

Chapitre 5 : Dosage spectrophotométrique

Cours

A. Absorbance d'une solution colorée

1. Couleur d'une solution

Une solution colorée se comporte comme un filtre coloré. Lorsqu'elle est traversée par une lumière blanche, elle atténue l'intensité de certaines radiations qui sont dites absorbées.

La couleur d'une solution correspond aux radiations non absorbées (diffusées et/ou transmises) par la solution. Lorsqu'une radiation est principalement absorbée, la couleur de la solution est la couleur complémentaire de celle de la radiation absorbée.

Sur l'image ci-dessous (figure 1) on représente :

- Le spectre de la lumière blanche qui éclaire une cuve contenant une solution contenant des pigments de végétaux.
- Le spectre d'absorption qui montre que les couleurs violet, bleu et une partie du rouge sont absorbées.
- Le pourcentage d'absorption en fonction de la longueur d'onde.

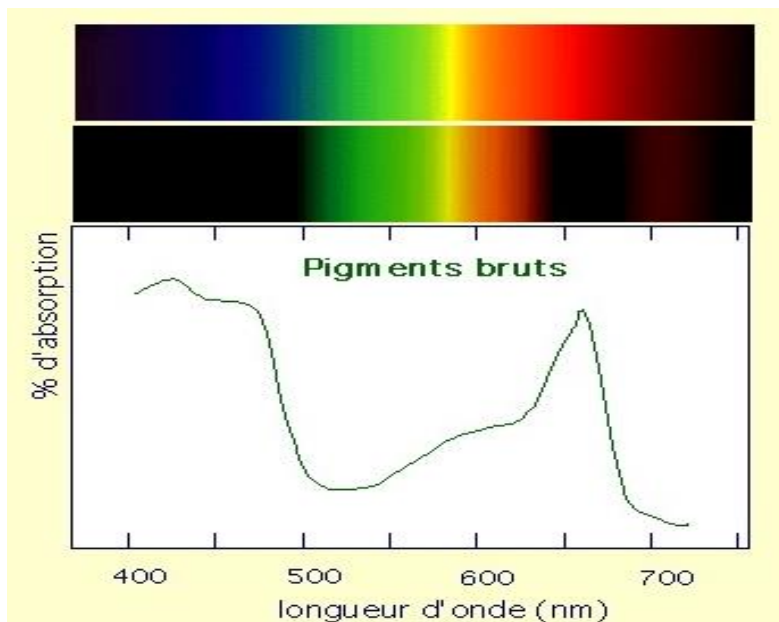


Figure 1

Sur l'image ci-dessous (figure 2) une solution magenta qui absorbe surtout le vert.



Figure 2

2. Définition de l'absorbance

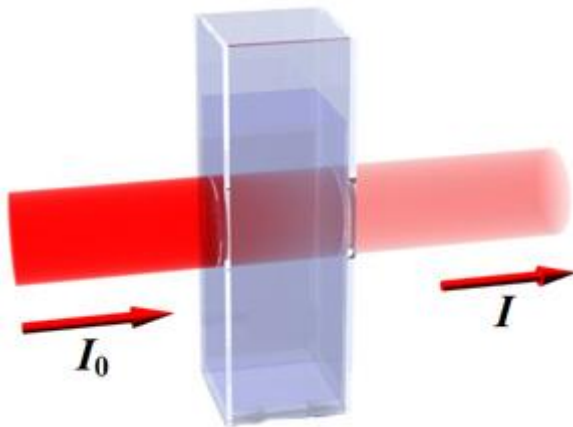


Figure 3

L'absorbance A_λ est une grandeur positive sans unité liée à l'atténuation, par la solution, de l'intensité de la radiation de longueur d'onde λ .

Sa valeur est d'autant plus grande que la lumière est plus absorbée et donc atténuée. Elle est nulle si la lumière n'est pas absorbée.

Remarque .

L'absorbance A_λ est reliée aux intensités lumineuses I_0 et I .

3. Spectre d'absorption d'une solution

Un spectrophotomètre permet de réaliser des mesures d'absorbance, pour une solution colorée donnée, à différentes longueurs d'onde. On peut alors représenter l'absorbance A_λ en fonction de la longueur d'onde λ : Le graphique obtenu est appelé spectre d'absorption.

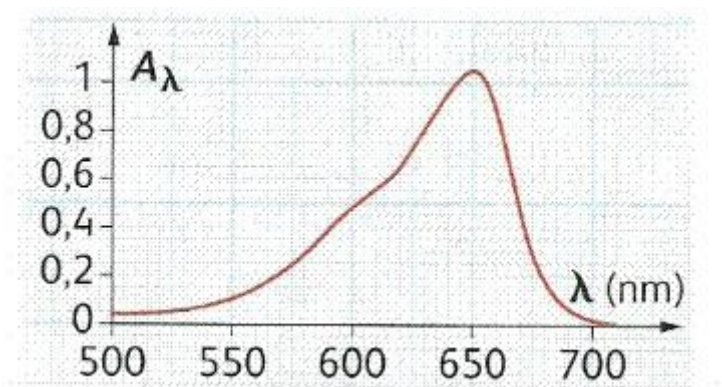


Figure 4

4. La loi de Beer-Lambert

L'absorbance A_λ (à la longueur d'onde λ) d'une solution dépend de la concentration molaire c de l'espèce colorée et de la largeur l de la cuve. Si la concentration molaire n'est pas très élevée, on a la proportionnalité :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l$$

Unités usuelles : ε_λ en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
 l en cm
 c en mol.L^{-1}
 A_λ sans unité

ε_λ , appelé coefficient d'absorption molaire, est une grandeur dépendant de la nature de l'espèce chimique et de la longueur d'onde λ .

