

1 DOCUMENT : La photométrie d'absorption

1.1 Décomposition de la lumière blanche. Longueur d'onde. Absorption

a) Décomposition de la lumière

Obtenue après passage à travers un prisme de verre ou un réseau, elle fait apparaître le spectre de la lumière blanche, constitué d'une bande aux couleurs de l'arc-en-ciel. À chaque couleur est associée une longueur d'onde spécifique de la radiation lumineuse concernée.

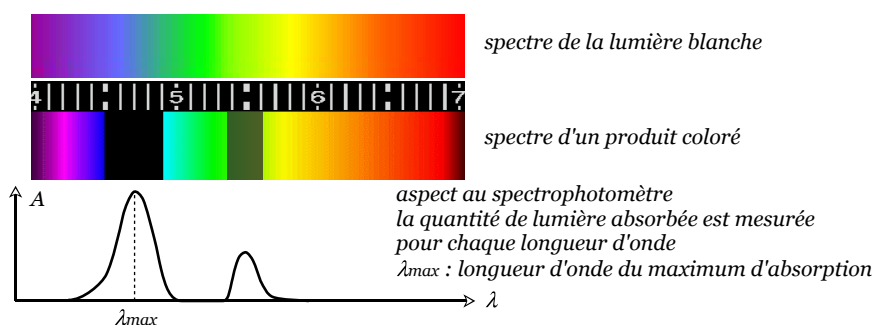
rappels

- La longueur d'onde a une valeur comprise entre 400 et 800 nm pour la lumière visible.
- En dessous de 400 nm, on parle de radiations ultraviolettes (U.V.).
- Au-dessus de 800 nm, on parle de radiations infrarouges (I.R.).

b) Absorption des radiations lumineuses

Un produit (ou un objet) apparaît coloré dans la mesure où, éclairé par de la lumière blanche, il ne renvoie pas toutes les radiations reçues.

Si on place entre la source de lumière blanche et le prisme une cuve remplie de produit coloré, on observe un spectre à bandes plus ou moins noires par endroit. La longueur d'onde des radiations qui ont disparu est caractéristique du produit étudié (spectre d'absorption de la lumière visible).



1.2 Relation entre absorbance et concentration. Loi de BEER-LAMBERT

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique d'intensité initiale I_0 traverse une solution contenue dans une cuve transparente, à une longueur d'onde donnée, une partie de la lumière est absorbée et l'intensité de la lumière transmise I est inférieure à I_0 .

$$\text{Loi de BEER-LAMBERT : absorbance } A = \log(I_0/I) = \epsilon cd$$

A est un logarithme (sans unité) ; c est la concentration molaire en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la cuve de la substance qui absorbe une partie de la lumière à la longueur d'onde de mesure ; d est la longueur en cm de la cuve ; ϵ est le coefficient d'extinction molaire (ou coefficient d'absorbance molaire) caractéristique du composé à une longueur d'onde et une température données, il s'exprime en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

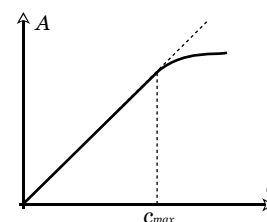
Courbe $A = f(c)$

Seule la partie de la courbe dans laquelle A est proportionnelle à c est utilisable pour les mesures, la loi n'est plus vérifiée pour $c > c_{max}$.

Conditions de validité de la loi de BEER-LAMBERT

- travailler en lumière monochromatique,
- utiliser de faibles concentrations.

On se place à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du composé pour avoir le maximum de sensibilité.



1.3 Mesure de l'absorbance. Photomètres, spectrophotomètres

Pour connaître l'absorbance, il faut comparer les intensités lumineuses I_0 et I à l'entrée et à la sortie de la cuve. Les premiers appareils (colorimètres) utilisaient l'œil humain pour comparer la coloration d'une solution à celle d'une série de disques colorés.

La cellule photo-électrique a remplacé l'œil humain.

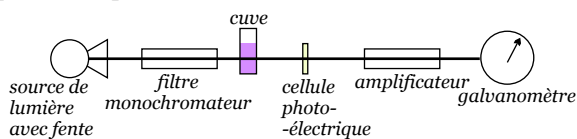


Schéma de principe d'un photomètre monocellulaire

a) La cellule photo-électrique

Elle transforme l'énergie lumineuse en énergie électrique, le courant électrique étant directement proportionnel à l'intensité reçue.

b) La sélection de la longueur d'onde

Elle est effectuée :

- soit par des filtres colorés (photomètres) ;
- soit par déplacement d'une fente très fine le long d'un spectre de lumière blanche obtenu par passage dans un prisme ou un réseau (spectrophotomètre). Cette technique permet une sélection au nm près.

c) La comparaison des courants

Après amplification, les courants sont mesurés par un galvanomètre. Les cadrans sont gradués en absorbance (A) (échelle logarithmique) ou en transmission (T) (échelle décimale). La transmission donne le pourcentage de lumière transmise.

La cuve témoin est d'abord placée, elle sert à tarer le galvanomètre au zéro d'absorbance (elle ne contient pas le produit étudié). Puis la cuve, contenant le composé à étudier, est installée. La déviation du galvanomètre indique l'absorbance du produit à la longueur d'onde de mesure.

Les appareils les plus précis sont bicellulaires.

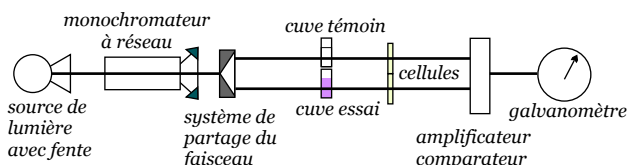


Schéma de principe d'un spectrophotomètre bicellulaire

Les sources de lumière les plus utilisées sont

- les lampes à filaments de tungstène (visible et proche U.V.),
- les lampes à vapeur de mercure ou au deutérium (U.V.).

1.4 Applications

L'objet des manipulations est de mesurer la concentration d'un composé présent dans un mélange complexe (le milieu réactionnel).

Pour la photométrie d'absorption dans le visible (colorimétrie) les composés n'étant pas toujours colorés, ils peuvent le devenir grâce à des réactifs appropriés et absorber dans le visible.

Détermination d'une longueur d'onde de mesure : le spectre de la substance à doser est enregistré et la courbe $A = f(\lambda)$ est tracée.

Mesure de la concentration : elle repose sur l'utilisation de la loi de BEER-LAMBERT. Le plus souvent, le travail s'effectue par comparaison à l'aide d'une courbe d'étalonnage.