

Compétences exigibles

- Utiliser un spectrophotomètre pour obtenir le spectre $A = f(\lambda)$ d'une solution colorée ;
- Déterminer (par lecture graphique) la longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{\max} sur un spectre d'absorption $A = f(\lambda)$;
- Dédire du maximum ou des maxima d'absorbance du spectre $A = f(\lambda)$ la couleur de la solution ;
- Identifier les constituants d'un mélange par chromatographie sur couche mince et chromatographie sur colonne.

Chapitre 5 – Introduction à la chimie des couleurs

1 Qu'est-ce que la spectrophotométrie UV-visible ?

1.1 La spectroscopie

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque de la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion.

1.2 Spectre d'absorption

Certaines molécules absorbent des radiations électromagnétiques dans le domaine du visible. La plupart des espèces chimiques peuvent par ailleurs absorber des radiations dans le domaine de l'ultraviolet ou de l'infrarouge.

Deux grandeurs sans dimension, liées à l'intensité lumineuse, sont usuellement employées pour quantifier l'absorption du rayonnement : l'absorbance A , une grandeur positive, et la transmittance (ou transmission) T , telle que $T = 10^{-A}$ (et par conséquent, $0 \leq T \leq 1$ puisque $A \geq 0$).

Les spectrophotomètres UV-visible permettent de caractériser l'absorption des ondes électromagnétiques d'une espèce dans le proche UV et dans le visible. Le spectre obtenu représente en général l'absorbance de l'espèce (ordonnée A) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement (abscisse λ).

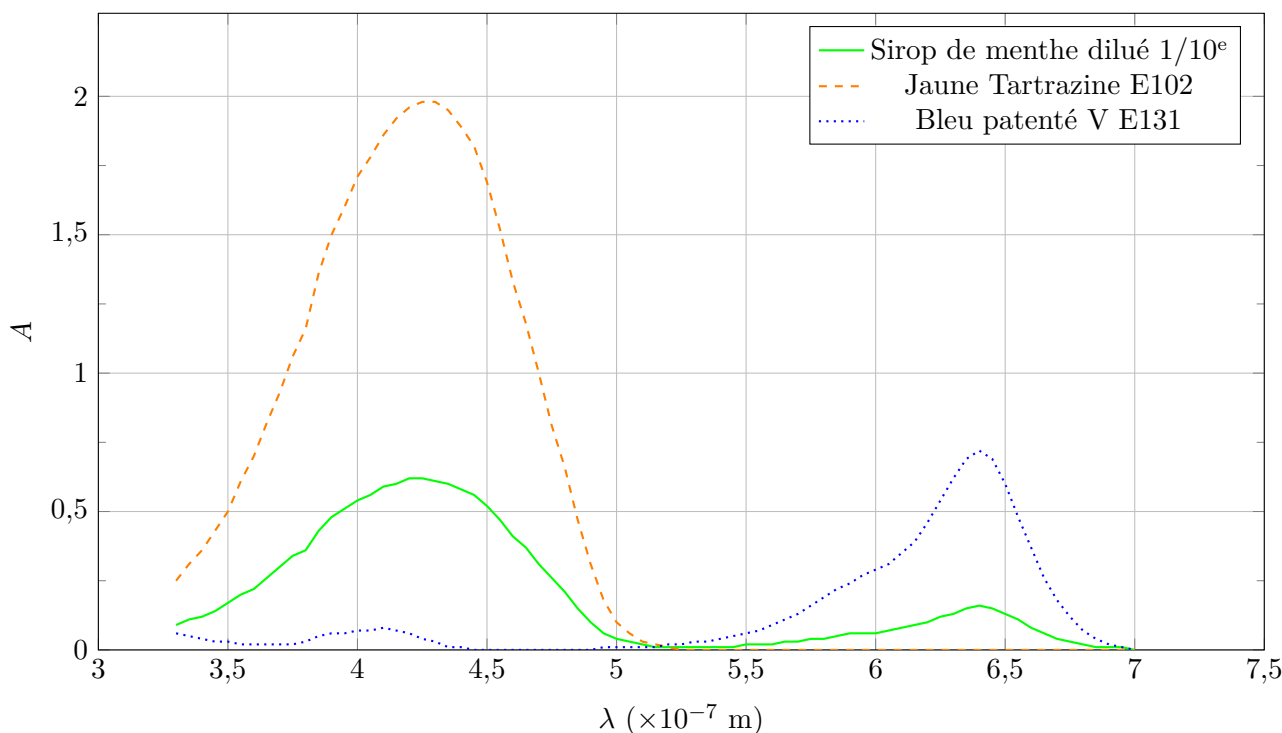


FIG. 1 – Spectres d'absorbance $A = f(\lambda)$ du sirop de menthe et ses deux colorants.