Remarque.

On pose souvent $k = \varepsilon_\lambda l$ et donc $A_\lambda = k c$.

B. Dosages spectrophotométriques par étalonnage

1. Principe

Doser une espèce chimique dans une solution consiste à déterminer la concentration molaire c_0 de l'espèce en solution.

Le dosage par étalonnage consiste à comparer une propriété physique d'un échantillon à la même propriété physique pour une gamme d'étalons.

Sur l'image ci-dessous (figure 5) on observe six tubes à essai contenant une solution aqueuse de diiode de concentration connue mais différente dans chaque tube.



Figure 5

L'absorbance est mesurée pour chacun des tubes puis on trace A en fonction de c.

2. Choix de la longueur d'onde de travail

Le dosage par étalonnage peut être réalisé en utilisant n'importe quelle longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de la solution n'est pas nulle.

Toutefois, les incertitudes de mesure sont plus faibles en utilisant la longueur d'onde $\lambda_{\max}$ correspondant au maximum d'absorption.

Dans l'appareil est placé un filtre laissant passer les longueurs d'ondes voisines de $\lambda_{\max}$. Par conséquent la couleur du filtre est complémentaire de la couleur de la solution.

3. Exploitation de la droite d'étalonnage

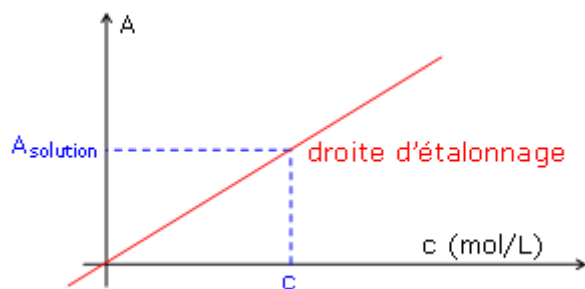


Figure 6

1° méthode : On cherche l'abscisse du point d'intersection de la droite d'étalonnage avec l'horizontale dont l'ordonnée est égale à l'absorbance de la solution de concentration inconnue.

2° méthode : On détermine le coefficient k directeur de la droite défini par $A = k c$ puis on calcule la concentration en quantité de matière $c = A/k$.

C. L'informatique au secours du chimiste

1. Utilisation du tableur

L'absorbance des solutions S_i d'une gamme étalon de cinq solutions aqueuses de l'ion permanganate est donnée ci-dessous ($l = 1,0$ cm et $\lambda = 530$ nm).

A (sans unité)	0,221	0,176	0,131	0,088	0,044
c (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	100	80	60	40	20

Une solution diluée de Dakin dans laquelle la seule espèce colorée est l'ion permanganate a une absorbance $A' = 0,14$ dans les mêmes conditions.

Déterminer la concentration en quantité d'ion permanganate c' de la solution diluée de Dakin.

1° étape

On réalise un tableau en mettant en première colonne l'abscisse c et en deuxième colonne l'ordonnée A .

c (en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	A (sans unité)
100	0,221
80	0,176
60	0,131
40	0,088
20	0,044

2° étape

On représente graphiquement A (ordonnée) en fonction de c (abscisse).

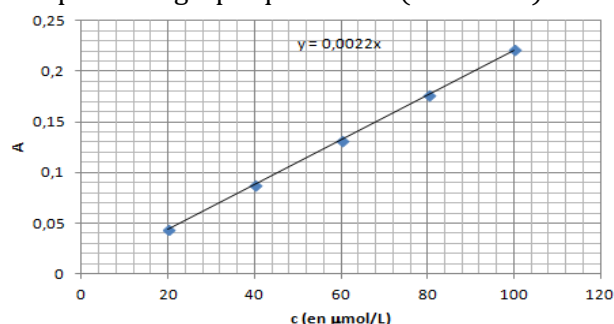


Figure 7

3^o étape

On utilise l'outil de modélisation linéaire : $A = 0,0022 c$ donc

$$c' = \frac{A'}{0,0022}$$

$$= \frac{0,14}{0,0022}$$

$$c' = 64 \mu\text{mol.L}^{-1}$$

2. Le langage Python

-Le programme suivant (figure 8) trace un nuage de points.

```
#Absorbance en fonction de la concentration

import matplotlib.pyplot as plt

#Données expérimentales
c=[100,80,60,40,20]
A=[0.221,0.176,0.131,0.088,0.044]
#déclarations pour faire un graphique
plt.figure(figsize=(10,5),dpi=400)
plt.grid()
plt.title("Absorbance en fonction de la concentration molaire",color='black')
plt.xlabel("c en micromol par litre",color='black')
plt.ylabel("A (sans unité)",color='black')
#Entrée des points sur le graphique
plt.scatter(c,A,s=10,color='blue',marker='*',alpha=1)
plt.plot
#Sauvegarde puis visualisation du graphique
plt.savefig("A = f(c).png")
plt.show()
```

Figure 8

Ci-dessous le résultat (figure 9).

