

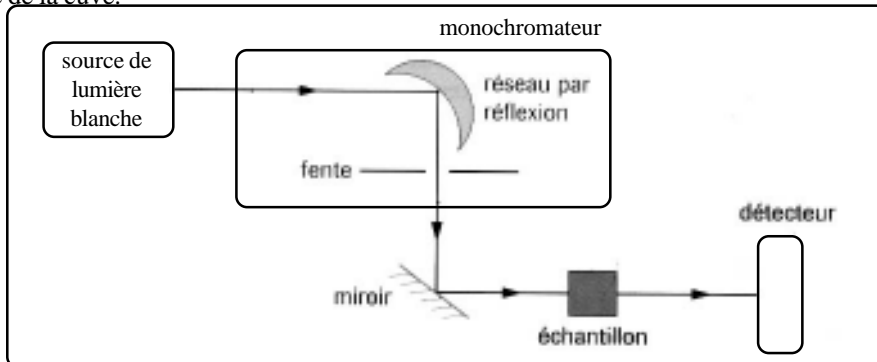
# MPI X1 LA SPECTROPHOTOMETRIE.

## 1. LE SPECTROPHOTOMETRE.

Parmi toutes les méthodes qui permettent de la concentration inconnue d'une solution, nous allons étudier en détail: la spectrophotométrie. Cette méthode est utilisée quand la réaction met en jeu des espèces colorées.

### 1.1. DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, le principe de fonctionnement est le même. La lumière blanche émise par la source est décomposée par le prisme ou un réseau. Une fente permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde. La lumière sélectionnée traverse une cuve dans laquelle est placée la solution à analyser (échantillon). un détecteur permet de mesurer l'intensité lumineuse à la sortie de la cuve.



Un spectrophotomètre comporte:

- Un monochromateur composé d'un réseau et d'une fente qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit  $\Delta\lambda$  (de l'ordre du nanomètre) autour d'une longueur d'onde  $\lambda$  appelée «bande passante». On peut faire varier la longueur d'onde  $\lambda$  dans des domaines déterminés;
- Un miroir qui permet d'envoyer le faisceau incident sur l'échantillon;
- Un détecteur qui mesure l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

### 1.2. LES GRANDEURS DONNEES PAR L'APPAREIL

Le détecteur de spectrophotomètre est relié à un circuit électronique qui permet d'afficher différentes valeurs.

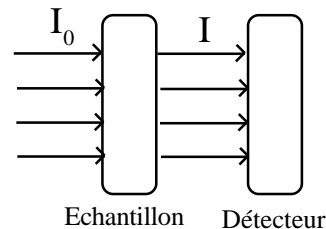
$I_0$  représente l'intensité lumineuse incidente et  $I$  l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon.

La transmission est définie par  $T = \frac{I}{I_0}$

Elle s'exprime en pourcentage et n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorption est définie par  $a = 1 - T$  Elle n'a pas d'unité. Elle est peu utilisée.

L'absorbance est définie par  $A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$  Elle s'exprime sans unité, il s'agit d'une échelle logarithmique.



## 2. PRECAUTIONS D'UTILISATION.

### 2.1. REALISER UN BLANC.

Pour que la diminution de l'intensité ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption: réflexion sur les parois de la cuve, du solvant, des autres espèces contenues dans la solution...

En vue de s'affranchir de tous ces paramètres, on réalise une opération appelée **réglage du zéro**.

Elle est effectuée avec une cuve contenant le solvant et les espèces autres que celle à étudier; cette solution s'appelle un **blanc**. Cette cuve est placée dans l'appareil et une touche permet de régler la valeur de l'absorbance à zéro et d'afficher zéro sur le spectrophotomètre.

Ce réglage doit être effectué chaque fois que la longueur d'onde de la lumière sélectionnée change.

Cliquer sur FICHER.

Puis cliquer sur OUVRIER

Choisir «Emis continu intens . spd»

Mettre la cuve d'eau distillée dans le receptacle.

Cliquer sur l'icône de la caméra.

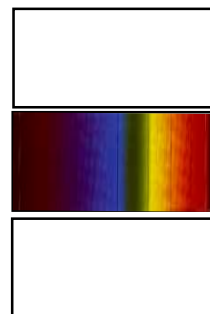
On doit visualiser l'écran 1.