2 Quel est le principe d'un spectrophotomètre UV-visible ?



2.1 Principe de l'appareil

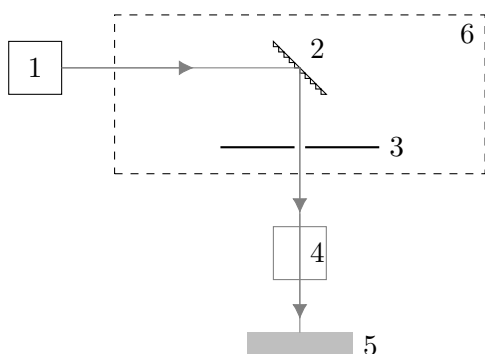


FIG. 2 – Schéma de principe du spectrophotomètre.

Quel que soit le spectrophotomètre utilisé, on retrouve les éléments suivants :

1. Source de lumière
2. Réseau de diffraction par réflexion
3. Fente
4. Échantillon à analyser
5. Détecteur d'intensité lumineuse
6. Ensemble nommé monochromateur

La lumière blanche émise par la lampe 1 est diffractée par le réseau 2. La fente 3 permet de sélectionner une gamme très étroite de longueurs d'onde dans le spectre obtenu. En sortie du monochromateur 6, on a alors un faisceau de lumière quasi-monochromatique. Avantage, on peut choisir, grâce à une orientation adéquate du réseau, la longueur d'onde λ du faisceau.

Le faisceau traverse l'échantillon 4 de solution à analyser. Le détecteur 5 mesure l'intensité lumineuse transmise. En sortie du détecteur, un circuit électronique permet d'afficher différentes grandeurs.

2.2 Les grandeurs mesurées

Dans ce qui suit, on note I_0 l'intensité lumineuse incidente sur l'échantillon, et I l'intensité lumineuse transmise.

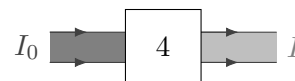


FIG. 3 – Absorption de la lumière par l'échantillon.

Les grandeurs données par le spectrophotomètre sont :

- La transmission $T = \frac{I}{I_0}$, qui indique le pourcentage de lumière traversant l'échantillon, entre 0 % et 100 % ;
- L'absorbance $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, sans unité.

On utilise quasiment toujours l'absorbance A . Le tableau suivant montre que quand l'absorbance A vaut 2, l'échantillon ne laisse passer qu'un centième de la lumière incidente — il s'agit d'une échelle *logarithmique* :

Absorbance A	0	1	2
$\frac{I_0}{I}$	1	10	100

2.3 Précautions d'utilisation

- Pour que la diminution de l'intensité lumineuse ne provienne que de l'espèce colorée à étudier, il faut éliminer toutes les autres causes d'absorption : réflexion et absorption des parois de la cuve, absorption du solvant et des autres solutés éventuellement contenus dans la solution.
En vue de s'affranchir de toutes ces absorbances, on effectue un **réglage du zéro d'absorbance**, appelé *blanc*. Ce réglage s'effectue avec une cuve en place dans l'appareil, la cuve contenant alors toutes les espèces autres que celle à étudier.
- Il faut se placer à une longueur d'onde λ à laquelle l'espèce chimique que l'on veut étudier absorbe. En se plaçant à une longueur d'onde λ_{\max} **où l'espèce absorbe au maximum**, on aura des mesures *plus précises*.
- Il faut utiliser des solutions suffisamment diluées, afin que l'**absorbance A reste proportionnelle à la concentration c** de la solution étudiée.

3 TP – Identification des colorants dans un sirop de menthe



Les méthodes chromatographiques sont basées sur la **différence d'affinité** que présentent les constituants d'un mélange avec une *phase fixe* et une *phase mobile*. La chromatographie sur couche mince (CCM) est surtout utilisée à des fins *analytiques*; la **chromatographie sur colonne**, qui permet d'isoler effectivement chaque constituant, peut être utilisée à des fins *préparatives*.

