

T.P. en Première S (option sciences expérimentales)
**Vérification de la loi de Beer-Lambert
sans spectrophotomètre**

par Nicolas SOLIGNY
Lycée Polyvalent Régional Jean Rostand
78200 Mantes la Jolie

Dans le cadre de l'option «sciences expérimentales» de Première S, le programme propose en chimie un certain nombre d'activités autour des techniques d'analyse spectrophotométrique, entre autres la vérification de la loi de Beer-Lambert.

Hélas, nombreux sont les établissements qui, faute de posséder des sections orientées vers la chimie et la biochimie, n'ont pas à leur disposition de spectrophotomètre. L'achat d'un tel appareil constituant par ailleurs une dépense fort lourde compte tenu des crédits alloués aux nouveaux programmes de Seconde et d'option de Première, il m'est apparu qu'une partie importante de ce programme de chimie risquait d'être très difficile à mettre en place en dépit de l'intérêt certain qu'il présente pour nos élèves.

Aussi, après réflexion, a-t-il été possible de réaliser au lycée, avec «les moyens du bord», une manipulation visant à vérifier la loi de Beer-Lambert. Cette manipulation n'utilise en effet que du matériel assez courant dans nos collections.

- 1 laser He-Ne,
- 1 petite cuve parallélépipédique,
- 1 photodiode (facilement disponible auprès de fournisseurs de composants électroniques),
- Sulfate de cuivre II dont on réalise plusieurs solutions.

1. RAPPELS THÉORIQUES

1.1. Absorbance

Un milieu absorbant étant traversé par une lumière monochromatique, on définit son absorbance comme :

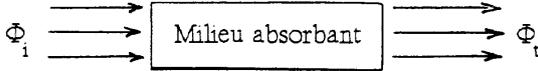


Figure 1

$$A = \log (\Phi_i / \Phi_t)$$

Dans cette relation, Φ_i et Φ_t sont des flux d'énergie lumineuse, c'est-à-dire des puissances rayonnées par unité de surface.

1.2. Principe de la mesure de A

Dans les expériences réalisées, on ne connaît pas Φ_i et de plus, la substance absorbante se trouve en solution aqueuse, cette solution étant contenue dans une cuve : le flux lumineux doit donc son atténuation non seulement à la substance elle-même, mais aussi à l'eau et à la cuve (traversée des parois).

Pour s'affranchir de ce problème, on réalise un «blanc» permettant de mesurer l'absorbance de la cuve et de l'eau, puis l'analyse elle-même :

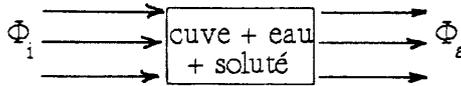


Figure 2 : «Blanc» : $A_b = \log (\Phi_i / \Phi_b)$.

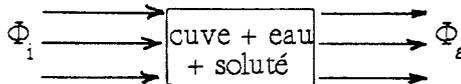


Figure 3 : «Analyse» : $A_a = \log (\Phi_i / \Phi_a)$.

L'additivité des absorbances du soluté, de la cuve, et de l'eau entraîne :

$$A = A_a - A_b = \log (\Phi_i / \Phi_a) - \log (\Phi_i / \Phi_b) = \log (\Phi_b / \Phi_a)$$

En outre, la mesure des flux Φ_a et Φ_b se faisant par l'intermédiaire d'un capteur (photodiode) fournissant une intensité électrique i proportionnelle à Φ ($i = k\Phi$), il est immédiat que :

$$A = \log (\Phi_b / \Phi_a) = \log (i_b / i_a)$$

i_b et i_a étant les intensités mesurées dans le circuit de détection respectivement lors du blanc puis de l'analyse.

1.3. La loi de Beer-Lambert

Le principe des mesures d'absorbance étant expliqué, il nous reste à rappeler la loi étudiée. Elle s'écrit :

$$A = \epsilon lc$$

avec : l longueur de la cuve en m,

c concentration de soluté en mol/L,

ϵ constante caractéristique du soluté et de la longueur d'onde, en $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Cette loi n'est valable que dans un domaine de concentrations «faibles» au-delà desquelles l'absorbance n'augmente plus linéairement avec c .

2. TRAVAIL EXPÉRIMENTAL

2.1. Choix du travail à réaliser

La vérification complète de $A = \epsilon lc$ suppose que l'on puisse, pour un soluté donné, fixer c et faire varier l d'une part, puis fixer l et faire varier c d'autre part.

La première étude a volontairement été laissée de côté, quelques essais infructueux ayant été réalisés. En effet, les différentes méthodes permettant de faire varier l présentent plusieurs inconvénients qui rendent la manipulation trop délicate.