Cliquer sur l'icône de la cuve.

Choisir «Fermer courbe active à l'écran».

On doit visualiser l'écran 2.

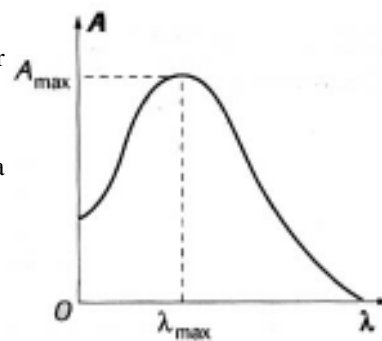
On remplace par une cuve de permanganate et on visualise l'écran 3.



## 2.2. RECHERCHE DU MAXIMUM D'ABSORPTION.

On cherche à déterminer la longueur  $\lambda_{\max}$  pour laquelle on obtient un maximum d'absorption. Pour cela, il faut tracer le spectre d'absorption de la solution contenant le soluté à titrer, c'est-à-dire la représentation graphique  $A = f(\lambda)$ . La courbe obtenue a généralement l'allure indiquée ci-contre.

L'absorbance de la solution passe par un maximum pour une valeur de la longueur  $\lambda_{\max}$ .  $\lambda_{\max}$  est la longueur d'onde que l'on choisit pour réaliser le titrage.



## 3. LA LOI DE BEER-LAMBERT.

### 3.1. ENONCE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT. (voir Tp X 3 Atelier 1).

L'absorbance d'une solution colorée dépend de plusieurs paramètres.

En résumé, l'absorbance A (sans unité) de la solution est proportionnelle:

- à la longueur l (en cm) de la solution traversée par la lumière;
- à la concentration molaire c (en mol.L<sup>-1</sup>) de cette solution.

$$A = \epsilon l c$$

Le coefficient de proportionnalité est noté  $\epsilon$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), est appelé coefficient d'extinction molaire. Il dépend de la nature de la solution et de la longueur d'onde de la lumière.

### Remarque.

Les unités utilisées ne sont pas celles du système international mais ce sont celles employées dans la pratique.

### 3.2. VALIDITE DE LA LOI DE BEER-LAMBERT.

La relation n'est vraie que dans certaines conditions:

- la lumière doit être monochromatique;
- la concentration ne doit pas être trop grande;
- la solution doit être homogène (pas de précipité, ni de formation de gaz);
- le soluté ne doit pas donner lieu à des réactions sous l'effet de la lumière incidente;
- le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant.

### 3.3. ADDITIVITE DES ABSORBANCES.

Si une solution contient plusieurs solutés absorbant la lumière, l'absorbance de la solution est égale à la somme des absorbances de chacun des solutés:  $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + \dots$

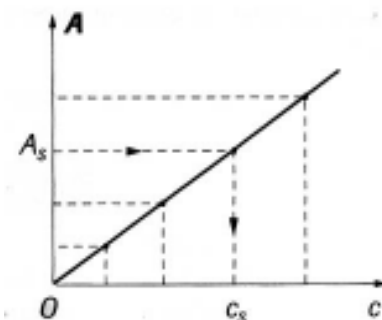
## 4. APPLICATION : TITRAGE D'UNE SOLUTION DE CONCENTRATION INCONNUE..

Le spectrophotomètre peut être utilisé pour titrer une solution colorée. Cette méthode de titrage est non destructive.

Si la loi de Beer-Lambert est bien respectée, on obtient une droite passant par l'origine. On trace ainsi une courbe d'étalonnage.

Pour effectuer le titrage d'une solution inconnue S, on place la cuve contenant la solution à titrer dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance  $A_S$ .

A l'aide de la courbe d'étalonnage, on peut déterminer la concentration  $C_S$  de la solution.



# MPI X 1 LE SPECTROPHOTOMETRE

## DETERMINER LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION.

Une première application du spectrophotomètre: déterminer la concentration d'une solution inconnue.

### 1. ECHELLE DE TEINTE.

A l'aide de la solution  $S_0$  «mère» de diiode de concentration  $[I_2] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , on désire préparer 5 solutions «filles» de volume  $V_{\text{Fille}} = 25,0 \text{ mL}$  de concentrations répertoriées dans le tableau ci-dessous.