Préparation de la colonne On utilise une pipette Pasteur en guise de colonne. Suivre *à la lettre* les indications qui suivent :

- Enfoncer délicatement à l'aide d'une tige de fer un morceau de coton au fond de la pipette Pasteur.
- Verser à l'aide d'un papier-filtre de la silice en poudre; il faut que la colonne soit remplie de façon homogène, sans emprisonner d'air. Remplir la pipette aux 2/3 seulement.
- Verser de l'eau petit à petit; homogénéiser à l'aide de la tige de fer, afin de gélifier la silice.

La silice doit en permanence être recouverte d'eau.

On peut « pousser » avec une petite poire. Remettre de l'eau jusqu'à que celle-ci coule par en bas; À partir de ce moment, boucher avec le doigt pour ne pas que l'eau continue à s'écouler sans intérêt.

- Éventuellement, introduire un second morceau de coton, afin de fermer la partie supérieure de la pipette (cela n'est pas forcément nécessaire, on voit mieux ce qui se passe sans).
- L'eau doit effleurer sur la partie supérieure de la colonne. La colonne est prête.

Chromatographie du sirop de menthe

- Verser quelques gouttes de sirop de menthe dans la partie supérieure de la colonne; attendre quelques instants que la séparation commence, puis verser doucement mais en permanence de l'eau.
- Dès que le premier colorant parvient au bas de la colonne, le recueillir dans un tube à essais. Une fois celui-ci complètement extrait, remplacer l'eau par l'éthanol dénaturé à 95%, et recueillir le second colorant.

Attention! L'éthanol est un liquide **très inflammable**, dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs dans l'air. Le *point éclair* d'une solution aqueuse à 95% en volume d'éthanol est 17 °C (le point d'éclair ou point d'inflammabilité correspond à la température la plus basse à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme).

- Faire passer au spectrophotomètre chacun des colorants élués, ainsi qu'un peu de sirop de menthe préalablement dilué. Se procurer une copie du spectre tracé.

Questions

a. Indiquez les couleurs du premier et du deuxième colorant élué.

.....

.....

b. Expliquez la couleur perçue du sirop de menthe.

.....

c. Quel colorant présente une plus grande affinité pour le gel de silice? Pour l'eau?

.....

.....

Correction des exercices du chapitre 4 (suite)

4.1 N° 2 p. 66 – Des calculs

Notons $\nu = 6,0 \times 10^{15}$ Hz la fréquence du photon. Sa longueur d'onde λ dans le vide est donnée par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \times 10^8}{6,0 \times 10^{15}} = 5,0 \times 10^{-8} \text{ m}$$

Donc la proposition (a) est fausse.

Son énergie est donnée par $E = h \cdot \nu$:

$$E = 6,63 \times 10^{-34} \times 6,0 \times 10^{15} = 4,0 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Donc la proposition (c) est fausse.

Conversion de l'énergie en électronvolt :

$$E = \frac{4,0 \times 10^{-18}}{1,60 \times 10^{-19}} = 25 \text{ eV}$$

Donc la proposition (b) est fausse.

4.2 N° 6 p. 66 – Radiothérapie

1. a. Établissons le lien entre λ la longueur d'onde dans le vide du photon et E son énergie :

$$E = h \cdot \nu \quad \Leftrightarrow \quad \nu = \frac{E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

On peut utiliser cette formule directement, si on le souhaite (il n'est pas nécessaire de la redémontrer à partir de la définition de la longueur d'onde et de l'énergie du photon). Application numérique, sans omettre de convertir l'énergie E en joule :

$$\lambda = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{10 \times 10^6 \times 1,60 \times 10^{-19}} = 1,2 \times 10^{-13} \text{ m}$$

b. Il ne s'agit pas d'un photon du visible ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ pour le visible).

2. Isolons l'énergie E dans la formule précédente :

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad \Leftrightarrow \quad E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Application numérique :

$$E = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 4,0 \times 10^{-19} \text{ m}$$

Conversion en électronvolt :

$$E = \frac{4,0 \times 10^{-19}}{1,60 \times 10^{-19}} = 2,5 \text{ eV}$$

L'énergie n'est pas du même ordre de grandeur. Nous avons 7 ordres de grandeur de différence.