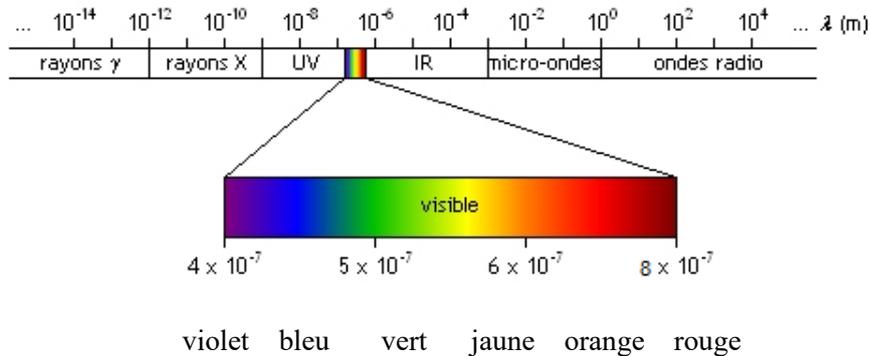


Spectre électromagnétique

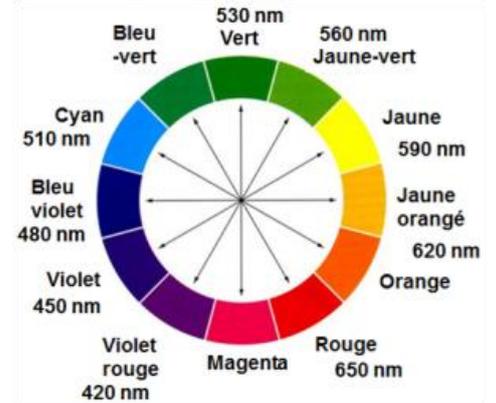
Les ondes électromagnétiques constituent un spectre continu en longueur d'onde allant des rayons γ ($\lambda < 10^{-12}$ m) aux ondes radios ($\lambda > 1$ m). L'œil humain est sensible à la **lumière visible** qui s'étend environ de **400 à 800 nm**.



Solution colorée

Une solution colorée absorbe dans le domaine visible du spectre des radiations électromagnétiques (entre 400 et 800 nm).

Les radiations absorbées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée (diamétralement opposée sur le cercle chromatique, voir document ci-contre). Si une espèce est vue violette (mélange de bleu et de rouge), elle a donc absorbé le jaune, une espèce rouge absorbe donc dans le bleu et le jaune etc.

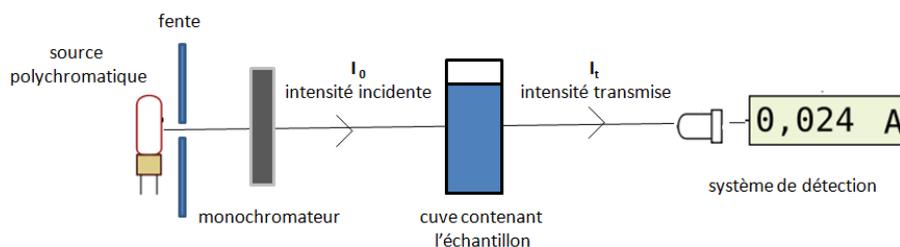


Spectrophotométrie UV-visible - Absorbance

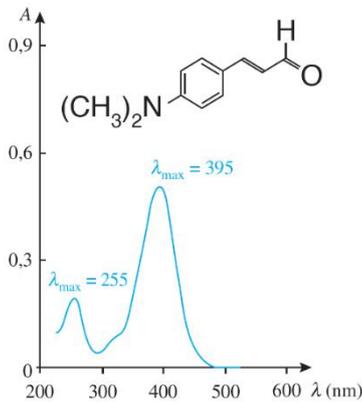
La spectrophotométrie UV-visible est l'étude quantitative des interactions entre la matière et la lumière UV-visible. Lorsqu'elle traverse une substance absorbante, la lumière est partiellement transmise et partiellement absorbée. Soit I_0 l'intensité d'un faisceau monochromatique à l'entrée d'une cellule de longueur ℓ contenant une substance à la concentration C . Soit I_t l'intensité transmise.

Le spectrophotomètre est constitué d'une **source polychromatique**. Une fente concentre les rayons lumineux vers un **monochromateur** (prisme ou réseau) qui **sélectionne une longueur d'onde λ** . Le faisceau lumineux arrive sur l'échantillon avec une intensité lumineuse I_0 et ressort avec une intensité $I_t < I_0$. L'appareil calcule alors l'**absorbance** :

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I_t}$$



Spectre UV-visible



Le spectre UV-visible d'une espèce correspond à l'absorbance portée en fonction de longueur d'onde λ d'excitation dans le domaine UV-visible

Loi de Beer Lambert

A une longueur d'onde λ donnée, si la solution est homogène et n'est pas trop concentrée (généralement $C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), l'absorbance de la solution dépend de la concentration C_i des espèces qui absorbent dans la solution, selon la loi dite de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \sum_i \epsilon_{\lambda_i} \ell C_i$$

En présence d'une seule espèce absorbante, la loi de Beer-Lambert devient : $A(\lambda) = \epsilon_{\lambda} \ell C$

La longueur de la cuve ℓ étant exprimée en **cm** et la concentration C_i en **mol.L⁻¹**, ϵ_i est appelé coefficient d'extinction molaire, il est exprimé en **L.mol⁻¹.cm⁻¹**. Le coefficient d'extinction molaire est caractéristique de la substance étudiée et dépend de la longueur d'onde considérée.

Mesures expérimentales : réglages préliminaires

- **Choix de la longueur d'onde** : les mesures sont généralement effectuées **au maximum d'absorption**, c'est à dire proche de λ_{max} car l'incertitude sur l'absorbance liée à l'incertitude sur la longueur d'onde, y est minimale, l'absorbance variant peu dans ce domaine.
- **Faire le blanc** : remplir la cuve aux deux tiers avec le solvant en veillant à ce que les parois soient bien propres (ne pas mettre les doigts sur les parois lisses de la cuve), la placer dans un spectrophotomètre et régler la transmittance sur 1,00 ou l'absorbance sur 0,00. Une fois qu'on a fait le blanc, on peut mesurer l'absorbance de la substance étudiée.

Remarque : comme le verre absorbe les rayonnements émis dans l'UV, pour l'étude des composés absorbant dans ce domaine, il est nécessaire d'utiliser des cuves en quartz qui sont transparentes à ces longueurs d'onde.

Application au dosage par étalonnage

La loi de Beer-Lambert est mise à profit dans les dosages par étalonnage d'espèces dissoutes et absorbant dans le domaine UV-visible.

- Une droite d'étalonnage $A = f(C)$ est tracée en mesurant l'absorbance de solutions contenant l'espèce ciblée à une concentration connue (généralement préparées à partir d'une solution « mère »)
- On mesure l'absorbance A_i de la substance à doser.
- La concentration inconnue C_i est obtenue en s'appuyant sur la droite d'étalonnage ou en utilisant le coefficient directeur de la droite modélisée **si les points expérimentaux de la droite d'étalonnage peuvent bien être décrits par la loi de Beer-Lambert**

