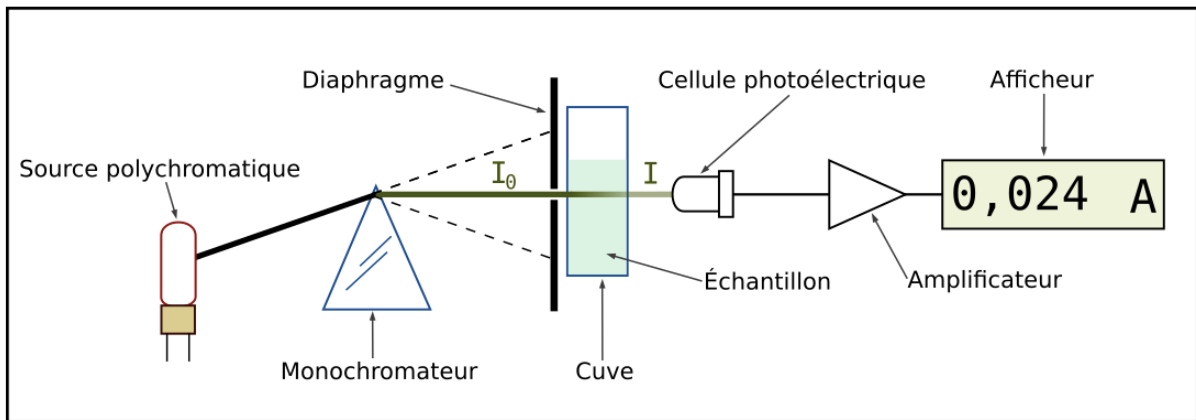


Spectrophotométrie – Loi de Beer Lambert

1) Principe d'un spectrophotomètre



Une source de lumière blanche émet un faisceau de lumière qui est dispersé par réfraction à l'aide d'un système monochromateur comme un prisme. Un petit faisceau cylindrique de rayons réfractés de longueur d'onde λ très absorbée par une espèce de la solution dont on veut mesurer la concentration est isolé à l'aide d'un diaphragme et traverse une cuve de largeur L puis est absorbé par une cellule photoélectrique, laquelle produit après amplification un courant mesurable, lequel est converti en une grandeur sans dimension appelée absorbance et notée A

L'absorbance mesurée dépend des concentrations des espèces se trouvant dans la solution, de la largeur de la cuve et de la longueur d'onde du faisceau la traversant. Plus précisément, on observe :

Si on note $I_{i\lambda}$ l'intensité lumineuse du faisceau incident, I_λ l'intensité du faisceau transmis (celui sortant de la cuve et absorbé par la cellule photoélectrique, alors on définit l'absorbance totale comme étant le nombre A_{tot} tel que :

$$I_\lambda = 10^{-A_{tot\lambda}} I_{i\lambda}$$

Ce nombre fait intervenir les parois de la cuve, le solvant et éventuellement d'autres espèces dans la cuve que l'espèce à laquelle on s'intéresse.

Afin d'éliminer donc l'effet de ces autres espèces, on fait ce qu'on appelle **le blanc**. On mesure pour cela l'absorbance $A_{0\lambda}$ pour une cuve remplie avec la même solution mais sans l'espèce qui nous intéresse et traversé par le même rayonnement. l'intensité lumineuse transmise $I_{0\lambda}$ vérifie alors :

$$I_{0\lambda} = 10^{-A_{0\lambda}} I_{i\lambda}$$

Ainsi en faisant le quotient membre à membre des deux relations, on obtient :

$$\frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} = \frac{10^{-A_{tot\lambda}}}{10^{-A_{0\lambda}}}$$

Soit :

$$I_\lambda = 10^{-(A_{tot\lambda} - A_{0\lambda})} I_{0\lambda}$$

Posons alors :

$$A_{tot\lambda} - A_{0\lambda} = A_{\lambda}$$

Cette grandeur est l'absorbance liée à l'espèce considérée. Ainsi :

$$I_{\lambda} = 10^{-A_{\lambda}} I_{0\lambda}$$

C'est cette grandeur qui est affichée par le spectrophotomètre

2) **Loi de Beer Lambert**

S'il n'existe qu'une espèce absorbant le rayonnement de longueur d'onde λ et si cette espèce est suffisamment diluée, alors, il existe une relation simple l'absorbance pour cette longueur d'onde, la largeur de la cuve, et la concentration molaire c de l'espèce considérée :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} L c$$

Cette relation est **la loi de Beer Lambert**.

ε_{λ} est appelé **coefficient d'absorption molaire**. Il dépend de la longueur d'onde utilisée.

Pour un spectrophotomètre donné, la cuve ayant toujours la même largeur pour toutes les mesures effectuées, en notant $k_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} L$, la loi de Lambert indique que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, ce qui s'écrit :