La seconde étude, en revanche, est plus aisée et facilement exploitable lors d'une séance de T.P. (soulignons qu'il semble difficile, en dépit de l'utilisation d'un matériel assez répandu, de monter cette expérience en plusieurs exemplaires dans une salle de T.P., ce qui oblige les élèves à venir par groupes effectuer leurs mesures, pendant que les autres travaillent par exemple à d'autres ateliers...). Il suffit en effet

pour se livrer à cette vérification de préparer (ou éventuellement de faire préparer par les élèves) une gamme de solutions de concentrations différentes et connues. C'est l'objet de la séance de T.P. proposée

2.2. Choix du dispositif expérimental

a - La source lumineuse

Il faut une source monochromatique commode à installer, c'est un laser hélium-néon émettant dans le rouge ($\lambda_0 = 632,8$ nm d'après le constructeur) qui est utilisé ici.

b - Le soluté

Pour constater une absorption significative de la radiation émise, il fallait utiliser une solution absorbant dans le rouge. Le plus simple dans nos laboratoires est, semble-t-il, une solution de sulfate de cuivre II. La courbe ci-dessous indique le domaine d'absorption du sulfate de cuivre et montre que si la longueur d'onde du laser n'est pas un maximum d'absorption, elle en est assez voisine.

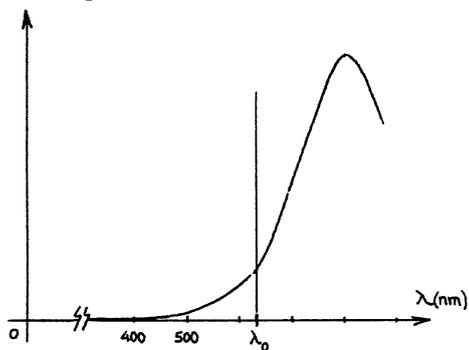


Figure 4

En outre, les différentes solutions ont été placées dans une cuve parallélépipédique que l'on a pris soin de vider et rincer entre chaque mesure et de disposer sur le trajet de la lumière dans une position rigoureusement identique.

c - Le capteur et le circuit de détection

Le capteur est une photodiode très banale, choisie toutefois pour son assez grande surface utile, ceci pour minimiser les problèmes de «visée».

Le symbole d'une photopile-photodiode, ainsi que la convention d'orientation «récepteur» sont représentés figure 5.

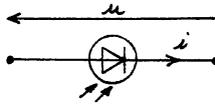


Figure 5

Dans ces conditions, la caractéristique complète du composant, est celle représentée figure 6, dans les quatre quadrants. Il s'agit bien sûr d'un réseau de courbes paramétrées par le flux lumineux reçu.

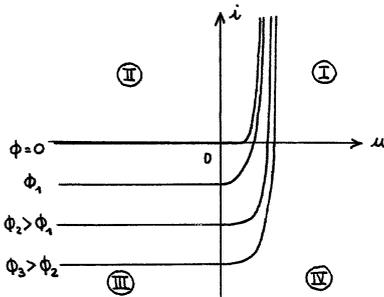


Figure 6

Dans cette manipulation, il est intéressant de travailler dans le quadrant III, celui où l'intensité du courant inverse débité par la photodiode est proportionnelle au flux lumineux et indépendante de la tension à ses bornes.

Pour ce faire, il faut polariser la diode en inverse, ce qui est assuré à l'aide du montage de la figure 7. En outre, le fait de travailler avec i et u négatifs conduit à changer de convention d'orientation «récepteur» en introduisant $i^* = -i$ et $u^* = -u$.

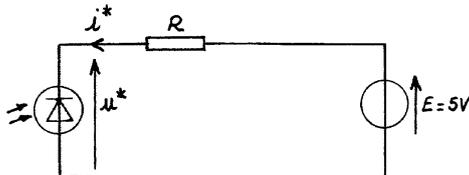


Figure 7

Ces nouvelles grandeurs introduites, il est intéressant de figurer le point de fonctionnement du circuit de détection sur la représentation de la figure 8. Un point mérite alors réflexion. Pour ne pas détruire la photodiode, il ne faut pas lui faire dissiper une puissance trop grande. Graphiquement, ceci revient à imposer à la droite de charge de se trouver au-dessous de l'hyperbole de dissipation maximale de la diode, courbe ayant pour équation $u^* i^* = P_{\max}$. La tension E étant fixée (ici 5 V), ceci conduit à choisir correctement R . Un calcul complet (non reproduit ici) permet d'imposer à R la condition :

