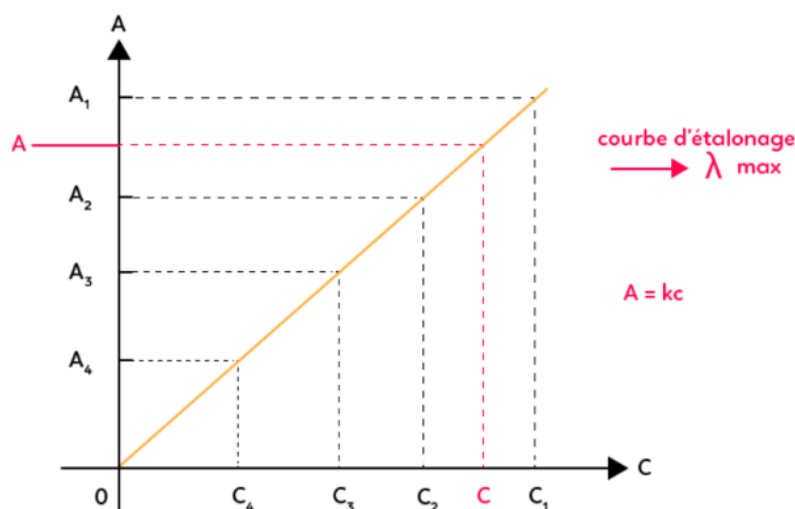
Les spectrophotomètres peuvent afficher l'absorbance pour les plus simples et tracer le spectre d'absorbance complet pour les plus évolués. C'est un appareil standard présent dans les laboratoires de chimie.



Pour mesurer une absorbance au spectrophotomètre, on procède en plusieurs étapes:

- Déterminer la longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle le spectre d'absorption de l'espèce chimique présente une absorbance maximale.
- Faire le blanc, c'est-à-dire mesurer l'absorbance du solvant pur, qui servira de référence.
- Pour la longueur d'onde λ_{\max} , mesurer l'absorbance des solutions étalons et réaliser la droite d'étalonnage représentant la loi de Beer-Lambert, $A = k \times C$.
- Mesurer l'absorbance A de la solution à doser.
- Déterminer sa concentration C en exploitant la courbe d'étalonnage.

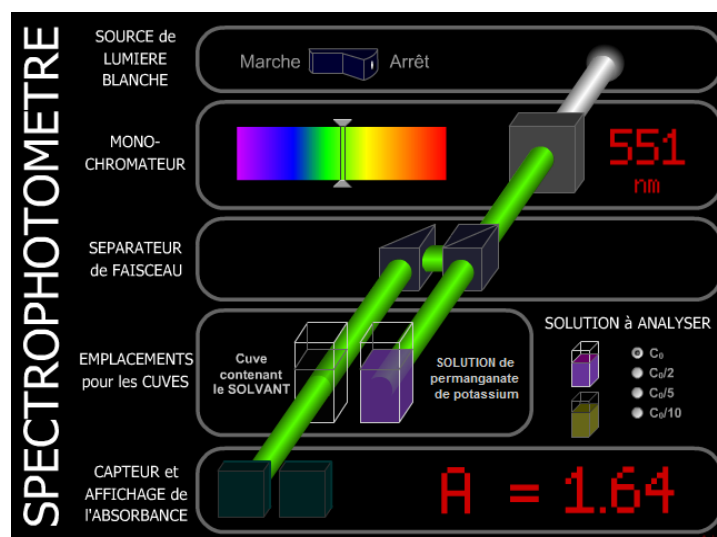
La courbe $A=f(\lambda)$ qui représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ est appelée le spectre de l'échantillon.



Attention: Lors des mesures d'absorbances, il faut impérativement garder les faces des cuves propres et bien rincer une cuve ayant contenu une solution de forte concentration.

On peut utiliser une simulation de spectrophotomètre en faisant varier les différents paramètres de l'animation.

On observe comment évolue l'absorbance en fonction de la longueur d'onde puis de la concentration pour une solution de permanganate de potassium.



La courbe ci-dessous représente l'absorbance pour les formes acide (HIn) et basique (In⁻) du BBT (Bleu de BromoThymol).