$$A_{\lambda} = k_{\lambda} c$$

3) **Détermination expérimentale de k_{λ} , échelle de teinte**

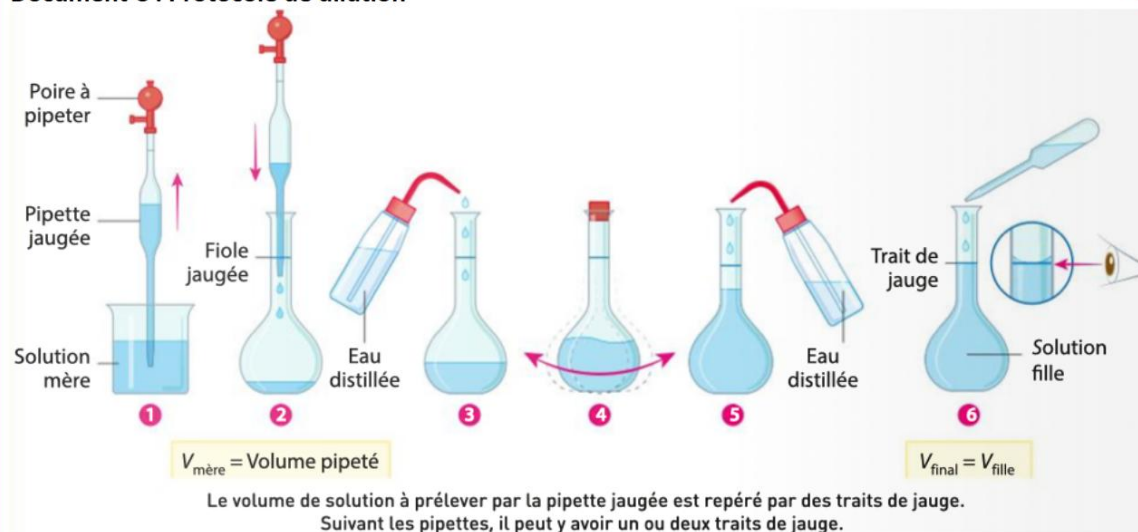
On peut déterminer la valeur de k_{λ} en se constituant une série de solutions de concentrations différentes données, ce qui s'appelle une **échelle de teinte**, et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde choisie pour ces diverses solutions. On représente alors graphiquement l'absorbance en fonction de la concentration molaire.

Voilà à quoi ressemble une échelle de teinte pour une solution de sulfate de cuivre

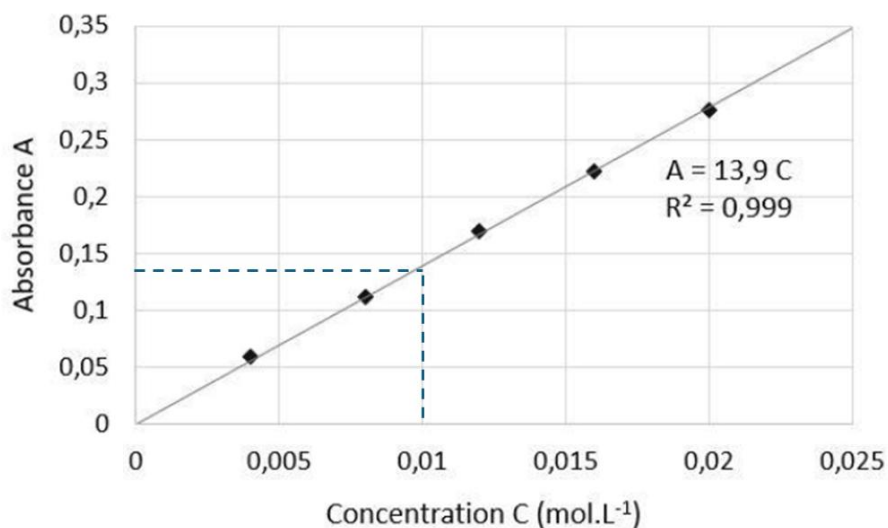


Pour réaliser une échelle de teinte, il faut procéder par dilution, dont le protocole est rappelé ci-dessous :

Document C : Protocole de dilution



L'allure d'une courbe d'absorbance est la suivante :

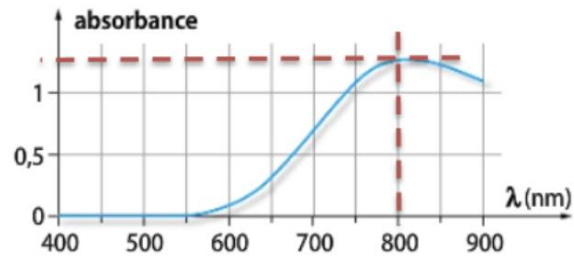


On peut alors utiliser cette courbe pour mesurer par exemple la concentration inconnue d'une solution de sulfate de cuivre. Si on mesure par exemple avec le spectromètre une absorbance de 0,135, on la porte sur l'axe des ordonnées et on lit l'antécédent sur le graphique qui est ici $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

4) Choix de la longueur d'onde pour une espèce donnée

Pour une espèce donnée, l'ion cuivre II par exemple, qui donne une couleur bleue à une solution de sulfate de cuivre, il faut choisir de préférence la longueur d'onde la plus absorbée par cet ion, longueur d'onde qui se trouve donc dans le spectre en dehors du bleu.

On utilise pour cela un graphique donnant le spectre d'absorption de l'espèce concernée, ce qui donne pour l'ion cuivre II un graphique du genre :



La longueur d'onde la plus absorbée pour l'ion cuivre II a une longueur d'onde de 800 nm , donc dans la zone rouge orangée, ce qui explique la couleur d'une solution de cuivre qui laisse passer les rayonnements situés dans le vert et le bleu, ce qui lui donne une couleur bleu ciel appelée cyan.

C'est cette longueur d'onde notée λ_{max} qui est utilisée pour faire une échelle de teinte avec l'ion cuivre II et mesurer la concentration inconnue en ions cuivre II d'une solution où il n'y a pas d'autre espèce colorée.