$$R > E^2/4P_{\max} \quad (\text{soit } R > 25 \Omega \text{ ici})$$

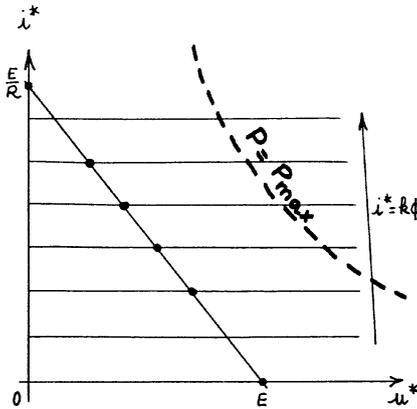


Figure 8

Ce choix étant fait, la mesure de l'intensité i^* dans le circuit de détection permet le calcul direct de l'absorbance par la relation donnée au § 1.2.

2.3. Schéma complet du dispositif

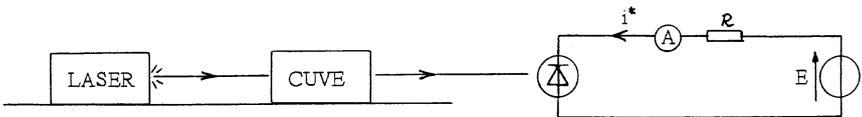


Figure 9

2.4. Résultats expérimentaux

La mesure de A a été réalisée pour quatre valeurs différentes de concentration : c_0 , $c_0/2$, $c_0/4$ et $c_0/8$, avec $c_0 = 0,1$ mol/L. Un blanc ayant été préalablement réalisé, les résultats sont les suivants :

c (mol/L)	Blanc	0,1	0,05	0,025	0,0125
i (μ A)	425	120	223	318	364
A	0,550	0,280	0,126	0,067

Le tracé de A en fonction de c conduit à une droite passant par l'origine (cf. figure 10) dont on peut déterminer le coefficient directeur ϵl ; la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

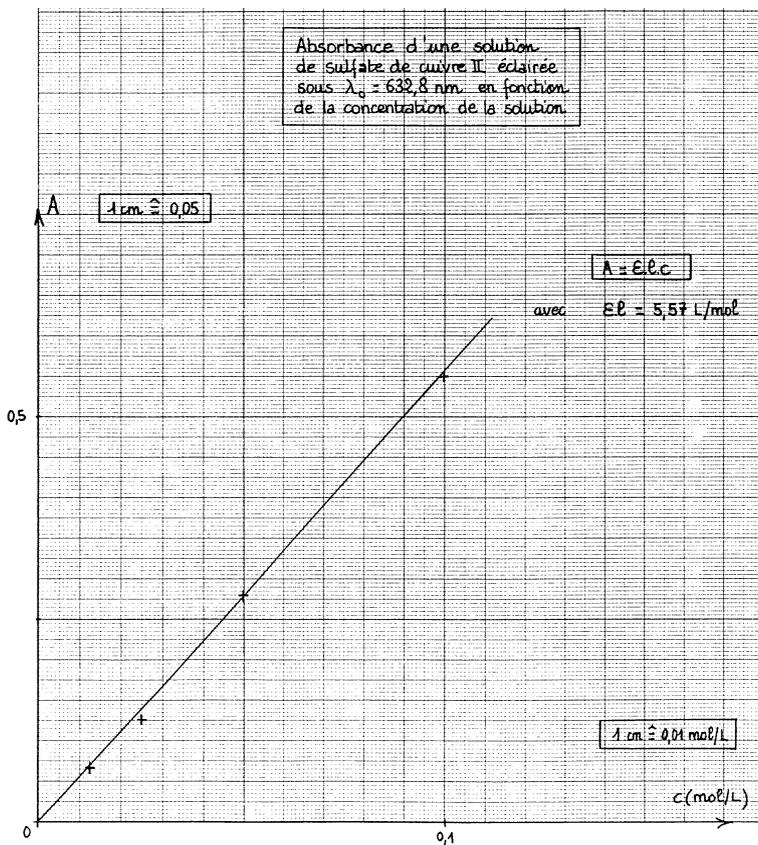


Figure 10

Cette vérification faite, le même dispositif peut bien sûr être utilisé pour rechercher la concentration inconnue d'une autre solution de sulfate de cuivre. En dépit de son caractère un peu limité (longueur d'onde non réglable notamment), il me semble que cette manipulation est assez démonstrative, pour des élèves de Première S, de l'intérêt des méthodes spectrophotométriques en analyse physico-chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- Physique instrumentale ; mécanique/phénomènes vibratoires, Collection Prunet, Dunod éditions.
- J. NIARD - Électronique Première F₂, F₃, F₅, H, Terminales F₆, F₁₀, Nathan éditions.