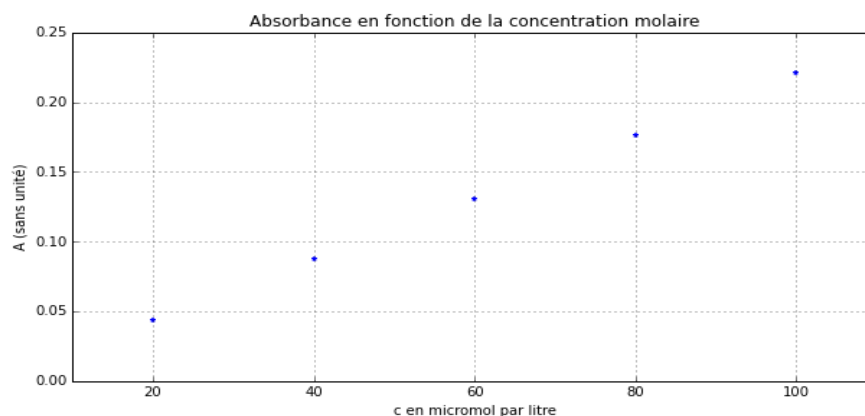


Figure 9

-Pour modéliser par une droite (figure 10).

```
#Absorbance en fonction de la concentration

from pylab import *
from numpy import *

#Données expérimentales
c=[100.,80.,60.,40.,20.,0.]
A=[0.221,0.176,0.131,0.088,0.044,0.]
#Droite de regression lineaire
x=arange(0.,100.,20.)
theta = polyfit(c,A,1)
Ar=theta[0]*x+theta[1]
#Déclarations pour faire un graphique
fig=figure(figsize=(10,5),dpi=400)
title("Absorbance en fonction de la concentration molaire",color='black')
xlabel("c en micromol par litre",color='black')
ylabel("A (sans unité)",color='black')
fig.patch.set_alpha(0.0)
#Entrée des points sur le graphique
plot(c,A,marker='*',color='blue',label="points de mesure")
plot(x,Ar,color='blue',label="regression")
legend()
#Sauvegarde puis visualisation du résultat
savefig("Ar = f(c).png")
print("Coefficient de proportionnalité k=", " ",theta[0])
```

Figure 10

Ci-dessous le résultat (figure 11).

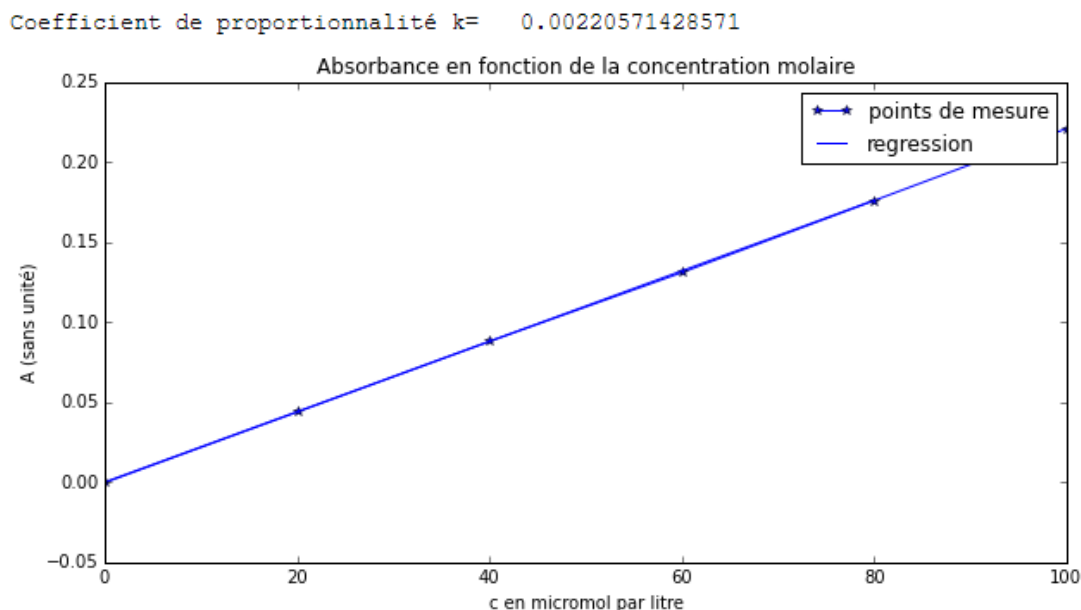


Figure 11

Exercices

N°	14	page	41
N°	15	page	41
N°	17	page	41
N°	18	page	41
N°	19	page	42
N°	22	page	42
N°	26	page	44
N°	27	page	44
N°	28	page	45
N°	32	page	46