1°) Complétez les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> lignes du tableau suivant. Bien détailler un calcul.

Solution	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>
$[I_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Volume $V_{\text{Mère Prélevée}}$ (mL) de la solution mère à prélever					
Volume $V_{\text{Eau}}$ (mL) d'eau à ajouter pour compléter					
Absorbance A					

2°) Proposer un protocole expérimental pour préparer les solutions filles.

### 2. LA COURBE D'ETALONNAGE.

3°) Placez les solutions obtenues pour l'échelle de teinte dans des cuves et mesurez l'absorbance A. Reportez les valeurs mesurées dans la dernière ligne du tableau.

4°) Tracez alors la courbe  $A = f([I_2])$  et déterminez si possible son équation.

### 3. UNE APPLICATION: DETERMINATION DE LA CONCENTRATION INCONNUE.

On dispose d'un flacon de «Teinture d'iode officinale» acheté en pharmacie : on veut connaître sa concentration en diiode.

Cette solution est trop concentrée. On désire effectuer une dilution d'un facteur 100 de la solution mère.

Vous disposez d'une fiole jaugée de 50 mL et d'une pipette graduée de 1 mL

On donne  $M_{(I)} = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

5°) Détaillez le protocole expérimental à suivre pour préparer cette solution.

6°) Procédez à une dilution **précise** et mesurez l'absorbance au spectrophotomètre.

7°) Déduisez-en la concentration de la solution diluée. Détaillez votre raisonnement.

8°) Connaissant le facteur de dilution, calculez la concentration molaire et la concentration massique (en g.L<sup>-1</sup>) de la solution officinale.

# MPI X 1 LE SPECTROPHOTOMETRE

## DETERMINER LA CONCENTRATION D'UNE SOLUTION.

1°) & 3°) Au cours d'une dilution, la quantité de matière de l'espèce dissoute (en l'occurrence le diiode), n'est pas modifiée. On applique la relation  $n_{12 \text{ avant dilution}} = n_{12 \text{ après dilution}}$

$$[I_2]_{\text{Fille}} \times V_{\text{Fille}} = [I_2]_{\text{Mère}} \times V_{\text{Mère Prélevée}}, \quad \text{soit } V_{\text{Mère Prélevée}} = \frac{C_{\text{Fille}} \times V_{\text{Fille}}}{C_{\text{Mère}}} = \dots$$

### Attention aux notations !!!!!

De nombreux élèves ont inventé des notations pour distinguer volume prélevé de la solution mère, volume fille... mais toujours privilégier les notations de l'énoncé.

Par ailleurs, certains élèves ont pris pour exemple de calcul, celui concernant la préparation de la solution  $S_1$ ... l'exemple à ne pas prendre, puisque  $S_1$  est tout simplement la solution mère... il n'y a donc pas lieu de calculer le volume à prélever qui sera dilué.

Solution	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
$[I_2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$5,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
Volume $V_{\text{Mère}}$ (mL)	25,0	20,0	15,0	10,0	5,0
Volume $V_{\text{Eau}}$ (mL)	0	5,0	10,0	15,0	20,0
Absorbance A	2,03	1,66	1,27	0,86	0,48

4°) La représentation de  $A = f([I_2])$  est une droite passant par l'origine. Cela signifie qu'il existe une relation de proportionnalité entre A et  $[I_2]$ . L'équation de la droite est  $A = K \times [I_2]$  avec K le coefficient directeur de la droite =  $4,05 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}$

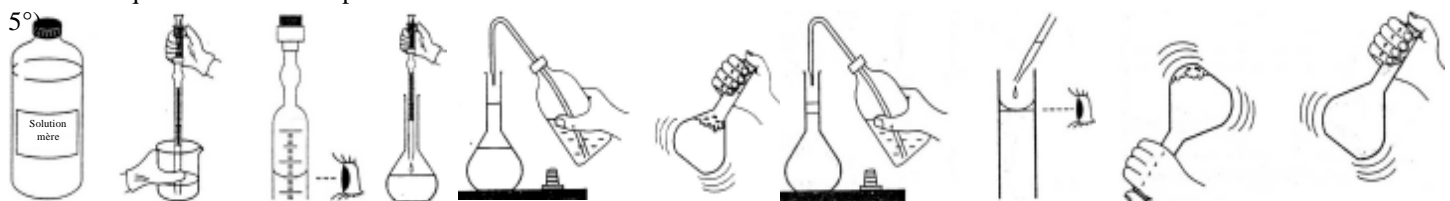
Pour déterminer le coefficient directeur de cette droite, on prend deux points B et D de la droite et on applique la relation:

