



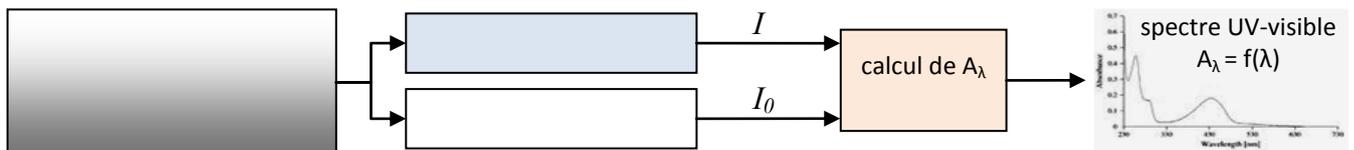
## 1. Principe et définitions

### 1.1. Absorption des espèces chimiques

Rappel (1<sup>ère</sup> S) : Les molécules organiques colorées présentent au moins 7 doubles liaisons **conjuguées**. Deux doubles liaisons entre atomes sont dites **conjuguées** si elles ne sont séparées que par une liaison simple.

Les espèces chimiques inorganiques comme les ions permanganate  $MnO_4^-$  ou  $Cu^{2+}$  ou encore les molécules de diiode  $I_2$ , d'ozone  $O_3$  absorbent également dans le domaine UV-visible.

### 1.2. Spectre UV-visible



L'absorbance est une grandeur sans dimension, toujours positive.

Remarque : le rapport  $\frac{I}{I_0}$  est la transmittance  $T_\lambda$ , grandeur sans dimension comprise entre 0 et 1, en général exprimée en % et relié à l'absorbance par  $A_\lambda = -\log T_\lambda$

La plupart du temps, le spectre  $A_\lambda = f(\lambda)$  obtenu présente une ou plusieurs bandes d'absorption caractérisées par un maximum pour une longueur d'onde donnée noté  $\lambda_{max}$ . La couleur de l'espèce chimique correspond alors à la couleur complémentaire (voir ci-contre).

$\lambda$ (nm)	Couleur absorbée	Couleur complémentaire
650-780	Rouge	Bleu-vert
595-650	Orange	Bleu verdâtre
560-595	Jaune-vert	Violet
500-560	Vert	Rouge-violet
490-500	Vert bleuâtre	Rouge
480-490	Bleu verdâtre	Orange
435-480	Bleu	Jaune
380-435	Violet	Jaune-vert

Voir l'animation : [http://www.ostralo.net/3\\_animations/swf/spectro.swf](http://www.ostralo.net/3_animations/swf/spectro.swf)

### 1.3. Exploitation

La loi de Beer-Lambert (vue en 1<sup>ère</sup> S), relie  $A_\lambda$  à la concentration de la solution étudiée :

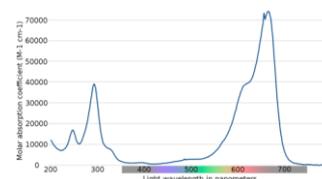
$\ell$  (en cm) est la longueur de l'échantillon traversée par la lumière,  $c$  (en mol.L<sup>-1</sup>) est la concentration de la solution.

$\epsilon_\lambda$  (en mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>)

$\epsilon_\lambda$  est caractéristique de l'espèce chimique, indépendamment de la longueur de la cuve et de la concentration dans un solvant donné : plus  $\epsilon_\lambda$  est élevée, plus l'espèce est absorbante c'est-à-dire plus l'intensité de la coloration est grande ; on peut ainsi comparer les espèces de "même" couleur.

Dans le cas d'un mélange contenant plusieurs espèces colorées, l'absorbance du mélange est :

A partir du spectre UV-visible d'une solution de concentration  $c$ , on peut calculer  $\epsilon$  pour toute longueur d'onde dans le domaine d'étude. La courbe obtenue  $\epsilon_\lambda = f(\lambda)$  est le **spectre UV-visible de l'espèce chimique** étudiée.



Exercices d'application : n°7\*, 15 p123...

n°26 p129 (voir Chapitre 6 "Corrigés des parcours en autonomie" sur le site compagnon)

## 2. Dosage par étalonnage

### 2.1. Mode opératoire

La loi de Beer-Lambert est applicable pour une mesure d'absorbance pas trop élevée ( $A < 2$ ), c'est-à-dire pour des concentrations relativement faibles.

Ainsi, il est parfois nécessaire de réaliser une dilution de l'échantillon dosé pour obtenir une concentration "encadrée" par la gamme des solutions étalons (voir TPI-04,1 Couleur menthe à l'eau et TPI-04,2 De quoi rester sceptique).

La mesure de la concentration est obtenue par lecture directe sur la droite d'étalonnage.

(Voir cours de 1<sup>ère</sup> S : I-05 Absorbance de solutions colorées §3)

*Remarque* : la concentration peut être obtenue par calcul après détermination du coefficient directeur de la droite

$$A_\lambda = f(c) : c = \frac{A_\lambda}{k} \quad (k = \epsilon_\lambda \times \ell)$$

### 2.2. précision

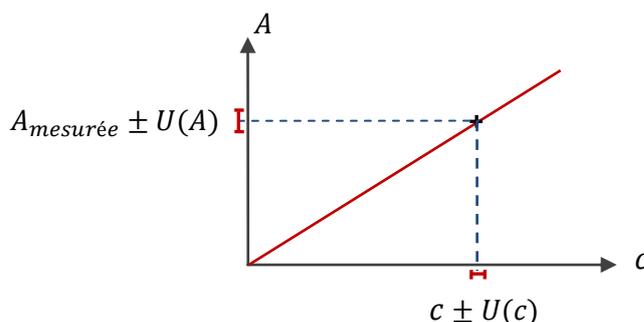
Pour réaliser un dosage, le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{max}$  c'est-à-dire pour un coefficient d'absorption molaire maximal ( $\epsilon_{max}$ ).

L'intérêt est d'abaisser l'incertitude relative  $U(A)/A_{mesurée}$  de la mesure de,  $U(A)$  étant l'incertitude absolue sur la mesure réalisée, liée en particulier à l'appareil de mesure utilisé.

La valeur de l'absorbance est  $A = A_{mesurée} \pm U(A)$ , donc plus la mesure est élevée, plus l'incertitude relative est faible.

En conséquence, l'incertitude sur la mesure de  $c$  est abaissée :  $\Delta c = U(A)/k$ .

La concentration de l'échantillon est alors  $c \pm U(c)$



Exercices d'application : n°7\* et 17 p454...