$$K = \frac{A_D - A_B}{[I_2]_D - [I_2]_B}$$

### Attention aux unités !!!!!

De nombreux élèves ont gradué l'axe des abscisses en mmol.L<sup>-1</sup>.... cela ne me dérange pas. Mais quand on calcule le coefficient directeur de la droite, il faut penser que les graduations sur l'axe des abscisses sont en mmol.L<sup>-1</sup> et pas en mol.L<sup>-1</sup>. De nombreux élèves ont donc trouvé un coefficient directeur d'environ  $4,05 \times 10^{-1} \text{ L.mol}^{-1}$  au lieu de  $4,05 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1}$ . Etourderie à ne pas renouveler... Par ailleurs, ne pas oublier qu'un coefficient directeur a une unité...

Enfin, certains élèves ont obtenu une courbe qui ne ressemble pas du tout à une droite... et pourtant ils ont trouvé une équation caractéristique d'une droite... paradoxal...



On prélève, à l'aide d'une pipette graduée,  $V = 0,5 \text{ mL}$  de la solution mère de «Teinture d'iode officinale» acheté en pharmacie de concentration C inconnue

On verse, dans une fiole jaugée de 50 mL.

On complète, en partie, avec de l'eau distillée.

On agite pour bien homogénéiser la solution.

On complète à la goutte près jusqu'au trait de jauge.

Et on agite à nouveau pour finaliser.

**Remarque:** On pouvait préciser, qu'il faut placer une poire aspirante ou propipette à l'extrémité supérieure de la pipette, et verser dans un premier temps, un volume supérieur à 0,5 mL (par exemple environ 2 mL) dans un bécher qualifié de «poubelle», dans lequel on va prélever à la pipette le volume précis désiré... ceci pour éviter de «polluer» le flacon mère.

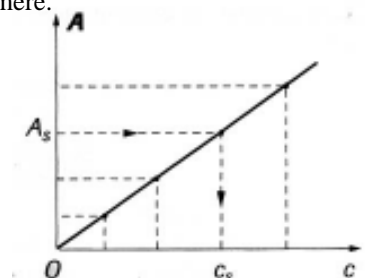
6°) & 7°) On place la cuve contenant la solution ainsi préparée dans le spectrophotomètre et on relève la valeur de l'absorbance  $A_{\text{Solution diluée}}$ .

On reporte, en ordonnée, sur la courbe d'étalonnage, la valeur de l'absorbance  $A_{\text{Solution diluée}}$ .

On recherche alors le point de la courbe correspondant.

On peut déterminer la concentration  $[I_2]_{\text{Solution diluée}}$  de la solution diluée qui est l'abscisse du point précédent.

On trouve  $A_{\text{Solution diluée}} = 0,86$  soit  $[I_2]_{\text{Solution diluée}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$



8°) On en déduit la valeur de la concentration de la solution mère de «Teinture d'iode officinale» acheté en pharmacie de concentration  $C_{\text{Solution Mère}}$  grâce au facteur de dilution:  $C_{\text{Solution Mère}} = 100 \times C_{\text{Solution diluée}} = 100 \times 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On a la relation  $C_{\text{Solution Mère massique}} = M \times C_{\text{Solution Mère molaire}}$ , soit  $C_{\text{Solution Mère massique}} = 253,8 \times 2,0 \times 10^{-1} = 5,1 \times 10 \text{ g.L}^{-1}$

### Attention à la masse molaire !!!!!

De nombreux élèves ont pris pour masse molaire  $M = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$ , alors qu'il faut prendre la masse molaire du diode soit  $M_{(I_2)} = 2 \times M_{(I)} = 2 \times 126,9 = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}$ ... comment perdre des points au bac !!!!!